

Том 120, Выпуск 3–4

ISSN 0370-274X
Август 2024



*Письма
в*

ЖУРНАЛ

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ
и

ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ

ФИЗИКИ



НАУКА
— 1727 —

2024 г. Том 120 вып. 3, стр. 167–228

2024 г. Том 120 вып. 4, стр. 229–314

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

П И С Ь М А
В
ЖУРНАЛ
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ
И ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ

том 120

Выпуск 3

10 августа 2024

*Журнал издается под руководством
Отделения физических наук РАН*

Главный редактор В. М. Пудалов

Заместители главного редактора
Г. Е. Воловик, В. П. Пастухов

Зав. редакцией *И. В. Подыниглазова*

Адрес редакции 119334 Москва, ул. Косыгина 2

тел./факс (499)-137-75-89

e-mail letters@kapitza.ras.ru

Web-страница <http://www.jetpletters.ru>

© Российская академия наук, 2024

© Редакция журнала “Письма в ЖЭТФ” (составитель), 2024

Jet quenching for hadron-tagged jets in pA collisions

B. G. Zakharov¹⁾

L. D. Landau Institute for Theoretical Physics, 117334 Moscow, Russia

Submitted 29 June 2024

Resubmitted 29 June 2024

Accepted 1 July 2024

We calculate the medium modification factor I_{pA} for 5.02 TeV $p + \text{Pb}$ collisions. We use the Monte-Carlo Glauber model to determine the parameters of the quark-gluon plasma fireball in pA jet events. Our calculations show that the jet quenching effect for I_{pA} turns out to be rather small. We have found that the theoretical I_{pA} as a function of the underlying event charged multiplicity density, within errors, agrees with data from ALICE [18] for 5.02 TeV $p + \text{Pb}$ collisions. However, the experimental errors are too large to draw a firm conclusion on the possible presence of jet quenching.

DOI: 10.31857/S0370274X24080014, EDN: XFHYGF

The observation of the quark-gluon plasma (QGP) formation in AA collisions has sparked new interest in the idea of the QGP formation for small systems [1]. The analysis of [2] in the scenario of the strongly coupled QGP shows that even the smallest droplet of the QCD matter produced in pp/pA collisions can be described within hydrodynamics. In [3] it was argued that for pp/pA collisions the lower bound for applicability of hydrodynamical description is $dN_{ch}/d\eta \sim 3$. This is close to the estimate of [4].

Experimentally, the formation of a mini QGP in pp/pA collisions is supported by the observation of the ridge effect [5–8] in pp/pA collisions at the LHC energies and by the steep growth of the midrapidity strange particle production at charged multiplicity $dN_{ch}/d\eta \gtrsim 5$ [9]. The earlier analysis [10] of $\langle p_T \rangle$ as a function of multiplicity, employing van Hove's arguments [11], also supports the onset of QGP regime at such charged multiplicity density. There were suggested alternative non-hydrodynamical explanations of the ridge effect in pp/pA collisions [12–14] due to the initial state parton effects. However, these models do not explain the anomalous variation with the charged multiplicity density of the midrapidity strange particle production and of $\langle p_T \rangle$.

The QGP formation in pp/pA collisions should lead to jet modification due to parton energy loss in the QGP fireball. It is important that the typical charged multiplicity of soft (underlying event (UE)) hadrons in jet events is bigger than the ordinary minimum bias multiplicity by a factor of ~ 2 – 2.5 [15]. For the LHC energies the typical midrapidity UE charged multiplicity $dN_{ch}^{ue}/d\eta \sim 10$ – 15 in pp jet events. One of the possible experimental methods to probe jet quenching in the

small size QGP produced in pp/pA collisions is investigation of the UE multiplicity dependence of the jet fragmentation functions (FFs) for photon/hadron tagged jets [16] described by the modification factors $I_{pp/pA}$. Formally, $I_{pp,pA}$ can be defined as the ratio of the per-trigger particle (h^t) yield of the associated hadron (h^a) production, $Y_{pp,pA}$, to the yield for pp collisions calculated without the medium effects, Y_{pp}^0 . However, Y_{pp}^0 is unobservable quantity. For this reason, it is convenient to characterize the medium effects in pc collisions in terms of the UE multiplicity dependence of the ratio of the experimental yields Y_{pc} and the average yield for pp collisions $\langle Y_{pp} \rangle$

$$\frac{Y_{pc}(\{p_T\}, \{y\})}{\langle Y_{pp}(\{p_T\}, \{y\}) \rangle}, \quad (1)$$

where $\{p_T\} = (p_T^a, p_T^t)$ and $\{y\} = (y^a, y^t)$ are the sets of the transverse momenta and rapidities of the trigger particle and the associated hadron, and $\langle \dots \rangle$ means averaging over the UE multiplicity. In terms of the modification factors I_{pc} (defined via the unobservable yield Y_{pp}^0) the ratio (1) should be equal to the ratio $I_{pc}/\langle I_{pp} \rangle$. Recently, the ALICE collaboration [17, 18] measured the UE multiplicity dependence of the ratio (1) for the hadron tagged jets in pp and $p + \text{Pb}$ collisions at $\sqrt{s} = 5.02$ TeV. The ALICE [18] measurement has been performed for the hadron momenta $8 < p_T^t < 15$ GeV, $4 < p_T^a < 6$ GeV, and the UE activity has been characterized by the charged multiplicity N_{ch}^T in the transverse kinematical region $\pi/3 \leq |\phi| \leq 2\pi/3$, $|\eta| < 0.8$, and $p_T > 0.5$ GeV. As compared to the UE charged multiplicity density $dN_{ch}^{ue}/d\eta$, defined in the whole ϕ and p_T regions for the pseudorapidity window $|\eta| < 0.5$, N_{ch}^T of [17, 18] is smaller by a factor of ≈ 4.4 . For pp collisions, in [19] it was found that I_{pp} decreases by

¹⁾e-mail: bgz@itp.ac.ru

about 7–10% with increase of the UE activity in the range $5 \lesssim dN_{ch}/d\eta \lesssim 20$ for the jet quenching calculated within the light-cone path integral formalism [20–23] for the induced gluon emission. The results of [17] for $I_{pp}/\langle I_{pp} \rangle$ agree qualitatively with calculations of [19]. It would be interesting to perform calculation of I_{pA} and comparison with data from [18] as well. The data of [18] for Y_{pA} also show a tendency of some decrease of Y_{pA} with increasing the UE charged multiplicity. But the effect seems to be somewhat smaller, at least visually, than that observed for pp collisions. However, one should bear in mind that in the case of pA collisions the observed UE charged multiplicity density may contain a considerable fraction of hadrons that come from interaction of the projectile with peripheral nucleons without the formation of the collective QCD matter. Because interaction with the peripheral nucleons may produce low density/entropy parton system, for which the energy/entropy density is not large enough to form the QGP. Thus, one can expect that the fireball of the QCD matter in pA collisions should have the core-corona structure (discussed previously for AA collisions [24]). The effect of hadrons from the corona region on jet quenching should be small since these hadrons should be in the free streaming regime. For this reason, for the jet quenching calculation of the variation of I_{pA} with the observed UE charged multiplicity $dN_{ch}^{ue}/d\eta$ one needs a formalism for accounting for the difference between the observed $dN_{ch}^{ue}/d\eta$ and the charged multiplicity related to formation of the QGP fireball. In the present paper we perform such jet quenching calculations of I_{pA} for conditions of the ALICE experiment [17] using the Monte-Carlo (MC) Glauber model of [25] for calculation of the QGP fireball parameters as a function of the total UE charged multiplicity density. The parameters of the QGP fireball depends on the free parameters of the MC Glauber model. However, our results demonstrate that predictions for I_{pA} turn out to be quite stable to the theoretical uncertainties of the MC Glauber scheme. The medium-modified FFs have been evaluated within the light-cone path integral approach to induced gluon emission [20–23]. We used parametrization of the running QCD coupling $\alpha_s(Q, T)$ which has a plateau around $Q \sim \kappa T$ (motivated by the lattice simulations [26]). The value of κ is fitted to the LHC data on the nuclear modification factor R_{AA} in 2.76 and 5.02 TeV Pb + Pb, and 5.44 TeV Xe + Xe collisions. Our calculations show that the jet quenching effect for I_{pA} turns out to be rather small: the ratio $I_{pA}/\langle I_{pp} \rangle$ falls from ~ 1.03 at $dN_{ch}^{ue}/d\eta \sim 10$ to ~ 0.95 at $dN_{ch}^{ue}/d\eta \sim 60$. This, within errors, agrees with data from ALICE [18] for 5.02 TeV $p + Pb$ collisions. However, the experimental errors are too large to draw a firm conclusion on the possible presence of jet quenching.

Funding. This work is supported by Russian Science Foundation grant # 20-12-00200 in association with Steklov Mathematical Institute.

Conflict of interest. The author of this work declares that he has no conflicts of interest.

1. E. V. Shuryak, Phys. Lett. B **78**, 150 (1978).
2. P. M. Chesler, JHEP **03**, 146 (2016); arXiv:1601.01583.
3. M. Spalinski, Phys. Rev. D **94**, 085002 (2016); arXiv:1607.06381.
4. P. Romatschke, Eur. Phys. J. C **77**, 21 (2017); arXiv:1609.02820.
5. G. Aad et al. (ATLAS Collaboration), Phys. Rev. Lett. **110**, 182302 (2013); arXiv:1212.5198.
6. B. Abelev et al. (ALICE Collaboration), Phys. Lett. B **719**, 29 (2013); arXiv:1212.2001.
7. V. Khachatryan et al. (CMS Collaboration), JHEP **1009**, 091 (2010); arXiv:1009.4122.
8. G. Aad et al. (ATLAS Collaboration), Phys. Rev. Lett. **116**, 172301 (2016); arXiv:1509.04776.
9. J. Adam et al. (ALICE Collaboration), Nature Phys. **13**, 535 (2017); arXiv:1606.07424.
10. R. Campanini, G. Ferri, and G. Ferri, Phys. Lett. B **703**, 237 (2011); arXiv:1106.2008.
11. L. van Hove, Phys. Lett. B **118**, 138 (1982).
12. A. Kovner and M. Lublinsky, Int. J. Mod. Phys. E **22**, 1330001 (2013); arXiv:1211.1928.
13. A. Dumitru, L. McLerran, and V. Skokov, Phys. Lett. B **743**, 134 (2015); arXiv:1410.4844.
14. K. Dusling and R. Venugopalan, Phys. Rev. D **87**, 094034 (2013); arXiv:1302.7018.
15. R. Field, Acta Phys. Polon. B **42**, 2631 (2011); arXiv:1110.5530.
16. B. G. Zakharov, Phys. Rev. Lett. **112**, 032301 (2014); arXiv:1307.3674.
17. S. Tripathy (for ALICE Collaboration), in *24th DAE-BRNS High Energy Physics Symposium, 14–18 December 2020, Jatni, India*; arXiv:2103.07218.
18. S. Acharya et al. (ALICE Collaboration), Phys. Lett. B **843**, 137649 (2023); arXiv:2204.10157.
19. B. G. Zakharov, JETP Lett. **116**, 347 (2022); arXiv:2208.10339.
20. B. G. Zakharov, JETP Lett. **63**, 952 (1996); hep-ph/9607440.
21. B. G. Zakharov, Nucl. Phys. B Proc. Suppl. **146**, 151 (2005); hep-ph/0412117.
22. B. G. Zakharov, JETP Lett. **80**, 617 (2004); hep-ph/0410321.
23. B. G. Zakharov, JETP Lett. **88**, 781 (2008); arXiv:0811.0445.
24. K. Werner, Phys. Rev. Lett. **98**, 152301 (2007); arXiv:0704.1270.
25. B. G. Zakharov, JETP **124**, 860 (2017); arXiv:1611.05825.
26. A. Bazavov et al., Phys. Rev. D **98**, 054511 (2018); arXiv:1804.10600.

Тройки связанных пространственных солитонов в тонкой левоориентированной пленке на правоориентированной подложке с эффектом Керра

А. С. Буллер¹⁾, Р. В. Литвинов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 634050 Томск, Россия

Поступила в редакцию 14 мая 2024 г.

После переработки 26 июня 2024 г.

Принята к публикации 1 июля 2024 г.

Рассмотрено распространение связанных световых пучков, образованных быстрыми ТЕ-модами планарного волновода на основе тонкой левоориентированной пленки на керровской подложке на частоте вблизи ноля групповой скорости. Определены условия распространения трех связанных пространственных солитонов, сформированных модами с положительными и отрицательными групповыми скоростями. Показана возможность согласованного распространения двух светлых (темных) и одного темного (светлого) солитона.

DOI: 10.31857/S0370274X24080025, EDN: XNYFRU

В оптических планарных волноводах с левоориентированной пленкой на одной частоте возможно распространение направляемых мод не только с положительной групповой скоростью ($v_g > 0$), сонаправленной с фазовой, но и направляемых мод с отрицательной групповой скоростью ($v_g < 0$), направленной противоположно фазовой [1–7]. В работе [8] показано, что направляемые моды с $v_g > 0$ за счет эффекта Керра в подложке могут формировать одиночный светлый или темный пространственный оптический солитон при положительном или отрицательном знаке нелинейного оптического коэффициента n_{2s} соответственно, что совпадает с условиями формирования пространственных оптических солитонов в обычных правоориентированных средах [9–17]. Направляемые моды с $v_g < 0$ также могут формировать в таком волноводе одиночный светлый или темный пространственный оптический солитон, но, наоборот, при отрицательном или положительном знаке нелинейного оптического коэффициента n_{2s} соответственно, что невозможно в обычных правоориентированных средах. В работе [18] показано, что одиночный пространственный солитон с $v_g > 0$, как светлый при $n_{2s} > 0$, так и темный при $n_{2s} < 0$, наводит в подложке полосковый волновод утопленного типа с показателем преломления, достигающим максимума в центре. В свою очередь одиночный пространственный солитон с $v_g < 0$, как темный при $n_{2s} > 0$, так и светлый $n_{2s} < 0$, наводит в подложке

аналогичный волновод, но с показателем преломления, достигающим, наоборот, минимума в центре.

Распространение двух и четырех связанных внутримодовых пространственных солитонов в левоориентированной пленке на правоориентированной подложке с эффектом Керра рассмотрено в работах [8, 19]. Здесь показано, что встречное распространение пары некогерентно связанных светлых солитонов, как и пары некогерентно связанных темных солитонов, возможно, если они образованы модами только с положительной или только с отрицательной групповой скоростью. Распространение некогерентно связанной светло-темной солитонной пары становится возможным, если один из солитонных пучков образован модами с положительной групповой скоростью, а другой – модами с отрицательной групповой скоростью. Две пары встречных внутримодовых солитонных пучков, когерентно связанных между собой, могут быть сформированы, только если одна из этих пар образована модами с положительной групповой скоростью, а другая пара образована модами с отрицательной групповой скоростью. При этом фазовые соотношения между связанными солитонами определяются знаком коэффициента n_{2s} .

Анализ модуляционной неустойчивости трех связанных мод планарного волновода на основе левоориентированной пленки и правоориентированных покровной среды и керровской подложки, выполненный в работе [20], показывает возможность формирования в нем трех связанных пространственных солитонов. В данной работе рассмотрено распростра-

¹⁾e-mail: albertbullaer@yandex.ru

нение в таком волноводе различных вариантов связанных солитонных троек.

Дисперсионные зависимости постоянных распространения быстрых направляемых мод рассматриваемого волновода (см. рис. 1), не являются монотонными, обладая точкой нуля групповой скорости [1–7, 21]. На одной частоте вблизи этой точки вдоль одного направления могут одновременно распространяться вперед и назад две пары пучков, образованных модами с $v_g > 0$ и $v_g < 0$. Следуя работам [8, 18, 19], рассмотрим световые пучки, сформированные быстрыми ТЕ-модами, y -компоненту вектора электрической напряженности которых можно представить в виде:

$$E_y = \sqrt{I_{\text{in}}} [\Psi_+(x) C_+^f(y, z) \exp(-i\beta_+ z) + \Psi_+(x) C_+^b(y, z) \exp(i\beta_+ z) + \Psi_-(x) C_-^f(y, z) \exp(-i\beta_- z) + \Psi_-(x) C_-^b(y, z) \exp(i\beta_- z)] \exp(i\omega t) + \text{cc}, \quad (1)$$

где I_{in} – максимальная интенсивность светового поля в волноводе; $\Psi_+(x)$ и $\Psi_-(x)$ – безразмерные функции, описывающие пространственное распределение поля моды в направлении нормали к пленке для мод с положительной “+” и отрицательной “–” групповой скоростью; β_+ и β_- – постоянные распространения мод; $C_{\pm}^{f,b}(y, z)$ – безразмерные функции, описывающие пространственное распределение огибающей поля световых пучков в плоскости пленки; верхние индексы “f” и “b” указывают на распространяющиеся вперед и назад моды соответственно.

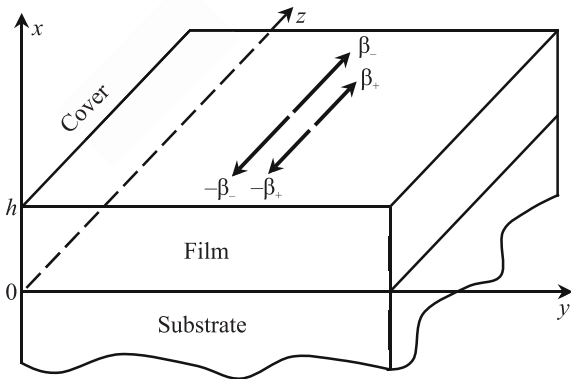


Рис. 1. Планарный волновод на основе левоориентированной пленки и правоориентированной подложки с эффектом Керра: покровная среда ($x > h$) – $\varepsilon_c \geq 1$, $\mu_c = 1$; пленка ($0 \leq x \leq h$) – $\varepsilon_f < 0$, $\mu_f < 0$; подложка ($x < 0$) – $\varepsilon_s = \varepsilon_{0s} + n_{2s}|E_y|^2$, $\varepsilon_{0s} \geq 1$, $\mu_s = 1$, $n_{2s} \neq 0$

Нелинейные уравнения Шредингера (НУШ) для огибающих внутримодовых пучков вблизи частоты

ноля групповой скорости могут быть получены в форме [20, 22]:

$$-i \frac{\partial C_+^f}{\partial \zeta} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 C_+^f}{\partial \eta^2} + \text{sign}(n_{2s}) \{ [C_+^f]^2 + 2|C_+^b|^2 + 2g(|C_-^f|^2 + |C_-^b|^2) \} C_+^f + 2g(C_+^b)^* C_-^f C_-^b = 0, \quad (2)$$

$$i \frac{\partial C_+^b}{\partial \zeta} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 C_+^b}{\partial \eta^2} + \text{sign}(n_{2s}) \{ [2|C_+^f|^2 + |C_+^b|^2 + 2g(|C_-^f|^2 + |C_-^b|^2) \} C_+^b + 2g(C_+^f)^* C_-^f C_-^b = 0, \quad (3)$$

$$-i \frac{\partial C_-^f}{\partial \zeta} + \frac{\delta}{2} \frac{\partial^2 C_-^f}{\partial \eta^2} - \text{sign}(n_{2s}) \{ [2g(|C_+^f|^2 + |C_+^b|^2) + g_1(|C_-^f|^2 + 2|C_-^b|^2)] C_-^f + 2gC_+^f C_+^b (C_-^b)^* \} = 0, \quad (4)$$

$$i \frac{\partial C_-^b}{\partial \zeta} + \frac{\delta}{2} \frac{\partial^2 C_-^b}{\partial \eta^2} - \text{sign}(n_{2s}) \{ [2g(|C_+^f|^2 + |C_+^b|^2) + g_1(2|C_-^f|^2 + |C_-^b|^2)] C_-^b + 2gC_+^f C_+^b (C_-^f)^* \} = 0, \quad (5)$$

где $\zeta = |\gamma|z/2$, $\eta = (\beta_+|\gamma|/2)^{1/2}y$ – нормированные продольные и поперечные координаты; γ – постоянная нелинейной связи; $\text{sign}(n_{2s})$ – знак нелинейного оптического коэффициента подложки n_{2s} ; $\delta = \beta_+/\beta_-$; коэффициенты 1, g и g_1 , стоящие перед нелинейными членами, описывают относительные вклады различных типов самомодуляции и кросс-модуляции мод с положительной и отрицательной групповой скоростью [20–22].

В силу не принципиальности выбора положительного направления оси ζ можно выделить только два различных случая распространения трех связанных пучков. Первый (второй) случай соответствует распространению двух пучков мод с положительной (отрицательной) скоростью v_g и одного пучка моды с отрицательной (положительной) скоростью v_g .

НУШ (2)–(5) при условии $C_-^b = 0$ описывают первый случай распространения связанной тройки пучков, в том числе и связанную тройку пространственных солитонов с огибающими вида $C = \Upsilon(\eta) \exp(ib\zeta)$, используемого авторами работ [8–12, 18–19, 23–25]. Для этого случая НУШ (2)–(4) редуцируются к виду:

$$\frac{1}{2} \frac{\partial^2 \Upsilon_+^f}{\partial \eta^2} + b_+^f \Upsilon_+^f + \text{sign}(n_{2s}) [(\Upsilon_+^f)^2 + 2(\Upsilon_+^b)^2 + 2g(\Upsilon_-^f)^2] \Upsilon_+^f = 0, \quad (6)$$

$$\frac{1}{2} \frac{\partial^2 \Upsilon_+^b}{\partial \eta^2} - b_+^b \Upsilon_+^b +$$

$$+ \text{sign}(n_{2s}) [2(\Upsilon_+^f)^2 + (\Upsilon_+^b)^2 + 2g(\Upsilon_-^f)^2] \Upsilon_+^b = 0, \quad (7)$$

$$\frac{1}{2} \delta \frac{\partial^2 \Upsilon_-^f}{\partial \eta^2} + b_-^f \Upsilon_-^f - \\ - \text{sign}(n_{2s}) [2g[(\Upsilon_+^f)^2 + (\Upsilon_+^b)^2] + g_1(\Upsilon_-^f)^2] \Upsilon_-^f = 0. \quad (8)$$

Прямой подстановкой в уравнения (6)–(8) различных вариантов тройных комбинаций, составленных из выражений $\Upsilon_{+,-}^{f,b} = A_{+,-}^{f,b} \text{sch}(a\eta)$ и $\Upsilon_{+,-}^{f,b} = A_{+,-}^{f,b} \text{th}(a\eta)$, соответствующих светлым и темным солитонам с нормированной шириной a , можно показать, что физически реализуемым вещественным значениям амплитудных коэффициентов $A_{+,-}^{f,b}$ отвечает только два варианта.

Первый вариант решений уравнений (6)–(8), отвечающих тройкам связанных солитонов, можно получить при $n_{2s} > 0$. Соответствующие этому варианту связанные солитоны можно представить в форме:

$$C_{+}^{f,b} = \sqrt{\frac{g_1 + 2\delta g}{8g^2 - 3g_1}} a \text{th}(a\eta) \times \\ \times \exp\left(\mp i 3a^2 \frac{g_1 + 2\delta g}{8g^2 - 3g_1} \zeta\right) \approx \\ \approx \sqrt{3/5} a \text{th}(a\eta) \exp(\mp i 9a^2 \zeta/5), \quad (9)$$

$$C_{-}^f = \sqrt{\frac{3\delta + 4g}{8g^2 - 3g_1}} a \text{sch}(a\eta) \times \\ \times \exp\left(ia^2 \frac{4\delta g^2 + 4gg_1 + 1.5\delta g_1}{8g^2 - 3g_1} \zeta\right) \approx \\ \approx \sqrt{7/5} a \text{sch}(a\eta) \exp(i 19a^2 \zeta/10), \quad (10)$$

где (далее также) приближенные соотношения отвечают приближительному равенству $g_1 \approx g \approx \delta \approx 1$ ($g_1 < g < \delta < 1$), справедливому вблизи нуля групповой скорости моды [18–22]. Второй вариант таких решений уравнений (6)–(8) можно получить при $n_{2s} < 0$. Соответствующие этому варианту связанные солитоны можно представить в форме:

$$C_{+}^{f,b} = \sqrt{\frac{g_1 + 2\delta g}{8g^2 - 3g_1}} a \text{sch}(a\eta) \times \\ \times \exp\left(\pm i a^2 \frac{4g^2 + 6\delta g + 1.5g_1}{8g^2 - 3g_1} \zeta\right) \approx \\ \approx \sqrt{3/5} a \text{sch}(a\eta) \exp(\pm i 23a^2 \zeta/10), \quad (11)$$

$$C_{-}^{f,b} = \sqrt{\frac{3\delta + 4g}{8g^2 - 3g_1}} a \text{th}(a\eta) \times$$

$$\times \exp\left(-i a^2 \frac{3\delta g_1 + 4gg_1}{8g^2 - 3g_1} \zeta\right) \approx \\ \approx \sqrt{7/5} a \text{th}(a\eta) \exp(-i 7a^2 \zeta/5), \quad (12)$$

НУШ (2)–(5) при условии $C_{+}^b = 0$ описывают второй случай распространения связанной тройки пучков, в том числе и связанную тройку пространственных солитонов с огибающими вида $C = \Upsilon(\eta) \exp(ib\zeta)$. Для этого второго случая НУШ (2)–(5) редуцируются к виду:

$$\frac{1}{2} \frac{\partial^2 \Upsilon_{+}^f}{\partial \eta^2} + b_{+}^f \Upsilon_{+}^f + \quad (13)$$

$$+ \text{sign}(n_{2s}) [(\Upsilon_{+}^f)^2 + 2g[(\Upsilon_{-}^f)^2 + (\Upsilon_{-}^b)^2]] \Upsilon_{+}^f = 0, \\ \frac{1}{2} \delta \frac{\partial^2 \Upsilon_{-}^f}{\partial \eta^2} + b_{-}^f \Upsilon_{-}^f - \quad (14)$$

$$- \text{sign}(n_{2s}) [2g(\Upsilon_{+}^f)^2 + g_1[(\Upsilon_{-}^f)^2 + 2(\Upsilon_{-}^b)^2]] \Upsilon_{-}^f = 0, \\ \frac{1}{2} \delta \frac{\partial^2 \Upsilon_{-}^b}{\partial \eta^2} - b_{-}^b \Upsilon_{-}^b - \quad (15)$$

$$- \text{sign}(n_{2s}) [2g(\Upsilon_{+}^f)^2 + g_1[2(\Upsilon_{-}^f)^2 + (\Upsilon_{-}^b)^2]] \Upsilon_{-}^b = 0.$$

Поступая так же, как и при анализе первого случая, описываемого уравнениями (6)–(8), можно показать, что физически реализуемым решениям уравнений (13)–(15) отвечают только два варианта.

Первый вариант решений уравнений (13)–(15), отвечающих тройкам связанных солитонов, можно получить при $n_{2s} < 0$. Соответствующие этому варианту связанные солитоны можно представить в форме:

$$C_{-}^{f,b} = \sqrt{\frac{\delta + 2g}{8g^2 - 3g_1}} a \text{th}(a\eta) \times \\ \times \exp\left(\mp i 3a^2 \frac{\delta g_1 + 2gg_1}{8g^2 - 3g_1} \zeta\right) \approx \\ \approx \sqrt{3/5} a \text{th}(a\eta) \exp(\mp i 9a^2 \zeta/5), \quad (16)$$

$$C_{+}^f = \sqrt{\frac{3g_1 + 4\delta g}{8g^2 - 3g_1}} a \text{th}(a\eta) \times \\ \times \exp\left(ia^2 \frac{4g^2 + 4\delta g + 1.5g_1}{8g^2 - 3g_1} \zeta\right) \approx \\ \approx \sqrt{7/5} a \text{sch}(a\eta) \exp(i 19a^2 \zeta/10). \quad (17)$$

Второй вариант таких решений уравнений (13)–(15) можно получить при $n_{2s} > 0$. Соответствующие этому варианту связанные солитоны можно представить в форме:

$$C_{-}^{f,b} = \sqrt{\frac{\delta + 2g}{8g^2 - 3g_1}} \operatorname{asch}(a\eta) \times \\ \times \exp\left(\pm ia \frac{4\delta g^2 + 6gg_1 + 1.5\delta g_1}{8g^2 - 3g_1} \zeta\right) \approx \\ \approx \sqrt{3/5} \operatorname{asch}(a\eta) \exp(\pm i23a^2\zeta/10), \quad (18)$$

$$C_{+}^f = \sqrt{\frac{3g_1 + 4\delta g}{8g^2 - 3g_1}} a \operatorname{th}(a\eta) \times \\ \times \exp\left(-ia^2 \frac{3g_1 + 4\delta g}{8g^2 - 3g_1} \zeta\right) \approx \\ \approx \sqrt{7/5} a \operatorname{th}(a\eta) \exp(-i7a^2\zeta/5). \quad (19)$$

Из формул (9)–(12) и (16)–(19) следует, что во всех вариантах связанных солитонных троек пара встречных солитонов с одинаковой групповой скоростью образована солитонами одного типа: пара темных солитонов в первых вариантах каждого случая и пара светлых во вторых вариантах. Поперечные огибающие и абсолютная величина фазового набег парных солитонов одинаковы в каждой тройке связанных пространственных солитонов. Непарный солитон с групповой скоростью, противоположной групповой скорости парных солитонов, наоборот, в первых вариантах каждого случая является светлым, а во вторых вариантах является темным.

Следует отметить, что при $n_{2s} > 0$ ($n_{2s} < 0$) связанные солитонные тройки образованы темными (светлыми) солитонами с положительной групповой скоростью и светлыми (темными) солитонами с отрицательной групповой скоростью, которые не могут распространяться в таком волноводе поодиночке [8].

Из формул (9)–(12) и (16)–(19) следует сильная зависимость абсолютных максимумов солитонов (для темных солитонов они определяются предельными значениями при $\eta \rightarrow \infty$) от коэффициентов g_1 , g и δ , которые при заметной отстройке $\Delta\omega$ от частоты ноля групповой скорости ω_0 , могут значительно отличаться друг от друга ($g_1 < g < \delta < 1$) [20–22]. Эта зависимость наглядно демонстрируется рис. 2. Здесь сплошными и пунктирными кривыми показаны различные солитонные огибающие (огибающие пары солитонов с групповой скоростью одного знака совпадают) с одинаковой единичной нормированной шириной $a = 1$, рассчитанные для большой

$\Delta\omega = 1.23 \cdot 10^{13}$ рад/с ($g_1 = 0.05$, $g = 0.12$, $\delta = 0.61$) и малой $\Delta\omega = 1.01 \cdot 10^9$ рад/с ($g_1 = 0.97$, $g = 0.98$, $\delta = 0.99$) отстройке соответственно.

В расчетах использовались параметры, взятые из работ [20–22], для которых $\omega_0 = 1.75 \cdot 10^{15}$ рад/с. Рисунки 2а, б рассчитаны для положительной керровской нелинейности подложки $n_{2s} > 0$, а рис. 2с, д – для $n_{2s} < 0$. При этом рис. 2а и с отвечают двум вариантам первого возможного случая распространения связанной солитонной тройки (см. формулы (9), (10) и (11), (12) соответственно), а рис. 2б и д отвечают двум вариантам второго случая (см. формулы (18), (19) и (16), (17), соответственно). Численный анализ показал, что при монотонном увеличении отстройки $\Delta\omega$, трансформация огибающих темных и светлых солитонов, показанных пунктирными кривыми, в соответствующие огибающие, показанные сплошными кривыми, также является монотонной.

Отметим следующие особенности, влияющие на характер изменения солитонных огибающих при изменении отстройки $\Delta\omega$. Волноводные моды с положительной групповой скоростью, $v_g > 0$, приближаются к режиму отсечки при увеличении отстройки $\Delta\omega$, а моды с $v_g < 0$, наоборот, удаляются от него [7, 21]. Так как вблизи (вдали) отсечки удельная мощность, переносимая модами в нелинейной подложке, большая (маленькая), то с увеличением отстройки $\Delta\omega$ вклад самомодуляции фазы в эффективность взаимодействия пучков мод с $v_g > 0$ ($v_g < 0$) растет (падает). При увеличении отстройки $\Delta\omega$ уменьшается перекрытие полей волноводных мод с противоположными групповыми скоростями, и, как следствие, уменьшается вклад кросс-модуляции фазы таких мод в эффективность взаимодействия. При этом вклад кросс-модуляции фазы встречных мод с одинаковыми групповыми скоростями при изменении отстройки $\Delta\omega$ изменяется аналогично вкладу самомодуляции.

Из рисунка 2 следует, что связанные тройки внутримодовых пространственных солитонов в рассматриваемом планарном волноводе при больших отстройках $\Delta\omega$ имеют заметно большую мощность, чем при малых отстройках $\Delta\omega$ (сравни сплошные и пунктирные кривые на рис. 2). Это свидетельствует о том, что уменьшение вкладов кросс-модуляции фазы между пучками мод с противоположными скоростями v_g и самомодуляции фазы пучка мод с $v_g < 0$ при увеличении отстройки $\Delta\omega$ является доминирующим и приводит к росту требуемой мощности солитонных режимов распространения. Такое доминирование в обоих вариантах распространения связан-

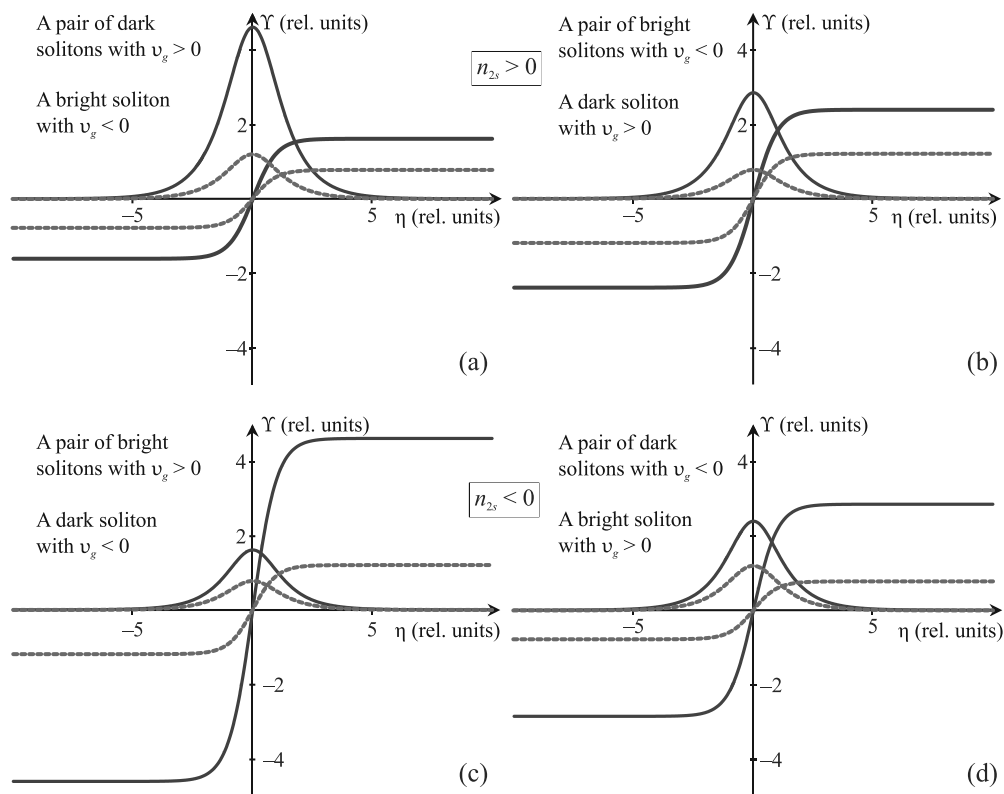


Рис. 2. (Цветной онлайн) Огибающие троек связанных солитонов при $\Delta\omega = 1.23 \cdot 10^{13}$ рад/с (сплошные кривые) и при $\Delta\omega = 1.01 \cdot 10^9$ рад/с (пунктирные кривые) для решений (9)–(10) – (a), (18)–(19) – (b), (11)–(12) – (c), (16)–(17) – (d)

ных солитонных троек, соответствующих первому случаю (см. рис. 2a и c), также приводит и к более существенному увеличению абсолютного максимума нечетного солитона с $v_g < 0$ при увеличении отстройки $\Delta\omega$ по сравнению с вариантами, соответствующими второму случаю (см. рис. 2b и d), где нечетный солитон сформирован модами с $v_g > 0$. При этом в первом случае увеличение абсолютных максимумов встречных парных солитонов с $v_g > 0$ меньше, чем увеличение абсолютных максимумов встречных парных солитонов с $v_g < 0$ во втором случае. Отметим, что при увеличении отстройки $\Delta\omega$ разница между максимумами солитонов с различным знаком групповой скорости в первом случае увеличивается значительно больше, чем во втором случае. При малой отстройке $\Delta\omega$ эта разница одинакова для всех вариантов.

Характерно, что переход от вариантов распространения связанных троек пространственных оптических солитонов в планарном волноводе с положительной керровской нелинейностью подложки $n_{2s} > 0$ (см. рис. 2a и b) к вариантам распространения связанных солитонных троек в планарном волноводе с $n_{2s} < 0$ (см. рис. 2c и d) сопровождается

инверсией светлых (темных) солитонов, сформированных волноводными модами с $v_g > 0$ или $v_g < 0$, в темные (светлые) солитоны. Подобная инверсия была также отмечена при анализе связанных двоек и четверок пространственных солитонов в аналогичном планарном волноводе [8, 19].

Потенциальная возможность экспериментального наблюдения рассмотренных выше троек связанных пространственных солитонов обусловлена современными нанотехнологиями, которые позволяют создавать реальные интегрально-оптические устройства различного назначения [26–32]. Однако получившие широкое распространение левоориентированные метаматериалы на основе металлодиэлектрических композитных структур могут обладать значительным поглощением света. В работах [33–39] представлены различные методы его компенсации, применение которых позволяет достигать предельно малых значений ($\propto 10^{-6}$) мнимой части показателя преломления метаматериала [26, 27, 40–42]. Соответствующее поглощение света на типичных для планарных волноводов длинах распространения $\propto 1$ см оказывается небольшим. В рассматриваемом волноводе с диэлектрической (непоглощающей) подложкой

потери энергии волноводной моды на частоте вблизи нуля групповой скорости, близкой к частоте отсечки [7, 21], должны быть еще меньше, так как в этом случае в левоориентированной пленке сосредоточено около половины всей переносимой мощности. При этом в волноводах со специально легированной стеклянной подложкой и высоким нелинейным оптическим коэффициентом порядка $n_{2s} \propto 10^{-19} \text{ м}^2/\text{Вт}$ [13, 15] постоянная нелинейной связи может при интенсивности света порядка $I_{\text{in}} \sim 10^{15} \text{ Вт/м}^2$ достигать нескольких десятков обратных сантиметров, $\propto 10 \text{ см}^{-1}$ [21, 22], что свидетельствует о возможности создания экспериментальных условий, при которых влияние поглощения света на его самовоздействие будет пренебрежимо мало.

Следует отметить, что интенсивность темных солитонов, входящих в рассмотренные связанные солитонные тройки, на периферии ($|\eta| \gg a$) приближается к интенсивности волноводных мод, соответствующих плосковолновым решениям либо двух связанных НУШ (см. (9) и (16)), либо одного НУШ (см. (12) и (19)). Такие моды могут обладать модуляционной неустойчивостью [9–12, 20, 22, 43], которая развивается на длинах порядка нескольких сантиметров и приводит к мелкомасштабной самофокусировке. Возмущения на периферии темного солитона связаны с возмущениями его центральной области, которые в нелинейных средах, описываемых неинтегрируемыми НУШ могут носить различный характер и, в конечном итоге, приводят к коллапсированию исходного солитонного состояния [11, 44–48]. Распространение фундаментальных солитонов в средах с эффектом Керра описываются НУШ, полностью интегрируемыми методом обратной задачи рассеяния [11, 49–51]. Такие уравнения обладают устойчивыми солитонными решениями [44, 52–56].

Таким образом, в планарном волноводе на основе левоориентированной пленки и правоориентированных покровной среды и керровской подложки вдоль одного направления могут распространяться тройки связанных пространственных оптических солитонов, сформированных на одной частоте быстрыми ТЕ-модами с одинаковым модовым индексом и различным знаком групповой скорости v_g . Существует четыре качественно различных варианта такого распространения. При положительном (отрицательном) нелинейном оптическом коэффициенте подложки n_{2s} возможно формирование пары встречных темных солитонов с $v_g > 0$ ($v_g < 0$) и светлого солитона с $v_g < 0$ ($v_g > 0$), либо пары встречных светлых солитонов с $v_g < 0$ ($v_g > 0$) и темного солитона с $v_g > 0$ ($v_g < 0$). При увеличении отстройки частоты распро-

странения солитонов от частоты ноля групповой скорости абсолютные максимумы солитонов одинаковой ширины увеличиваются, приводя к росту требуемой мощности солитонных режимов распространения.

Финансирование работы. Данная работа финансировалась за счет средств бюджета института (Национальный исследовательский Томский политехнический университет). Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.

Конфликт интересов. Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

1. A. V. Novitsky and L. M. Barkovsky, J. Opt. A: Pure Appl. Opt. **7**, S51 (2005).
2. L. F. Shen and Z. H. Wang, J. Opt. Soc. Am. A **26**, 754 (2009).
3. A. C. Peacock and N. G. R. Broderick, Opt. Express **11**, 2502(2003).
4. А. В. Новицкий, Л. М. Барковский, Оптический журнал **73**, 8 (2006).
5. Z. H. Wang, Z. Y. Xiao, and S. P. Li, Opt. Commun. **281**, 607(2008).
6. S. A. Taya, H. M. Kullab, and I. M. Qadoura, J. Opt. Soc. Am. B **30**, 2008 (2013).
7. D. A. Konkin, R. V. Litvinov, E. S. Parfenova, R. A. A. Rakhim, and O. V. Stukach, Quantum Electronics **46**, 1040 (2016).
8. Ю. В. Зеленецкая, Р. В. Литвинов, Н. Р. Мелихова, А. С. Спиридонова, Квантовая электроника **52**, 749 (2022).
9. N. N. Rosanov, Progress in Optics **35**, 1 (1996).
10. N. N. Akhmediev and A. Ankiewicz, *Nonlinear pulses and beams*, Springer, N.Y. (1997).
11. Yu. S. Kivshar and G. P. Agrawal, *Optical Solitons. From Fibers to Photonic Crystals*, Academic Press, Rochester (2003).
12. Г. Агравал, *Нелинейная волоконная оптика*, Мир, М. (1996).
13. G. I. Stegeman and C. T. Seaton, J. Appl. Phys. **58**, R57 (1985).
14. A. Boardman and P. Egan, IEEE J. Quantum Electron. **22**, 319 (1986).
15. G. I. Stegeman, E. M. Wright, N. Finlayson, R. Zanoni, and C. T. Seaton, J. Light. Technol. **6**, 953 (1988).
16. M. Fontaine, J. Appl. Phys. **69**, 2826 (1991).
17. L. Friedrich, G. I. Stegeman, P. Millar, C. J. Hamilton, and J. S. Aitchison, Opt. Lett. **23**, 1438 (1998).
18. A. Buller, R. Litvinov, and N. Melikhova, J. Opt. Soc. Am. B **40**, 12 (2023).
19. R. Litvinov and N. Melikhova, JETP Lett. **116**, 18 (2022).

20. Ю.В. Зеленецкая, Е.В. Кузьминская, Р.В. Литвинов, Н.Р. Мелихова, *Квантовая электроника* **52**, 631 (2022).
21. A. S. Buller, S. V. Leonov, N. R. Litvinova, and R. V. Litvinov, *JETP* **130**(3), 387 (2020).
22. A. S. Buller, Y. V. Zelenetskaya, R. V. Litvinov, and N. R. Melikhova, *Quantum Electron.* **51**, 1030(2021).
23. B. Crosignani and P. D. Porto, *Opt. Lett.* **6**, 329 (1981).
24. M. Haelterman and A. P. Sheppard, *Phys. Rev. E* **49**, 3389 (1994).
25. M. Inc, A. I. Aliyua, A. Yusufa, and D. Baleanuc, *Optik* **157**, 484 (2018).
26. T. Dong, T. Dai, Y. Chen, Y. Liu, H. Liu, Y. Wang, A. Ma, H. Hu, L. Xu, L. Zhao, W. Chu, C. Peng, J. Wang, and Y. Li, *Optica* **11**, 799 (2024).
27. P. Cheben, J. H. Schmid, R. Halir, J. M. Luque-Gonzalez, J. G. Wangüemert-Pérez, D. Melati, and C. Alonso-Ramos, *Adv. Opt. Photonics* **15**, 1033 (2023).
28. Y. Meng, Y. Chen, L. Lu, Y. Ding, A. Cusano, J. A. Fan, Q. Hu, K. Wang, Z. Xie, Z. Liu, Y. Yang, Q. Liu, M. Gong, Q. Xiao, S. Sun, M. Zhang, X. Yuan, and X. Ni, *Light Sci. Appl.* **10**, 235 (2021).
29. H. Liu, K. Rong, Z. Li, and J. Chen, *Opt. Express* **28**, 23091 (2020).
30. T. Amemiya, T. Kanazawa, S. Yamasaki, and S. Arai, *Materials* **10**, 1037 (2017).
31. Z. Wang, F. Cheng, T. Winsor, and Y. Liu, *Nanotechnology* **27**, 412001 (2016).
32. T. Amemiya, A. Ishikawa, T. Kanazawa, J. Kang, N. Nishiyama, Y. Miyamoto, T. Tanaka, and S. Arai, *Sci Rep.* **5**, 8985 (2015).
33. O. Shramkova, *J. Opt. Soc. Am. B* **36**, 2038 (2019).
34. S. Droulias, T. Koschny, M. Kafesaki, and C. M. Soukoulis, *Nanomater. Nanotechnol.* **9**, 1 (2019).
35. R. S. Savelev, I. V. Shadrivov, P. A. Belov, N. N. Rosanov, S. V. Fedorov, A. A. Sukhorukov, and Yu. S. Kivshar, *Phys. Rev. B* **87**, 115139 (2013).
36. Н.Н. Розанов, С.В. Федоров, Р.С. Савельев, А.А. Сухоруков, Ю.С. Кившарь, *ЖЭТФ* **141**, 899 (2012).
37. A. Boltasseva and H. A. Atwater, *Science* **331**, 290 (2011).
38. A. Tsiatmas, A. R. Buckingham, V. A. Fedotov, S. Wang, Y. Chen, P. A. J. de Groot, and N. I. Zheludev, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 111106 (2010).
39. A. Fang, T. Koschny, and C. M. Soukoulis, *Phys. Rev. B* **82**, 121102 (2010).
40. M. Sadatgol, S. K. Özdemir, L. Yang, and D. Ö. Güney, *Phys. Rev. Lett.* **115**, 035502 (2015).
41. S. Wuestner, A. Pusch, K. L. Tsakmakidis, J. M. Hamm, and O. Hess, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 127401 (2010).
42. S. Xia, V. P. Drachev, A. V. Kildishev, X. Ni, U. K. Chettiar, H.-K. Yuan, and V. M. Shalae, *Nature* **466**, 735 (2010).
43. N. V. Vyssotina, N. N. Rosanov, and V. A. Smirnov, *J. Opt. Soc. Am. B* **7**, 1281 (1990).
44. В.Г. Маханьков, Ю.П. Рыбаков, В.И. Санюк, *УФН* **164**, 121 (1994).
45. Yu. S. Kivshar and W. Krolikowski, *Opt. Lett.* **20**, 1527 (1995).
46. Yu. S. Kivshar and V. V. Afanasjev, *Opt. Lett.* **21**, 1135 (1996).
47. D. E. Pelinovsky, V. V. Afanasjev, and Yu. S. Kivshar, *Phys. Rev. E* **53**, 1940 (1996).
48. D. E. Pelinovsky, Yu. S. Kivshar, and V. V. Afanasjev, *Phys. Rev. E* **54**, 2015 (1996).
49. В.Е. Захаров, А.Б. Шабат, *ЖЭТФ* **64**, 1627 (1973).
50. С.В. Манаков, *ЖЭТФ* **67**, 543 (1974).
51. M. J. Ablowitz and H. Segur, *Solitons and the Inverse Scattering Transform*, SIAM, Philadelphia (1981).
52. Н.Г. Вахитов, А.А. Колоколов, *Изв. вузов. Радиофизика* **16**, 1020 (1973).
53. A. A. Kolokolov, *Lettere al Nuovo Cimento* **8**, 197 (1973).
54. Yu. S. Kivshar and B. A. Malomed, *Rev. Mod. Phys.* **63**, 761 (1989).
55. A. V. Buryak, Yu. S. Kivshar, and D. F. Parker, *Phys. Lett. A* **215**, 57 (1996).
56. D. E. Pelinovsky and Yu. S. Kivshar, *Phys. Rev. E* **62**, 8668 (2000).

Покрывающая способность наночастиц сульфида серебра в сульфидных композитах

С. И. Садовников, И. И. Леонидов, А. А. Валеева, А. И. Гусев¹⁾

Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН, 620990 Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 30 мая 2024 г.

После переработки 1 июля 2024 г.

Принята к публикации 3 июля 2024 г.

Методом химического соосаждения синтезированы сульфидные композиты ZnS/Ag₂S с разным содержанием сульфида серебра. Размер наночастиц ZnS и Ag₂S в композитах ZnS/Ag₂S, содержащих менее 1.0 мол. % Ag₂S, составляет ~4 и не более 3 нм соответственно. Введение наночастиц сульфида серебра в композиты ZnS/Ag₂S приводит к осаждению Ag₂S на поверхность наночастиц ZnS. Легирование наночастиц ZnS всего лишь 1 мол. % наночастиц Ag₂S достаточно для образования покрывающей оболочки сульфида серебра на поверхности наночастиц ZnS.

DOI: 10.31857/S0370274X24080036, EDN: WDTYRH

Сульфиды серебра Ag₂S и цинка ZnS используют в люминофорах, солнечных элементах, светодиодах, катализаторах. Композиты и гетеронаноструктуры на основе нанокристаллических полупроводниковых сульфидов Ag₂S и ZnS позволяют регулировать ширину запрещенной зоны и рассматриваются как перспективные наноматериалы для твердотельных ультрафиолетовых лазеров, быстродействующих переключателей сопротивления, для применения в фотокатализе [1–3].

Низкотемпературная полупроводниковая фаза сульфида серебра – акантит α -Ag₂S с моноклинной (пр. гр. $P2_1/c$) структурой существует при температуре ниже 450 К. Ширина запрещенной зоны сульфида серебра со структурой акантита α -Ag₂S равна 0.9–1.1 эВ [4].

Низкотемпературная кубическая (пр. гр. $F\bar{4}3m$) модификация α -ZnS имеет кубическую структуру сфалерита ZnS (тип $B3$) и стабильна при температуре ниже 1290 К. В нормальных условиях крупнокристаллический (bulk) сульфид цинка является широкозонным полупроводником. Ширина запрещенной зоны E_g кубического α -ZnS составляет 3.50–3.76 эВ [5, 6].

Одним из методов получения композитных структур ZnS/Ag₂S с высоким (10 мол. % и более) содержанием сульфида серебра является соосаждение из водных коллоидных растворов [3, 7].

В настоящее время проблема синтеза композитных структур на основе наноструктурированных сульфидов Ag₂S и ZnS еще не решена полностью.

В частности, отсутствуют работы по синтезу композитных структур ZnS/Ag₂S с малым (менее 1 мол. %) содержанием Ag₂S. Систематические исследования низкоконтентированных композитов ZnS/Ag₂S, содержащих ~0.1–1.0 мол. % Ag₂S, отсутствуют. Имеются частные работы по синтезу кристаллов ZnS, допированных серебром [8], по получению нанокompозитов ZnS@Ag₂S в обратной микроэмульсии [9], по синтезу нанокompозитов ZnS/Ag₂S методом катионного обмена [10], наночастицы Ag₂S@ZnS типа ядро-оболочка получали в водных растворах с использованием микроволнового излучения [11].

В последнее время появились новые работы по получению и исследованию нанокompозитов ZnS/Ag₂S. *In situ* синтез нанодисперсной системы ZnS–Ag₂S с помощью катионного обмена, действующей как тепловой биомаркер, описан в работе [12]. Квантовые точки Ag₂S/ZnS типа ядро/оболочка с повышенным квантовым выходом синтезированы на границе раздела в капельном микрореакторе [13]. Сравнительный анализ синтеза и каталитической активности TiO₂ и композитов AgZnS [14] показал, что композит AgZnS (допированный серебром сульфид цинка) обладает повышенным выделением водорода из водных растворов. Повышение фотокаталитической активности композитов AgZnS, CuZnS, CoZnS, полученных катионным допированием ZnS добавками Ag, Cu и Co, в реакциях выделения водорода рассмотрено в работе [15].

Спектры комбинационного рассеяния света (рамановские спектры) нанокompозитов ZnS@Ag₂S и ZnS@Ag₂S/RGO (RGO – восстановленный оксид графена) с высокой каталитической активностью в ви-

¹⁾e-mail: gusev@ihim.uran.ru

димой области измерены в работе [16]. Химическое осаждение композитных наночастиц ZnS/Ag₂S и изучение их структуры и оптических свойств методом комбинационного рассеяния света (micro-Raman spectroscopy) описано в работе [17]. Zhang и соавторы [18] получили композитные электроды ZnS@Ag₂S на основе квантовых точек сульфидов серебра и цинка для фотоэлектрохимических датчиков.

Спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС) дает важную информацию о строении полупроводниковых наноструктур и является неразрушающим аналитическим методом идентификации различных соединений серебра и цинка, чьи колебательные частоты находятся в ближней инфракрасной области. Изучение комбинационного рассеяния света композитами ZnS/Ag₂S позволяет выявить особенности их строения и роль сульфида серебра в них.

Ранее осаждение сульфидов Ag₂S и ZnS с образованием гетероструктур ZnS/Ag₂S было промоделировано методом классической молекулярной динамики в работе [19], а в работе [20] было рассмотрено строение границы раздела в композитной структуре Ag₂/ZnS. В настоящей работе мы представляем экспериментальное исследование строения композитных структур ZnS/Ag₂S с помощью комплекса методов, включающих рентгеновскую дифракцию, электронную микроскопию и спектроскопию комбинационного рассеяния.

Гетеронаноструктуры ZnS/Ag₂S с содержанием 10 и более мол. % сульфида серебра получали двухстадийным соосаждением сульфидов Ag₂S и ZnS из водных коллоидных растворов в работах [3, 7]. В данной работе композиты ZnS/Ag₂S с низкой (от 0.1 до 4.0–10.0 мол. % Ag₂S) концентрацией сульфида серебра синтезировали модифицированным соосаждением Ag₂S и ZnS, экспериментально подбирая для синтеза сульфида серебра низкоконцентрированные составы реакционных смесей. Для этого на 100 мол. % сульфида цинка вводилось x мол. % сульфида серебра, поэтому конкретный состав синтезированных композитов представляли как ZnS/Ag₂S- (x) , где величина x – содержание Ag₂S в мол. % на 100 мол. % ZnS. Составы реакционных смесей и синтезированных композитных структур ZnS/Ag₂S- (x) приведены в табл. 1.

Осажденные сульфидные нанопорошки и композиты исследовали методом рентгеновской дифракции на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 в Cu $\alpha_{1,2}$ -излучении. Рентгеновские измерения проводили в интервале углов $2\theta = 20\text{--}95^\circ$ с шагом $\Delta(2\theta) = 0.02^\circ$ и временем сканирования 10 с в каждой точке. Определение параметров кристаллической ре-

шетки и окончательное уточнение структуры синтезированных сульфидных порошков проводили с помощью программного пакета X'Pert Plus [21]. Средний размер D частиц в синтезированных сульфидах и композитах ZnS/Ag₂S определяли рентгенодифракционным методом по уширению дифракционных отражений, используя зависимость приведенного $\beta^*(2\theta) = [\beta(2\theta) \cos \theta]/\lambda$ от вектора рассеяния $s = (2 \sin \theta)/\lambda$.

Микроструктуру синтезированных композитов ZnS/Ag₂S изучали с применением просвечивающего электронного микроскопа ThemisZ (Thermo Fisher, USA). Наличие в нем двух корректоров аберраций позволяет получать изображения микроструктуры наночастиц с разрешением по решетке до 0.07 нм как в прямом изображении, так и в режиме HAADF-STEM (high-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy), проводить EDX картирование практически с атомарной точностью и с определением позиций как тяжелых (Ag, Zn), так и легких (S) элементов. Микроструктуру композитов ZnS/Ag₂S изучали также методом сканирующей электронной микроскопии на микроскопе Carl Zeiss EVO40 в режиме обратно отраженных электронов, а элементный состав определяли с помощью приставки для энергодисперсионного рентгеновского анализа EDAX.

Спектры комбинационного рассеяния (КР) синтезированных сульфидов цинка и серебра и композитных структур ZnS/Ag₂S были зарегистрированы в интервале $50\text{--}3500\text{ см}^{-1}$ на рамановском микроскопе Renishaw inVia Reflex, оснащенный конфокальным микроскопом Leica DML2700 и охлаждаемым CCD (cooled charge-coupled device detector) детектором. В области рамановских сдвигов более 1900 см^{-1} интенсивность полос комбинационного рассеяния была на уровне фона, поэтому все представленные далее спектры КРС ограничены 1900 см^{-1} . Для съемки спектров КР использовали диодный лазер RL785 ближнего ИК диапазона с длиной волны 785 нм. Спектральное разрешение составляло 1 см^{-1} , мощность возбуждающего излучения на образце варьровалась от 0.5 до 1.0 мВт, время экспозиции составляло 100 с. Возможности КРС для изучения мелких кластеров серебра в различных композитах описаны в работах [22, 23].

Рентгенограммы синтезированных нанопорошков сульфида серебра Ag₂S, сульфида цинка ZnS и композитов ZnS/Ag₂S, осажденных из разных реакционных смесей (табл. 1), показаны на рис. 1.

Дифракционные отражения нанопорошка ZnS и композитных структур ZnS/Ag₂S- (x) с содержа-

Таблица 1. Состав реакционных смесей (ммоль · л⁻¹), состав *x* синтезированных композитных структур ZnS/Ag₂S-(*x*) и период решетки *a*_{B3} сульфида цинка в полученных композитах

#	Синтез Ag ₂ S			Синтез ZnS			Состав <i>x</i> (мол. % Ag ₂ S) композитных структур ZnS/Ag ₂ S-(<i>x</i>)	<i>a</i> _{ZnS} (B3 type) (нм)
	Ag(NO ₃) ₂	Na ₂ S	Na ₃ Cit	ZnSO ₄	Zn(NO ₃) ₂	Na ₂ S		
1	—	—	—	—	50	50	0 (ZnS)	0.53576
2	0.1	0.05	1.0	—	50	50	0.1	0.53576
3	0.9	0.45	0.36	50	—	50	0.9	0.53764
4	4.0	2.0	1.6	—	50	50	4.0	0.53981
5	10	5.0	1.0	—	50	50	10.0	0.53974
6	25	12.5	5.0	—	50	50	25.0	0.53664
7	0.1	0.05	1.0	—	—	—	100 (Ag ₂ S)	—

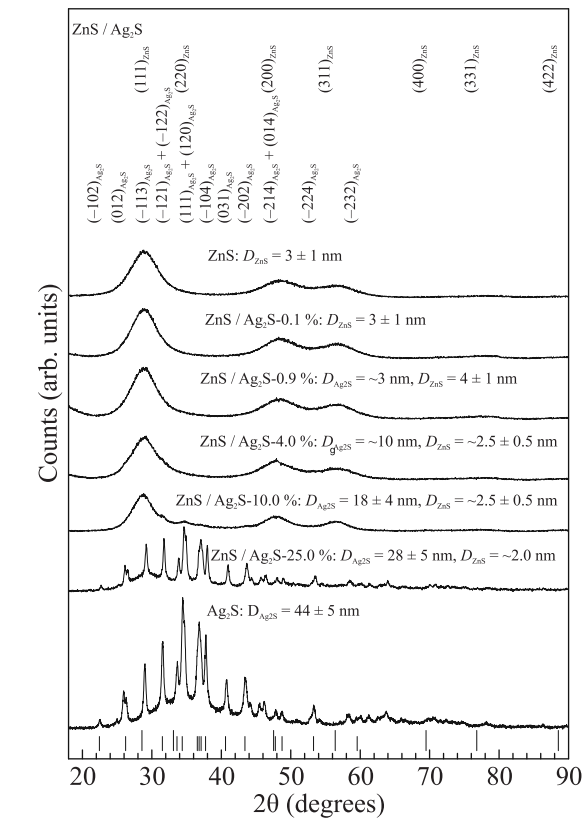


Рис. 1. Рентгенограммы синтезированных нанопорошков сульфида цинка ZnS, сульфида серебра Ag₂S и композитных структур ZnS/Ag₂S-(*x*), осажденных из разных реакционных смесей (табл. 1). Положения дифракционных отражений ZnS и Ag₂S отмечены длинными и короткими вертикальными штрихами соответственно

ем $x \leq 4.0$ мол. % сульфида серебра, значительно уширены вследствие малого размера частиц ZnS. Размер *D* наночастиц ZnS, определенный по уширению дифракционных отражений, составляет до ~4 нм (рис. 1). Проведенный количественный ана-

лиз и сравнение с данными [24] показали, что наблюдаемый набор дифракционных отражений соответствует однофазному сульфиду цинка с кубической (пр. гр. $F\bar{4}3m$) структурой типа сфалерита (тип B3). Период кристаллической решетки *a*_{ZnS} наночастиц ZnS равен 0.5358–0.5398 нм (табл. 1). Согласно результатам энерго-дисперсионного рентгеновского анализа содержание цинка Zn и серы S в синтезированных нанопорошках сульфида цинка и композитах со средним размером наночастиц ZnS 3–4 нм составляет 67.1 ± 0.3 и 32.7 ± 0.2 вес. % (или 50.2 ± 0.1 и 49.9 ± 0.1 ат. %), что соответствует стехиометрическому сульфиду ZnS.

Количественный анализ рентгенограмм синтезированных композитов ZnS/Ag₂S и сравнение с данными [24, 25] показали присутствие дифракционных отражений моноклинного Ag₂S и кубического ZnS (рис. 1). Размер наночастиц сульфида серебра в композитах ZnS/Ag₂S-(*x*) с $x \leq 4.0$ мол. % Ag₂S меньше 10 нм, а в композитах ZnS/Ag₂S-(*x*) с $x > 4.0$ мол. % Ag₂S составляет от 10 до 28 нм.

На рисунке 2 показаны HAADF изображение композитной структуры ZnS/Ag₂S, содержащей 10 мол. % Ag₂S, и EDX карты распределения основных элементов Zn, Ag и S, а также общий спектр EDX.

Как видно из рис. 2а, композитная частица размером ~500 нм является агрегатом множества мелких сульфидных наночастиц, размер которых по данным рентгеновской дифракции не превышает ~18 нм. По данным EDX частицы содержат Zn, Ag и S (рис. 2б, с и d). Содержание Zn, Ag и S в композите ZnS/Ag₂S-10.0 % составляет ~44.1, ~8.2 и ~47.2 ат. % соответственно (рис. 2е). Соотношение содержаний Zn и Ag составляет 1:0.18, что почти совпадает с заданным при синтезе соотношением 1:0.20.

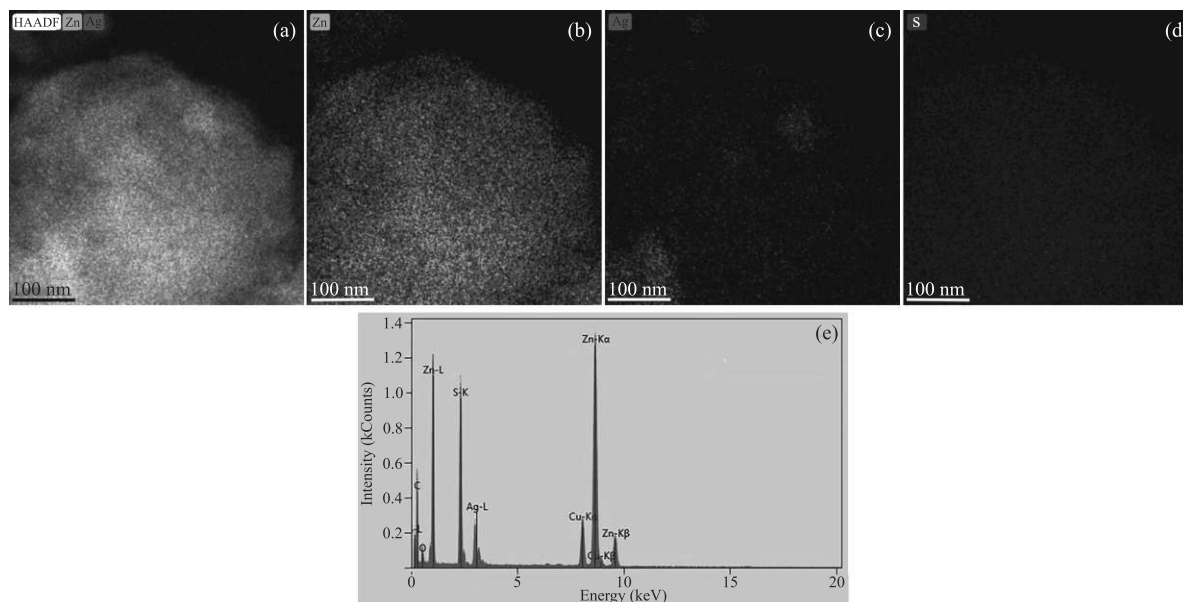


Рис. 2. (Цветной онлайн) HAADF изображение композита ZnS/Ag₂S-10.0 %. Верхний ряд, слева направо: (a) – HAADF-STEM изображение агломерированной наночастицы, EDX карты распределения (b) цинка Zn, (c) – серебра Ag и (d) – серы S. Нижний ряд: (e) – общий EDX спектр композита ZnS/Ag₂S-10.0 %

Спектры КРС сульфидов ZnS и Ag₂S и композитов ZnS/Ag₂S, полученные при 1 % мощности излучения с длиной волны 785 нм, показаны на рис. 3, а характерные полосы комбинационного рассеяния света наносульфидами ZnS и Ag₂S и нанокомпозитами ZnS/Ag₂S-(*x*) приведены в табл. 2.

В спектре КРС нанопорошка кубического сульфида цинка α -ZnS присутствуют три уширенные полосы в диапазонах 140–180, 254–270 и 345–355 см⁻¹ (рис. 3). Согласно [26–28] пик, наблюдаемый при 348–350 см⁻¹, соответствует продольной оптической фононной моде, а пик при 275–278 см⁻¹ соответствует поперечной оптической фононной моде. Эти пики обусловлены, в основном, колебаниями связей Zn–S. Широкая полоса в области ~254–270 см⁻¹ спектра КР относится к поперечной оптической фононной моде второго порядка. Действительно, пики при ~175–180 и ~265 см⁻¹ наблюдались в спектрах КРС наночастиц ZnS [29] и крупнокристаллического (bulk) кубического сульфида цинка ZnS [30].

Спектр КРС композита ZnS/Ag₂S-0.1 %, содержащего 0.1 мол. % Ag₂S (рис. 3), почти не отличим от спектра КРС нанопорошка ZnS. Добавление 0.1 мол. % Ag₂S к ZnS привело лишь к дополнительному уширению пиков, наблюдаемых для ZnS. Спектр КРС композита ZnS/Ag₂S-0.9 %, содержащего 0.9 мол. % Ag₂S, существенно отличается от спектра нанопорошка сульфида ZnS (см. рис. 3). В этом спектре практически отсутствуют

явно выраженные пики, лишь в диапазоне от 220 до 280 см⁻¹ возникает размытая и уширенная полоса, характерная для Ag₂S. Причина этого становится понятной при совместном рассмотрении результатов КРС, рентгеноструктурных и электронно-микроскопических данных. Размер частиц ZnS и Ag₂S в композите ZnS/Ag₂S-0.9 % равен ~4 и ~3 нм соответственно. Рамановские спектры снимаются с поверхности, поэтому при наличии отдельных частиц ZnS и Ag₂S в спектре наблюдались бы полосы ZnS и Ag₂S. Наблюдается же только формирование полосы, характерной для сульфида серебра. Это возможно, если мелкие наночастицы Ag₂S покрыли поверхность более крупных частиц ZnS, поэтому пики от сульфида цинка отсутствуют. Подтверждением служит сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) коллоидного раствора 3 с композитными частицами ZnS/Ag₂S-0.9 % (рис. 4): видно, что Ag₂S преимущественно находится на поверхности наночастиц ZnS. Однако наночастиц сульфида серебра в количестве 0.9–1.0 мол. % недостаточно, чтобы в спектре сформировался явный пик Ag₂S.

В спектре КРС сульфида серебра Ag₂S (см. рис. 3) присутствует серия полос в диапазоне 90–280 см⁻¹, обусловленных, в основном, связями Ag–S. Это согласуется с данными [31, 32], согласно которым спектр КР акантита α -Ag₂S характеризуется интенсивными полосами при ~93, ~122, ~188 и 225–253 см⁻¹. В измеренном спектре КРС нанопорош-

Таблица 2. Характерные полосы КРС для нанокристаллических сульфидов ZnS и Ag₂S и нанокompозитов ZnS/Ag₂S-(*x*)

#	Состав <i>x</i> (мол. % Ag ₂ S)	Характерные полосы КРС (см ⁻¹)
1	ZnS (<i>x</i> = 0)	140–180, 254–270, 345–355
2	ZnS/Ag ₂ S-0.1 %	250–275
3	ZnS/Ag ₂ S-0.9 %	размытая полоса в области 220–280
4	ZnS/Ag ₂ S-4.0 %	формирование в области 220–280 полосы, характерной для Ag ₂ S
5	Ag ₂ S (<i>x</i> = 100 %)	размытая уширенная полоса 210–280, образованная перекрытием пиков, характерных для крупнокристаллического Ag ₂ S

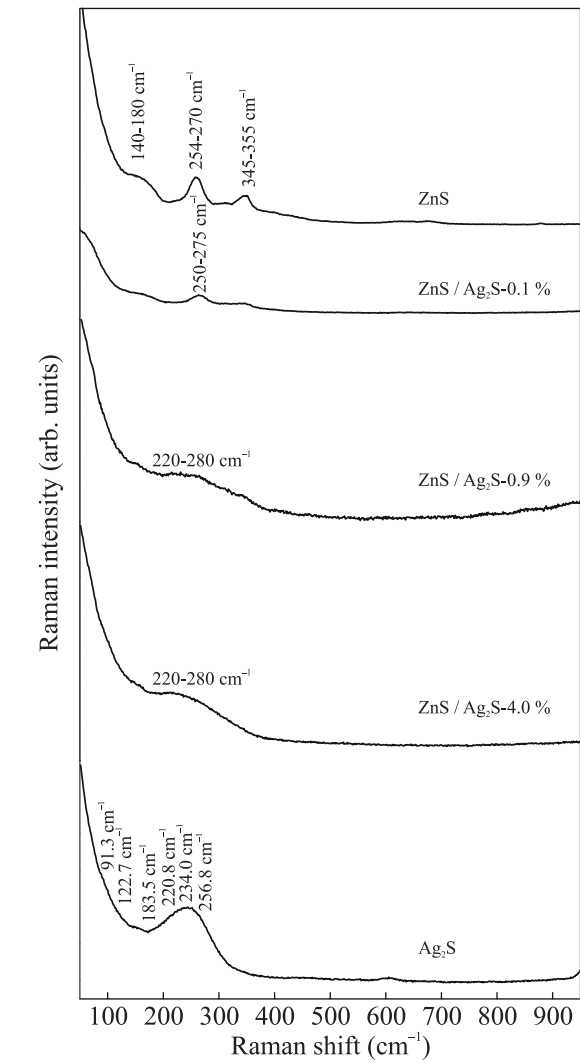


Рис. 3. Спектры комбинационного рассеяния сульфидов ZnS и Ag₂S и композитных структур ZnS/Ag₂S-(*x*) с разным содержанием *x* сульфида серебра Ag₂S

ка α-Ag₂S в низкочастотной области 210–280 см⁻¹ наблюдается размытый и уширенный пик, образованный перекрытием широких пиков, характерных для крупнокристаллического акантита Ag₂S. Наличие широкой полосы в области 210–260 см⁻¹, центрированной около 240 см⁻¹, согласуется также с данными работы [33], в которой пик от наночастиц Ag₂S наблюдался около 220 см⁻¹. В структуре акантита α-

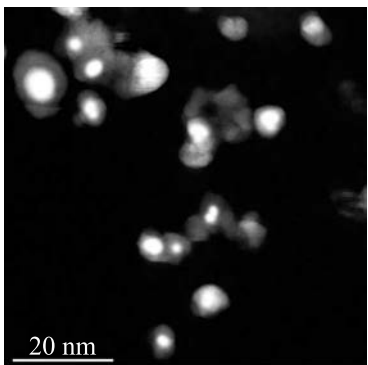


Рис. 4. Сканирующая электронная микроскопия коллоидного раствора 3 с композитными частицами ZnS/Ag₂S-0.9 %: поверхность более светлых наночастиц ZnS покрыта более темной оболочкой из сульфида серебра

Ag₂S трехатомные цепочки Ag–S–Ag являются нелинейными, поэтому полосы спектра связаны с симметричными Ag–S–Ag продольными колебательными модами. В работе [33] наночастицы Ag₂S моделировали совокупностью кластеров (AgS)_{*n*} с *n* = 1–9, имеющих минимальную энергию. В результате моделирования было показано, что полосы, наблюдаемые в спектре КРС наночастиц Ag₂S в области около 250 см⁻¹, преимущественно обусловлены радиальными колебаниями кластера (AgS)₇, а также кластеров (AgS)₆ и (AgS)₈ [33]. Согласно [34], фундаментальные моды, которые наблюдаются при ~ 220 см⁻¹, соответствуют продольным оптическим фононным колебаниям первого и второго порядков в Ag₂S соответственно.

Следы пиков, характерных для ZnS, полностью отсутствуют в спектре КРС композитной структуры ZnS/Ag₂S-4.0 % (рис. 3). По сравнению со спектром КРС композита ZnS/Ag₂S-0.9 % в спектре композита ZnS/Ag₂S-4.0 % в диапазоне 220–280 см⁻¹ наблюдается формирование полосы, характерной для сульфида серебра Ag₂S. Это означает, что введение в композитные структуры ZnS/Ag₂S-(*x*) всего лишь 1 мол. % наночастиц Ag₂S приводит к возникновению на поверхности наночастиц ZnS оболочки из сульфида серебра.

Таким образом, в композитных структурах $\text{ZnS}/\text{Ag}_2\text{S}(x)$ с малым содержанием Ag_2S сульфид серебра служит покрывающим агентом для наночастиц сульфида цинка. Мы установили, что для возникновения на наночастицах ZnS покрывающей оболочки из сульфида серебра достаточно допирования ZnS всего лишь 1 мол. % наночастиц Ag_2S .

Финансирование работы. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект #19-73-20012-П, <https://rscf.ru/en/project/19-73-20012/>) в Институте химии твердого тела Уральского отделения РАН. Авторы благодарят Е. Ю. Герасимова за помощь в HAADF-STEM исследовании.

Конфликт интересов. Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

1. X. Wang, H. Huang, B. Liang, Z. Liu, D. Chen and G. Shen, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **38**, 57 (2013).
2. G. Murugadoss, R. Jayavel, M. Rajesh Kumar and R. Thangamuthu, *Appl. Nanosci.* **6**, 503 (2016).
3. S. I. Sadovnikov, A. V. Ishchenko, and I. A. Weinstein, *J. Alloys Compd.* **831**, 54846 (2020).
4. R. Zamiri, H. A. Ahangar, A. Zakaria, G. Zamiri, M. Shabani, B. Singh, and J. M. F. Ferreira, *Chem. Cent. J.* **9**, 28 (2015).
5. M. Cardona and G. Harbeke, *Phys. Rev. A* **137**, 1467 (1965).
6. M. Sharma, S. Singh, and O. P. Pandey, *J. Appl. Phys.* **107**, 104319 (2010).
7. С. И. Садовников, И. Д. Попов, *ФТТ* **62**, 1787 (2020).
8. T. V. Butkhuzi, T. G. Tchelidze, E. G. Chikoidze, and N. P. Kekelidze, *Phys. Stat. Sol. (b)* **229**, 365 (2002).
9. И. В. Сурикова, Д. Р. Яхьяева, Е. В. Гуляева, М. Ю. Королева, *Усп. химии хим. технол.* **24**, 110 (2010).
10. H. Zhang, B. Wei, L. Zhu, J. Yu, W. Sun and L. Xu, *Appl. Surf. Sci.* **270**, 133 (2013).
11. M. Karimipour, N. Moradi, and M. Molaei, *J. Luminesc.* **182**, 91 (2017).
12. T. Dai, Y. Wan, R. Tian, S. Wang, T. Han, and G. Wang, *ACS Appl. Bio Mater.* **3**, 3260 (2020).
13. Y.-M. Zeng, L.-J. Pan, J. Wang, Y.-L. Fan, Y. Shu, D.-W. Pang, and Z.-L. Zhang, *ChemistrySelect* **5**, 5889 (2020).
14. J. Zhao, Md. N. Rafat, C.-M. Yoon, and W.-C. Oh, *Nanomaterials* **12**, 3639 (2022).
15. L. Bao, X. Ren, C. Liu, X. Liu, C. Dai, Y. Yang, M. Bououdina, S. Ali, and C. Zeng, *Chem. Commun.* **59**, 11280 (2023).
16. Z. M. Fard, M. Bagheri, S. Rabieh, and H. Z. Mousavi, *New J. Chem.* **44**, 14670 (2020).
17. N. S. Babu, *Mater. Today: Proc.* **45**, 3976 (2021).
18. L. Zhang, P. Li, L. Feng, X. Chen, J. Jiang, S. Zhang, C. Zhang, A. Zhang, G. Chen, and H. Wang, *J. Hazard Mater.* **387**, 121715 (2020).
19. S. I. Sadovnikov and I. A. Balyakin, *Comput. Mater. Sci.* **184**, 109821 (2020).
20. С. И. Садовников, А. И. Гусев, *Письма в ЖЭТФ* **113**, 733 (2021).
21. X'Pert HighScore Plus. Version 2.2e (2.2.5). © 2009 PANalytical B. V. Almedo, the Netherlands.
22. G. Cardini, M. Muniz-Miranda, M. Pagliai, and V. Schettino, *Theor. Chem. Acc.* **117**, 451 (2007).
23. A. A. Mosquera, J. M. Albella, V. Navarro, D. Bhattacharyya, and J. L. Endrino, *Sci. Rep.* **6**, 32171 (2016).
24. JCPDS card #005-0566
25. S. I. Sadovnikov, A. I. Gusev, and A. A. Rempel, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 12466 (2015).
26. W. G. Nilsen, *Phys. Rev.* **182**, 838 (1969).
27. Y. C. Cheng, C. Q. Jin, F. Gao, X. L. Wu, W. Zhong, S. H. Li, and P. K. Chu, *J. Appl. Phys.* **106**, 123505 (2009).
28. M. Dimitrievska, H. Xie, A. J. Jackson, X. Fontané, M. Esp7'ndola-Rodriguez, E. Saucedo, A. Perez-Rodriguez, A. Walsh, and V. Izquierdo-Roca, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 7632 (2016).
29. J. Trajić, R. Kostić, N. Romčević, M. Romčević, M. Mitrić, V. Lazović, P. Balaž, and D. Stojanović, *J. Alloys Compd.* **637**, 401 (2015).
30. S. Jimenez-Sandoval, A. Lopez Rivera, and J. C. Irwin, *Phys. Rev. B* **68**, 054303 (2003).
31. I. Martina, R. Wiesinger, D. Jembrih-Simburger, and M. Schreiner, *E-Preserv. Sci.: Morana RTD* **9**, 1 (2012).
32. J. I. Lee, S. M. Howard, J. J. Kellar, K. N. Han, and W. Cross, *Metall. Mater. Trans. B* **32**, 895 (2001).
33. Y. Delgado-Beleno, M. Cortez-Valadez, C. E. Martinez-Nuñez, R. Britto Hurtado, A. B. Alvarez Ramón, O. Rocha-Rocha, H. Arizpe-Chávez, A. Perez-Rodríguez, and M. Flores-Acosta, *Chem. Phys.* **463**, 106 (2015).
34. L. Hashmi, P. Sana, M. M. Malik, A. H. Siddiqui, and M. S. Qureshi, *Nano Hybrids* **1**, 23 (2012).

Задержка электронов при фотоионизации $2s$ - и $2p$ -оболочек Ne с учетом рассеяния фотоэлектронов

Л. В. Чернышева⁺¹⁾, В. Г. Яржемский*

⁺ Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН, 194021 С.-Петербург, Россия

* Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, 119991 Москва, Россия

Поступила в редакцию 12 июня 2024 г.

После переработки 5 июля 2024 г.

Принята к публикации 9 июля 2024 г.

Приведены формулы для расчета задержки фотоионизации атома с учетом взаимодействия между каналами и рассеяния фотоэлектрона. Рассчитана разность задержек фотоионизации $2p$ - и $2s$ -оболочек атома Ne для энергий фотона до 200 эВ. Полученная величина задержки при энергии фотона 105 эВ, равная 18.5 ас ($1 \text{ ас} = 10^{-18} \text{ с}$), примерно на 8 ас превышает полученные ранее эти разности задержек, рассчитанные с учетом только взаимодействий между каналами, и с точностью до ошибки эксперимента согласуется с двумя имеющимися экспериментальными величинами.

DOI: 10.31857/S0370274X24080043, EDN: UIXFVG

Введение. Последние достижения в области генерации ультракоротких лазерных импульсов позволили разрешить процесс фотоионизации атомных оболочек во времени [1]. Время задержки фотоионизации содержит структурную и динамическую информацию об атомах и молекулах, включающую также корреляционные эффекты [2]. Для времени задержки при ионизации фотоном 104 эВ $2p$ -оболочки Ne относительно $2s$ -оболочки были получены два результата: $21 \pm 5 \text{ ас}$ ($1 \text{ ас} = 10^{-18} \text{ с}$) [3] и $11 \pm 7 \text{ ас}$ [4], а задержка фотоэлектронов из $3p$ -оболочки относительно $3s$ -оболочки Ag зависит от энергии фотона и может достигать 100 ас [5], наблюдаются большие изменения задержки вблизи куперовского минимума [6].

Согласно работам Вигнера [7] и Смита [8] эта задержка определяется производной по энергии фазы рассеяния электрона, образующегося при фотоионизации. Поскольку эксперименты проводятся на разреженных газах, рассеянием вылетающего электрона на других атомах обычно пренебрегают и рассматривают рассеяние фотоэлектрона на ионизуемом атоме. Задержки времени фотоэлектронов рассчитывались методами ПСФО (приближение случайных фаз с обменом) [9–14], R-матрицы [15], МЧТВ (многочастичной теории возмущений) [16], ВК (взаимодействия конфигураций) [17] и ЗВХФ (зависящим от времени методом Хартри–Фока) [18]. Расчеты времен задержки ионизации валентных оболочек атомов

инертных газов и изоэлектронных отрицательных ионов галогенов релятивистским методом ПСФО [19] показали, что, кроме отличий, связанных с изменением энергии связи в отрицательных ионах вблизи порога ионизации задержки отрицательны и составляют -50 – -100 ас [20]. Анизотропия углового распределения времени задержки фотоэлектронов может быть вызвана взаимодействиями между каналами вблизи резонансов Фано [21], а также двухфотонным [3, 22] или многофотонным [24] характером ионизации. В работах [9–18, 20] учитывалось влияние взаимодействий между частично-дырочными парами в различных каналах на задержку времени фотоионизации, в частности в случае ионизации атома Ne это каналы $2s \rightarrow \epsilon p$, $2p \rightarrow \epsilon s$ и $2p \rightarrow \epsilon d$. Кроме того, на задержку процесса влияет релаксация дырки, приводящая к появлению сателлитов встряски (shake-off) [25] и рассеяние фотоэлектрона на электронах атома [26]. Сателлиты встряски сдвинуты относительно основной линии на несколько десятков эВ и не влияют на ее время задержки. Рассеяние фотоэлектронов приводит к появлению сопряженных сателлитов встряски и уменьшению интенсивности основной линии. Именно эти процессы соответствуют теории Вигнера [7], однако их влияние на задержку фотоионизации основной линии не исследовалось. Целью настоящей работы является определение вкладов этих трех процессов в задержку во времени процесса фотоионизации и расчет задержки фотоионизации $2s$ - и $2p$ -оболочек Ne.

¹⁾ e-mail: Larissa.chernysheva@mail.ioffe.ru

Метод расчета. Задержка в фотоионизации выражается через фазу рассеяния η следующей формулой [7, 8]:

$$\tau = \hbar d\eta/dE. \quad (1)$$

Возможные типы рассеяния частично-дырочной пары $i^{-1}p$, возникающей при фотоионизации атома показаны на рис. 1 в виде диаграмм Фейнмана, где линия, идущая слева направо (справа налево), соответствует частице (дырке), пунктирная линия соответствует взаимодействию электрона с фотоном, а волнистая линия – кулоновскому взаимодействию между электронами. Обменные диаграммы на рис. 1 для краткости не показаны, но в расчетах учитываются также и обменные члены. Диаграмма 1a изображает фотоионизацию, а диаграмма 1b – рассеяние частично дырочной пары $i^{-1}p$ на частично-дырочной паре $j^{-1}q$. На рисунке 1c показаны диаграмма с обращением времени по отношению к диаграмме 1b, которая учитывает корреляции в основном состоянии. Влияние процессов 1b и c на задержку при фотоионизации учитывалось методом ПСФО [9–14, 20] и другими методами [15–18].

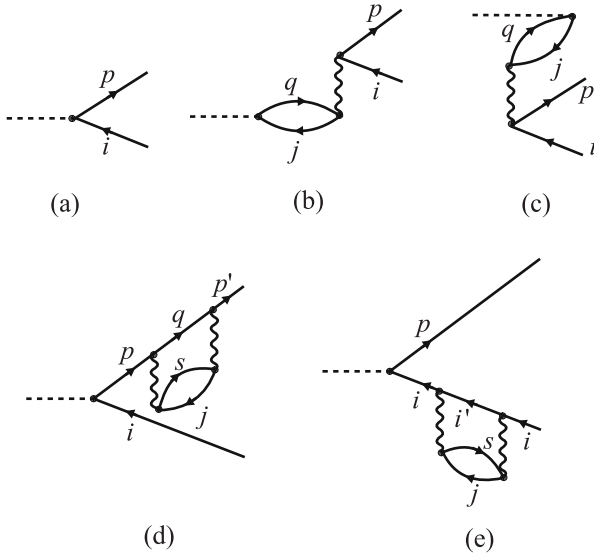


Рис. 1. Диаграммы Фейнмана для многоэлектронных процессов при фотоионизации (a) – фотоионизация в одноэлектронном приближении; (b) – взаимодействие между частично-дырочными парами; (c) – диаграмма с обращением времени по отношению к диаграмме (b); (d) – рассеяние фотоэлектрона на электронах атома; (e) – релаксация вакансии. Обменные диаграммы здесь не показаны, но учитывались в расчетах

Диаграмма 1d изображает рассеяние фотоэлектрона на том же атоме с образованием частично дырочной пары $j^{-1}s$. Такое рассеяние приводит к

уменьшению сечения фотоионизации основной линии ($E_p = \omega + E_i$) и появлению дополнительной фазы [26], что соответствует вигнеровскому члену. Процессы рассеяния фотоэлектронов на электронах ионизируемого атома проявляются также в фотоэлектронных спектрах атомов в виде сопряженных сателлитов встряски (conjugate shake-up, shake-off) при энергиях фотоэлектрона $E_q = \omega + E_i + E_j - E_s$ [27, 28]. Диаграмма 1e соответствует монополюной ($i = i'$) релаксации основной вакансии или ее Оже-распаду $i \neq i'$. Монополюная релаксация приводит к появлению дискретных сателлитов встряски shake-up и континуума shake-off [27–30]. Задержка фотоионизации для континуума shake-off была выражена через функцию Грина вакансии [25]. Однако, при энергии связи, соответствующей основной линии, и отсутствии Оже-распада мнимая часть СЭЧ (собственно) функции Грина дырки i^{-1} равна нулю и также, согласно формуле (1), равен нулю вклад диаграммы 1e в задержку фотоионизации. Поскольку в настоящей работе мы рассматриваем задержку только для основных линий, мы ограничимся расчетом только диаграмм 1b, c и d. Для диаграммы 1d рассчитывается также диаграмма, соответствующая обращению времени (на рис. 1 она для краткости не показана). Учитываются также обменные диаграммы.

Вклад диаграмм 1a, b и c рассчитывается как решение $\langle i|D(\omega)|p \rangle$ интегрального уравнения:

$$\langle i|D(\omega)|p \rangle = \langle i|d|p \rangle + \quad (2)$$

$$+ \left(\sum_{j < F, q \geq F} - \sum_{j > F, q \leq F} \frac{\langle i|D(\omega)|p \rangle \langle q|U|jp \rangle}{\hbar\omega - E_j + E_q + i\eta(1 - 2n_j)} \right),$$

где $\langle i|d|p \rangle$ – дипольный матричный элемент. Кулоновский матричный элемент можно представить в виде

$$\langle iq|U|pj \rangle = \sum_{\lambda} \alpha_{iqpj}^{\lambda} V_{iqpj}^{\lambda} - \sum_{\lambda'} \beta_{iqjp}^{\lambda'} V_{iqjp}^{\lambda'}, \quad (3)$$

а кулоновские и обменные интегралы представляются в виде:

$$V_{iqpj}^{\lambda} = [l_i l_p l_j l_q] \begin{pmatrix} l_i & \lambda & l_p \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_j & \lambda & l_q \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} R_{iqpj}^{\lambda}, \quad (4)$$

здесь $[ab] = \sqrt{(2a+1)(2b+1)} \dots$, выражения в круглых скобках обозначают 3j-символы, а радиальные кулоновские интегралы рассчитываются по обычной формуле:

$$R_{iqpj}^{\lambda} = \int_0^{\infty} P_i(r) P_p(r) dr \int_0^{\infty} \frac{r_{\leq}^{\lambda}}{r_{\geq}^{\lambda+1}} P_q(r') P_j(r') dr'. \quad (5)$$

Волновые функции основного и возбужденных состояний $P_j(r)$ рассчитывались методом Хартри–Фока [31, 32]. Для получения дополнительных весовых множителей в формуле (3) надо каждой диаграмме Фейнмана сопоставить топологически эквивалентную моментную и спиновую (в которой удалены линии взаимодействия) диаграммы [33]. Применяя методы расчета моментных диаграмм [34], получаем следующие формулы для расчета множителей перед кулоновским и обменным интегралами в (3):

$$\alpha_{iqrj}^\lambda = \frac{2}{3} \delta(\lambda, 1), \quad (6)$$

$$\beta_{iqrj}^{\lambda'} = (-1)^{\lambda+\lambda'} \left\{ \begin{matrix} l_i & \lambda & l_p \\ l_q & \lambda' & l_j \end{matrix} \right\} \delta(\lambda, 1), \quad (7)$$

где фигурные скобки обозначают $6j$ -символ. Отметим, что формулы (6) и (7) отличаются от соответствующих формул [35] множителем $1/3$, поэтому множитель $1/3$ опущен в формуле (2).

Вклад диаграммы 1d удобно описывать при помощи функции Грина фотоэлектрона, собственно энергетическая часть которой дается формулой:

$$\langle p | \Sigma(\omega) | p' \rangle = \frac{1}{(2l_p + 1)} \left[\sum_{\substack{E_s, E_q > F \\ E_j \leq F}} - \sum_{\substack{E_s, E_q \leq F \\ E_j > F}} \frac{\sum_{\lambda, \lambda'} \tilde{U}_{pp'qjs}^{\lambda, \lambda'}}{\omega - E_q - E_s + E_j + i\delta(1 - 2n_q)} \right], \quad (8)$$

где n_ν – ступенька Ферми, связанная с энергией Ферми F соотношением:

$$n_\nu = \begin{cases} 1, & \nu \leq F, \\ 0, & \nu > F. \end{cases} \quad (9)$$

Суммирование в формуле (8) включает также интеграл по непрерывному спектру, который включает интеграл в смысле главного значения и вычет в полюсе.

Кулоновский матричный элемент в (8) включает также вклады с обменом частиц на рис. 2d в первой

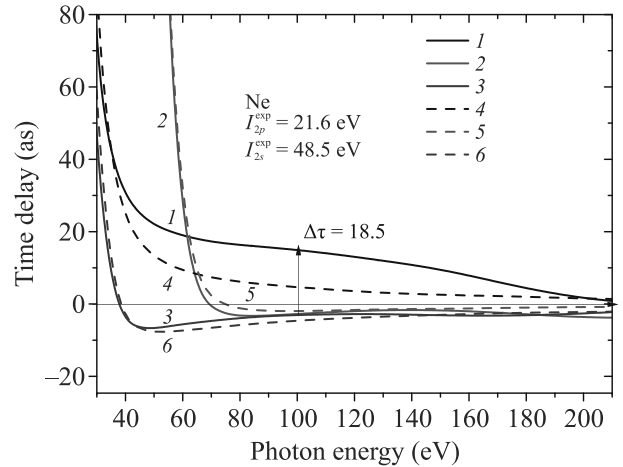


Рис. 2. (Цветной онлайн) Времена задержки в Ne для переходов: $2p$ - ed (1), $2s$ - ep (2), $2p$ - es (3) в фотоионизации с учетом взаимодействий между переходами и рассеяния, а также для переходов $2p$ - ed (4), $2s$ - ep (5), $2p$ - es (6) в фотоионизации с учетом только взаимодействий между переходами

вершине, во второй вершине и в двух вершинах одновременно. Применяя технику расчета моментных диаграмм [34], получаем:

$$\tilde{U}_{pp'qjs}^{\lambda\lambda'} = \frac{2V_{pjqs}^\lambda V_{p'jsq}^\lambda + 2V_{pjsq}^{\lambda'} V_{p'jsq}^{\lambda'}}{2\lambda + 1} - (-1)^{\lambda+\lambda'} \times \left\{ \begin{matrix} l_p & \lambda & l_q \\ l_s & \lambda' & l_j \end{matrix} \right\} (V_{pjqs}^\lambda V_{p'jsq}^{\lambda'} + V_{p'jsq}^\lambda V_{pjsq}^{\lambda'}). \quad (10)$$

Следует отметить, что при выводе этой формулы угловые моменты в петле не связывались в полный момент. Возможен также подход, в котором моменты в петле связываются в полный момент и производится суммирование по всем промежуточным полным моментам [36, 37].

Вклад диаграммы рис. 1d будем выражать через собственно энергетическую часть функции Грина, которая дается решением интегрального уравнения:

$$\langle p' | \tilde{\Sigma}(\omega) | p \rangle = \langle p' | \Sigma(\omega) | p \rangle + \int_{E''} \frac{\langle p'' | \Sigma(\omega) p' \rangle \langle p | \tilde{\Sigma}(\omega) | p'' \rangle dE_{p''}}{E_p - E_{p''} + i\delta}. \quad (11)$$

Здесь $\langle p' | \tilde{\Sigma}(\omega) | p \rangle$ есть неприводимая собственно-энергетическая часть одноэлектронной функции Грина (8).

Тогда амплитуда фотоионизации с учетом как процессов рассеяния частично-дырочных пар (формула (2) и рис. 1b и c), так и с учетом рассеяния электронов через собственно-энергетическую часть

функции Грина (формула (8) и рис. 1d) сводится к решению следующего уравнения:

$$\langle i|D^\Sigma(\omega)|p\rangle = \langle i|D(\omega)|p\rangle + \int_{E'} \frac{\langle i|D(\omega)|p'\rangle \langle p'|\tilde{\Sigma}(\omega)|p\rangle dE_{p'}}{E_p - E_{p'} + i\delta}, \quad (12)$$

где $\langle i|D(\omega)|p\rangle$ – дипольные матричные элементы (2), а $\langle p'|\tilde{\Sigma}(\omega)|p\rangle$ – СЭЧ (8).

И наконец, через амплитуды фотоионизации, полученные как решения уравнения (12), определяем время задержки в фотоионизации с учетом как взаимодействия между каналами, так и рассеяния фотоэлектронов:

$$\begin{aligned} \text{Im}f_{i \rightarrow p}(\omega) &= \sin(\delta_{\ell_p} - l_p\pi/2) \times \\ &\times \frac{|l_p|}{\sqrt{4\pi}} \begin{pmatrix} l_p & 1 & l_i \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \text{Re}\langle p||D^\Sigma(\omega)||i\rangle + \\ &+ \cos(\delta_{\ell_p} - l_p\pi/2) \frac{|l_p|}{\sqrt{4\pi}} \begin{pmatrix} l_p & 1 & l_i \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \text{Im}\langle p||D^\Sigma(\omega)||i\rangle, \end{aligned} \quad (13)$$

$$\omega = E_p - E_i, \quad E_p = k^2/2.$$

$$\begin{aligned} \text{Re}f_{i \rightarrow p}(\omega) &= \cos(\delta_{\ell_p} - l_p\pi/2) \times \\ &\times \frac{|l_p|}{\sqrt{4\pi}} \begin{pmatrix} l_p & 1 & l_i \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \text{Re}\langle p||D^\Sigma(\omega)||i\rangle - \\ &- \sin(\delta_{\ell_p} - l_p\pi/2) \frac{|l_p|}{\sqrt{4\pi}} \begin{pmatrix} l_p & 1 & l_i \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \text{Im}\langle p||D^\Sigma(\omega)||i\rangle, \end{aligned} \quad (14)$$

$$\begin{aligned} \tau_{n_i l_i}^{RPAE}(\omega) &= \frac{d}{d\omega} \arctg \left(\frac{\text{Im}f(\omega)}{\text{Re}f(\omega)} \right) = \\ &= \frac{\text{Re}f(\omega)^* \text{Im}'f(\omega) - \text{Im}f(\omega)^* \text{Re}'f(\omega)}{(\text{Re}f(\omega)^2 + \text{Im}f(\omega)^2)}. \end{aligned} \quad (15)$$

В формуле (15) производная по энергии берется как от фазы волновой функции δ_{l_p} , так и от дипольного матричного $\langle p||D^\Sigma(\omega)||i\rangle$ элемента, рассчитанного с учетом взаимодействия между каналами и неупругого рассеяния.

Результаты и обсуждение. Волновые функции возбужденных состояний дискретного и непрерывного спектра рассчитывались в поле “замороженной” дырки, т.е. с волновыми функциями основного состояния, где отсутствие электрона учитывалось числом заполнения. В каждом канале учитывалось по три возбужденных состояния и непрерывный спектр. Для трех каналов фотоионизации валентной оболочки атома Ne $2s \rightarrow \varepsilon p$, $2p \rightarrow \varepsilon d$ и $2p \rightarrow \varepsilon s$

рассчитывались амплитуды фотоионизации в приближении ПСФО (см. рис. 1a) и с учетом рассеяния (см. рис. 1d). Учитывалось монополярное и дипольное рассеяние фотоэлектронов, сопровождающиеся монополярными и дипольными возбуждениями из 2s- и 2p-оболочек в дискретные возбужденные состояния и непрерывный спектр. Список переходов, включенных в расчеты рассеяния фотоэлектронов, приведен в табл. 1.

Таблица 1. Переходы, которые учитывались при расчете рассеяния. Обозначения в первой строке соответствуют рис. 1d

i	p	q	j	s	p'
2p	εd	εd	2p	3p, 4p, 5p, εp	εd
2p	εd	εf	2p	3d, 4d, 5d, εd	εd
2p	εd	εf	2p	3s, 4s, 5s, εs	εd
2p	εd	εp	2p	3d, 4d, 5d, εd	εd
2p	εd	εp	2p	3s, 4s, 5s, εs	εd
2p	εd	εd	2s	3s, 4s, 5s, εs	εd
2p	εd	εf	2s	3p, 4p, 5p, εp	εd
2p	εd	εp	2s	3p, 4p, 4p, εp	εd
2p	εs	εs	2p	3p, 4p, 5p, εp	εs
2p	εs	εp	2p	3d, 4d, 5d, εd	εs
2p	εs	εp	2p	3s, 4s, 5s, εs	εs
2p	εs	εs	2s	3s, 4s, 5s, εs	εs
2p	εs	εs	2s	3p, 4p, 5p, εp	εs
2s	εp	εp	2p	3p, 4p, 5p, εp	εp
2s	εp	εd	2p	3d, 4d, 5d, εd	εp
2s	εp	εd	2p	3s, 4s, 5s, εs	εp
2s	εp	εs	2p	3d, 4d, 5d, εd	εp
2s	εp	εs	2p	3s, 4s, 5s, εs	εp
2s	εp	εp	2s	3s, 4s, 5s, εs	εp
2s	εp	εd	2s	3p, 4p, 5p, εp	εp
2s	εp	εs	2s	3p, 4p, 5p, εp	εp

Результаты расчетов задержек фотоионизации с учетом и без учета рассеяния приведены на рис. 2. Как видно из этого рисунка, рассеяние существенно увеличивает задержку в канале $2p \rightarrow \varepsilon d$ по сравнению с величиной, полученной только с учетом взаимодействия между каналами. При тех же энергиях фотонов влияние рассеяния на задержки в каналах $2p \rightarrow \varepsilon s$ и $2s \rightarrow \varepsilon p$ существенно меньше. На рисунке 3 приведены сечения фотоионизации для трех отдельных переходов. Как видно из этого рисунка, сечение фотоионизации для перехода $2p \rightarrow \varepsilon s$ существенно меньше сечения фотоионизации для перехода $2p \rightarrow \varepsilon d$, поэтому эксперименту соответствует теоретическая разность задержек между каналами $2p \rightarrow \varepsilon d$ и $2s \rightarrow \varepsilon p$. Эти разности сравниваются с экспериментом и теоретическими данными других авторов в табл. 2. Как видно из этой таблицы, все

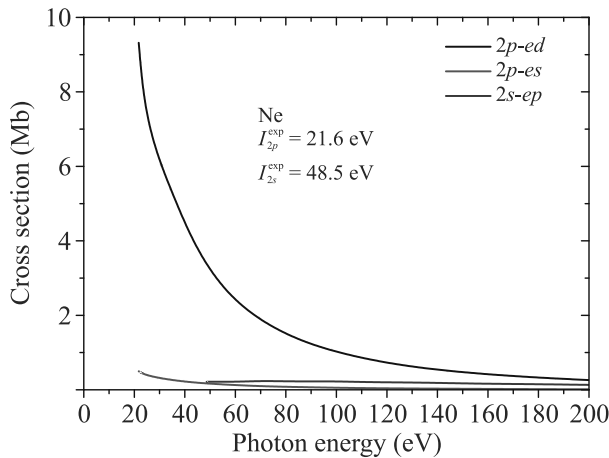


Рис. 3. (Цветной онлайн) Парциальные сечения фотоионизации Ne в ПСФО

теоретические данные, наши и других авторов, полученные при учете только взаимодействий между каналами в приближении ПСФО (или в эквивалентных приближениях), согласуются с экспериментальной величиной 11 ас [4]. Учет рассеяния увеличил указанную величину на 8 ас, и в результате наши результаты лучше согласуются с экспериментом [3]. Однако следует отметить, что с учетом приведенных ошибок экспериментов, наши результаты находятся в согласии с результатами обеих экспериментальных работ [3, 4].

Таблица 2. Разность задержек фотоионизации 2*p*- и 2*s*-оболочек атома Ne $\Delta\tau = \tau_{2p} - \tau_{2s}$ при энергии фотона 105 эВ в ас (1 ас = 10^{-18} с)

$\Delta\tau$ (ас)	Работа/метод
21 ± 5	[3] эксперимент
11	[4] эксперимент
10.2	[15] R-матрица
12	[16] МЧТВ
10	[9] ПСФО
11.9	[17] ВК
10	[18] ЗВХФ
11.5	Настоящая работа: ПСФО (фотоионизация)
18.5	Настоящая работа: ПСФО (фотоионизация + рассеяние)

Выводы. Согласно теории Вигнера–Смита [7, 8] задержка определяется производной фазы рассеяния по энергии (формула (1)). При фотоионизации задержка определяется фазой волновой функции непрерывного спектра δ_{lp} , амплитудой фотоионизации $\langle i|D(\omega)|p\rangle$ с учетом взаимодействий между каналами в приближении ПСФО (формула (2)) и СЭЧ функции Грина фотоэлектрона ((8) и (11)).

В настоящей работе приведена формула, выражающая совместное влияние двух последних взаимодействий через величину $\langle i|D^\Sigma(\omega)|p\rangle$ (формула (12)). Проведенные расчеты в базисе волновых функций Хартри–Фока показали, что рассеяние фотоэлектрона на электронах ионизируемого атома увеличивает время задержки для перехода $2p \rightarrow \epsilon d$ почти в два раза и практически не меняет времена задержки для остальных переходов. Разность времен задержки $\Delta\tau = \tau_{2p} - \tau_{2s}$, полученная в настоящей работе в приближении ПСФО, 11.5 ас близка результатам других теоретических работ и экспериментальной работы [4]. При учете рассеяния фотоэлектрона задержка достигает 18.5 ас и приближается к экспериментальной величине 21 ас [3]. Следует также отметить, с учетом ошибок экспериментов наши результаты не противоречат также и другим экспериментальным данным [4]. Таким образом, из полученных результатов следует, что при расчете задержек фотоэлектронов, кроме учета межоболочечных корреляций в приближении ПСФО и аналогичных приближениях, необходим учет рассеяния фотоэлектронов на электронах ионизируемого атома.

Финансирование работы. Данная работа финансировалась за счет средств бюджета Института общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Российской академии наук и Физико-технического института им. А. Ф. Иоффе Российской академии наук. Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.

Конфликт интересов. Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

1. A. S. Kheifets, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **56**, 022001 (2023).
2. H. Ahmadi, E. Plésiat, M. Moiola, F. Frassetto, L. Poletto, P. Decleva, C. D. Schröter, T. Pfeifer, R. Moshhammer, A. Palacios, F. Martin, and G. Sansone, Nat. Commun. **13**, 1242 (2022).
3. M. Schultze, M. Fieß, N. Karpowicz et al. (Collaboration), Science **328**, 1658 (2010).
4. M. R. Isinger, J. Squibb, D. Busto, S. Zhong, A. Harth, D. Kroon, S. Nandi, C. L. Arnold, M. Miranda, J. M. Dahlström, E. Lindroth, R. Feifel, M. Gisselbrecht, and A. L’Huillier, Science **358**, 893 (2017).
5. K. Klunder, J. M. Dahlström, M. Gisselbrecht, T. Fordell, M. Swoboda, D. Guenot, P. Johnsson, J. Caillat, J. Mauritsson, A. Maquet, R. Taieb, and A. L’Huillier, Phys. Rev. Lett. **106**, 143002 (2011).
6. C. Alexandridi, D. Platzter, L. Barreau et al. (Collaboration), Phys. Rev. Research **3**, L012012 (2021).

7. E. P. Wigner, Phys. Rev. **98**, 145 (1955).
8. F. T. Smith, Phys. Rev. **118**, 349 (1960).
9. A. S. Kheifets, Phys. Rev. A **87**, 063404 (2013).
10. A. S. Kheifets, D. Toffoli, and P. Decleva, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **53**, 115201 (2020).
11. М. Я. Амусья, Л. В. Чернышева, Письма в ЖЭТФ **112**, 233 (2020) [JETP Lett. **112**, 219 (2020)].
12. М. Я. Амусья, Л. В. Чернышева, Письма ЖЭТФ **112**, 709 (2020) [JETP Lett. **112**(10), 673 (2020)].
13. D. A. Keating, S. T. Manson, V. K. Dolmatov, A. Mandal, P. C. Deshmukh, F. Naseem, and A. S. Kheifets, Phys. Rev. A **98**, 013420 (2018).
14. J. Vinbladh, J. M. Dahlstrom, and E. Lindroth, Phys. Rev. A **100**, 043424 (2019).
15. L. R. Moore, M. A. Lysaght, J. S. Parker, H. W. van der Hart, and K. T. Taylor, Phys. Rev. A **84**, 061404 (2011).
16. J. M. Dahlstrom, T. Carette, and E. Lindroth, Phys. Rev. A **86**, 061402(R) (2012).
17. J. Feist, O. Zatsarinny, S. Nagele, R. Pazourek, J. Burgdorfer, X. Guan, K. Bartschat, and B. I. Schneider, Phys. Rev. A **89**, 033417 (2014).
18. J. J. Omiste and L. B. Madsen, Phys. Rev. A **97**, 013422 (2018).
19. W. R. Johnson and C. D. Lin, Phys. Rev. A **20**, 964 (1979).
20. B. Grafstrom and A. S. Landsman, Atoms. **11**, 84 (2023).
21. C. Cirelli, C. Marante, S. Heuser et al. (Collaboration), Nat. Commun. **9**, 955 (2018).
22. D. You, K. Ueda, O. Tugs et al. (Collaboration), J. Phys.: Conf. Ser. **1412**, 112006 (2020).
23. D. You, K. Ueda, E. V. Gryzlova et al. (Collaboration), Phys. Rev. X **10**, 031070 (2020).
24. P. K. Maroju, C. Grazioli, M. Di Fraia et al. (Collaboration), Nature **578**, 386 (2020).
25. A. S. Kheifets, Atoms **10**, 89 (2022).
26. M. Ya. Amusia, L. V. Chernysheva, G. F. Gribakin, and K. L. Tsemekhman, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **23**, 393 (1990).
27. A. Kikas, S. J. Osborne, A. Ausmees, S. Svensson, O.-P. Sairanen, and S. Aksela, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **77**, 241 (1996).
28. G. Goldsztejn, T. Marchenko, R. Puttner, L. Journal, R. Guillemin, S. Carniato, P. Selles, O. Travnikova, D. Ceolin, A. F. Lago, R. Feifel, P. Lablanquie, M. N. Piancastelli, F. Penent, and M. Simon, Phys. Rev. Lett. **117**, 133001 (2016).
29. V. G. Yarzhemsky and Yu. A. Teterin, Atoms **10**, 73 (2022).
30. V. G. Yarzhemsky, G. B. Armen, and F. P. Larkins, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **26**, 2785 (1993).
31. M. Ya. Amusia and L. V. Chernysheva, *Computation of Atomic and Molecular Processes. Introducing the ATOM-M Software Suite*, Springer, Berlin Heidelberg (2021), 456 p.
32. М. Я. Амусья, С. К. Семенов, Л. В. Чернышева, *АТОМ-М алгоритмы и программы исследований атомных и молекулярных процессов*, Наука, СПб. (2016), 552 с.
33. M. Ya. Amusia, L. V. Chernysheva, and V. G. Yarzhemsky, *Handbook of Theoretical Atomic Physics, Data for Photon Absorption, Electron Scattering, and Vacancies Decay*, Springer, Berlin, Heidelberg (2012), 812 p.
34. I. Lindgren and J. Morrison, *Atomic many-body theory*, Springer, Berlin (1986), 466 p.
35. М. Я. Амусья, *Атомный фотоэффект*, Наука, М. (1987), 272 с.
36. В. Г. Яржемский, Ю. А. Тетерин, И. А. Пресняков, К. И. Маслаков, А. Ю. Тетерин, К. Е. Иванов, Письма в ЖЭТФ **111**, 487 (2020) [JETP Lett. **111**, 422 (2020)].
37. В. Г. Яржемский, Ю. А. Тетерин, К. И. Маслаков, А. Ю. Тетерин, К. Е. Иванов, Письма в ЖЭТФ **114**, 661 (2021) [JETP Lett. **114**, 609 (2021)].

Обратный эффект Фарадея в пленках ферритов-гранатов в ближнем ИК-диапазоне

Н. И. Грибова^{+×1)}, В. Н. Бержанский[°], С. Н. Полулях[°], В. И. Белотелов^{*×1)}

⁺Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), 141701 Долгопрудный, Россия

^{*}Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, 119991 Москва, Россия

[×]Российский квантовый центр, Территория Инновационного Центра “Сколково”, 121205 Москва, Россия

[°]Крымский федеральный университет имени В. И. Вернадского, 295007 Симферополь, Россия

Поступила в редакцию 8 мая 2024 г.

После переработки 3 июля 2024 г.

Принята к публикации 6 июля 2024 г.

Магнитооптический эффект Фарадея определяется электро-дипольными и магнито-дипольными переходами в прозрачном магнитном материале. В то же время обратный эффект Фарадея до сих пор описывали выражением, которое учитывает только электродипольные переходы. В работе теоретически рассмотрен магнитодипольный вклад в обратный эффект Фарадея и на примере пленки феррита-граната получена зависимость обратного эффекта Фарадея от длины волны в ближнем инфракрасном диапазоне, где магнитодипольный вклад становится существенным. Показано, что хотя для однородных пленок всегда присутствуют оба вклада в обратный эффект Фарадея, для пленок с периодической наноструктурой при возбуждении ТЕ-волноводной моды проявляется только магнитодипольный обратный эффект Фарадея, что может помочь его обнаружить экспериментально.

DOI: 10.31857/S0370274X24080053, EDN: UAPVOX

Обратный эффект Фарадея (ОЭФ) представляет собой явление, при котором свет с круговой поляризацией, падающий на магнитный материал, индуцирует намагниченность. ОЭФ был теоретически предсказан в [1], и чуть позже экспериментально продемонстрирован в [2] с помощью рубинового лазера в образцах $\text{Eu}^{+2}:\text{CaF}_2$, диамагнитных стеклах и нескольких органических и неорганических жидкостях.

С появлением фемтосекундных лазерных импульсов интерес к ОЭФ возобновился, поскольку он позволяет возбуждать в магнетиках сверхбыструю спиновую динамику с помощью коротких лазерных импульсов. При этом, в отличие от других методов воздействия света на спин, метод, основанный на ОЭФ, имеет нетепловую природу и не требует поглощения света в материале. Благодаря ОЭФ удалось возбудить прецессию намагниченности и спиновые волны в прозрачных магнитных диэлектриках – ортоферритах [3, 4], антиферромагнитном оксиде никеля [5] и ферритах-гранатах [6–12]. Более того, ОЭФ может быть модифицирован путем создания неоднородных оптических полей в различных

нанофотонных структурах, содержащих магнитные материалы [13–15].

Микроскопическая природа ОЭФ связана с комбинационным (рамановским) рассеянием света в магнетике, в результате которого возбуждаются магноны [16]. Эффективность данного процесса значительно возрастает в режиме вынужденного комбинационного рассеяния, которое становится возможным для коротких лазерных импульсов, спектральная ширина которых превышает частоту магнонов [17]. Поскольку в результате действия светового импульса возбуждается спиновая динамика, то ОЭФ может быть описан в терминах эффективного магнитного поля, индуцируемого световым импульсом и действующего на освещенную область магнетика в течение прохождения импульса через магнетик [18]:

$$\mathbf{H}_{\text{IEF}} = -\frac{i\alpha}{16\pi}[\mathbf{E} \times \mathbf{E}^*], \quad (1)$$

где $\mathbf{E}$ и $\mathbf{E}^*$ – напряженность электрического поля световой волны частотой ω и ее сопряженная величина, α – магнитооптический коэффициент. Таким образом, поле $\mathbf{H}_{\text{IEF}}$ (рис. 1) максимально при круговой поляризации: $\mathbf{H}_{\text{IEF}} = -\frac{\alpha}{16\pi}E_0^2\mathbf{e}_z$, где E_0 – амплитуда волны с круговой поляризацией, $\mathbf{e}_z$ – единичный

¹⁾e-mail: gribova.ni@phystech.edu; belotelov@physics.msu.ru

вектор вдоль направления распространения световой волны, и равно нулю для линейной поляризации.

Данная формула получена с учетом того, что взаимодействие оптического излучения с магнетиком определяется электродипольными переходами и гиротропные свойства магнетиков описываются недиагональными элементами тензора диэлектрической проницаемости $\hat{\epsilon}$: $\epsilon_{ij} = \epsilon_{ij}^{(0)} - ie_{ijk}g_k$, где e_{ijk} – тензор Леви-Чивиты, g_k – вектор гирации, который в общем случае равен $g_k = \alpha_{kl}M_l$, где α_{kl} – магнитооптический тензор, M_l – вектор намагниченности, а для изотропных магнетиков и магнетиков с кубической симметрией $g_k = \alpha M_k$ и $\epsilon_{ij}^{(0)} = \epsilon^{(0)}\delta_{ij}$, где δ_{ij} – символ Кронекера [19]. При этом коэффициент α совпадает с коэффициентом в формуле (1).

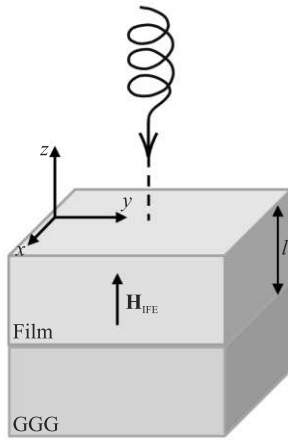


Рис. 1. (Цветной онлайн) ОЭФ в пленке

Однако в ближнем инфракрасном (ИК) диапазоне становится существенным вклад от магнитодипольных переходов [20], что делает среду бигиротропной и приводит к необходимости учитывать недиагональные компоненты тензора магнитной проницаемости $\hat{\mu}$: $\mu_{ij} = \mu_{ij}^{(0)} - ie_{ijk}(g_M)_k$, где $(g_M)_k$ – вектор гирации, обусловленный магнитодипольными переходами $(g_M)_k = \beta_{kl}M_l$, β_{kl} – магнитооптический тензор, учитывающий магнитодипольный вклад). Так, для материала толщиной l , намагниченного вдоль оси z , угол Фарадея, характеризующий прямой эффект Фарадея, определяется как:

$$\theta_F = -\frac{\pi l}{\lambda \sqrt{\epsilon_{xx}\mu_{xx}}} (g + g_M). \quad (2)$$

Магнитодипольный вклад в прямой эффект Фарадея был впервые экспериментально обнаружен в [21]. Можно предположить, что в ближнем ИК диапазоне ОЭФ также имеет вклад от магнитодипольных переходов. Изучению этого вопроса и посвящена данная работа.

Эффективное поле ОЭФ может быть получено дифференцированием по намагниченности $\mathbf{M}$ гамильтониана $\mathcal{H}$, описывающего взаимодействие света с магнетиком: $\mathbf{H}_{\text{IFE}} = -\partial\mathcal{H}/\partial\mathbf{M}$. Учтем в гамильтониане не только члены, зависящие от электрического поля света, но и члены, зависящие от магнитного поля света, и ограничимся линейным по намагниченности вкладом:

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{16\pi}(\epsilon_{ij}^{(0)} E_i E_j^* - ie_{ijk} E_i E_j^* \alpha_{kl} M_l + \mu_{ij}^{(0)} H_i H_j^* - ie_{ijk} H_i H_j^* \beta_{kl} M_l). \quad (3)$$

Тогда получим, что эффективное магнитное поле ОЭФ определяется двумя вкладами:

$$(H_{\text{IFE}})_k = -\frac{i}{16\pi}(\alpha_{kl} e_{lij} E_i E_j^* + \beta_{kl} e_{lij} H_i H_j^*).$$

Для кубического ферромагнетика данное выражение принимает вид:

$$\begin{aligned} \mathbf{H}_{\text{IFE}}(\omega) &= \mathbf{H}_{\text{IFE}}^{(\text{ED})} + \mathbf{H}_{\text{IFE}}^{(\text{MD})} = \\ &= -\frac{i}{16\pi M} (g(\omega)[\mathbf{E} \times \mathbf{E}^*] + g_M(\omega)[\mathbf{H} \times \mathbf{H}^*]), \end{aligned} \quad (4)$$

первый из которых представляет собой известную формулу для ОЭФ (см. ур. (1)), а второй – ранее не рассматривался и обусловлен магнитодипольным вкладом.

Из (4) следует, что величина ОЭФ и соотношения двух вкладов определяются $g(\omega)$ и $g_M(\omega)$ и, следовательно, зависят от частоты оптического излучения. Поскольку $g = i\epsilon_{xy}$ и $g_M = i\mu_{xy}$, то для выявления спектральной зависимости ОЭФ необходимо знать частотную зависимость недиагональных элементов тензоров диэлектрической и магнитной проницаемостей магнетика.

Для большинства магнитооптических материалов данные резонансы (λ_{ED}) находятся в видимом и ближнем ультрафиолетовом спектральных диапазонах, в то время как магнитодипольные переходы λ_{MD} находятся в области СВЧ. Например, в ферритах-гранатах электродипольные резонансы (λ_{ED}) находятся в области $\lambda_{\text{ED}} \sim 300\text{--}550$ нм. Поэтому в ближнем ИК диапазоне (длина волны оптического излучения $\lambda > 1200\text{--}3000$ нм) можно считать, что $\lambda \gg \lambda_{\text{ED}}$ и $\lambda \ll \lambda_{\text{MD}}$.

Предполагая магнитооптические переходы диамагнитного типа [19], можно получить явный вид для диагональных [21–23] и недиагональных [24] элементов тензоров диэлектрической и магнитной проницаемостей магнетика (см. формулы (A.1)–(A.4)

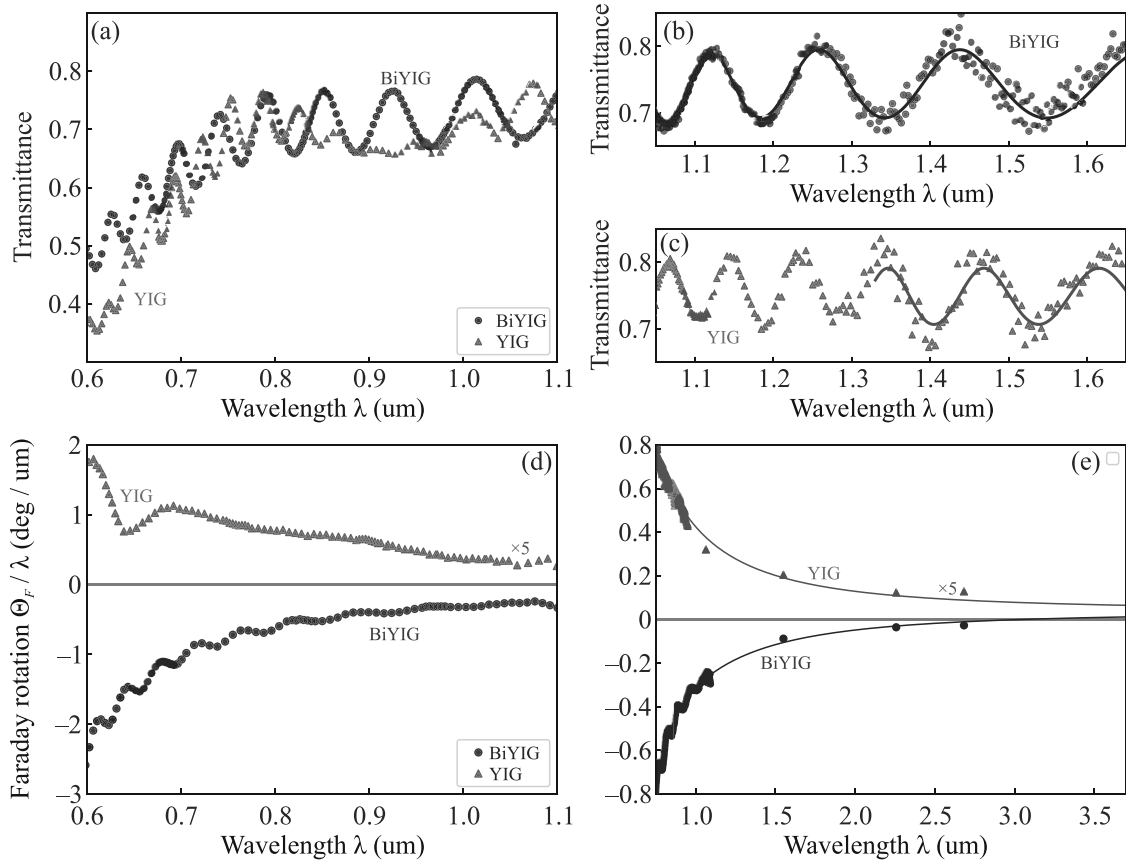


Рис. 2. (Цветной онлайн) Экспериментальные магнитооптические спектры исследуемых образцов ВФГ (синие точки и кривые) и ЖИГ (красные точки и кривые). (a), (b), (c) – Спектры коэффициента оптического пропускания; (d), (e) – спектры угла Фарадея, который измерен при приложении внешнего магнитного поля величиной 250 мТл по нормали к образцу. Свет падает по нормали на образец. Экспериментальные данные показаны в виде точек. Сплошные кривые на (b), (c) и (e) показывают аппроксимацию экспериментальных данных теоретическими выражениями, необходимую для подбора магнитооптических параметров образцов

Приложения). Учитывая $\lambda_{MD} \gg \lambda \gg \lambda_{ED}$ и ограничиваясь в (A.1), (A.2) только одним электродипольным резонансом, который дает основной вклад в ближнем ИК диапазоне, получим следующие приближения уравнений (A.1)–(A.4):

$$\varepsilon_{xx}(\omega) = 1 + \frac{f\omega_p^2}{\omega_{ED}^2} + \frac{f\omega_p^2}{\omega_{ED}^2} \left(\frac{\omega}{\omega_{ED}} \right)^2, \quad (5a)$$

$$g = i\varepsilon_{xy}(\omega) = \quad (5b)$$

$$= \frac{f\omega_p^2}{\omega_{ED}^2} \left[\left(1 - \frac{6\Gamma^2}{\omega_{ED}^2} + \frac{2\Delta^2}{\omega_{ED}^2} \right) \frac{\omega}{\omega_{ED}} + \frac{2\Delta}{\omega_{ED}} \left(\frac{\omega}{\omega_{ED}} \right)^3 \right],$$

$$\mu_{xx}(\omega) = 1, \quad (5c)$$

$$g_M = i\mu_{xy}(\omega) = \frac{4\pi M\gamma}{\omega}, \quad (5d)$$

где параметры f , ω_p , Γ , Δ , ω_0 , γ , M определяются из (A.1)–(A.4) (см. Приложение).

В данном приближении из (2) следует, что угол Фарадея можно записать:

$$\theta_F = -\frac{\pi l}{\sqrt{\varepsilon_{xx}}} \left(a + \frac{b}{\lambda^2} + \frac{c}{\lambda^4} \right), \quad (6)$$

где коэффициент $a = \frac{2M\gamma}{c}$ определяет магнитодипольный вклад, а коэффициенты b, c определяются выражениями (A.6), (A.7) и зависят от параметров электродипольного резонанса. Таким образом, в ближнем ИК магнитодипольный вклад в эффект Фарадея не зависит от длины волны, что было показано ранее экспериментально в [21], а электродипольный вклад убывает с длиной волны квадратично.

Рассмотрим теперь спектральную зависимость величины эффективного магнитного поля ОЭФ. Из (4) и (5) следует, что ОЭФ, создаваемый оптической волной с круговой поляризацией в ближнем ИК-диапазоне, может быть описан как:

$$H_{\text{IFE}}(\lambda) = \frac{E_0^2}{4\pi M} (a\lambda + b/\lambda + c/\lambda^3). \quad (7)$$

Следовательно, при увеличении длины волны в ближнем ИК-диапазоне магнитодипольный вклад в ОЭФ возрастает и становится определяющим.

Рассмотрим зависимость ОЭФ от длины волны на примере пленок ферритов-гранатов двух типов: железонитриевый гранат (ЖИГ) $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (3.5 мкм) и висмут-замещенный феррит-гранат (ВФГ) $\text{Bi}_{1.1}\text{Y}_{0.9}\text{Lu}_{1.0}\text{Fe}_{4.5}\text{Sc}_{0.5}\text{O}_{12}$ (2.1 мкм). В ВФГ магнитооптические эффекты, обусловленные электродипольными переходами, почти на порядок величины превышают эффекты в ЖИГ, что связано с тем, что добавление ионов висмута усиливает и смещает определенные магнитооптические переходы в ионах Fe^{3+} , а также увеличивает их расщепление [25, 26]. Кроме того, в ВФГ на длинах волн выше 500 нм становится доминирующим резонанс с отрицательным углом Фарадея, что приводит к тому, что углы Фарадея для ЖИГ и ВФГ противоположны по знаку [26].

Для оценки эффективного поля ОЭФ, прежде всего, необходимо определить из спектров оптического пропускания и эффекта Фарадея (рис. 2) параметры a , b и c , используя уравнения (5), (6) (см. Приложение):

для ЖИГ:

$$a = -4.74 \cdot 10^{-5} \frac{1}{\text{мкм}}, \quad b = -4.23 \cdot 10^{-4} \text{ мкм}, \\ c = -4.35 \cdot 10^{-5} \text{ мкм}^3$$

и для ВФГ:

$$a = -1.47 \cdot 10^{-4} \frac{1}{\text{мкм}}, \quad b = 1.35 \cdot 10^{-3} \text{ мкм}, \\ c = 4.75 \cdot 10^{-5} \text{ мкм}^3.$$

Знак a определяется знаком магнитодипольного вклада в угол Фарадея, для ВФГ и для ЖИГ он одинаковый. В то же время, для ЖИГ $b, c < 0$, а для ВФГ $b, c > 0$, так как электродипольный вклад в ВФГ и ЖИГ определяется разными резонансами. Видно, что в диапазоне длин волн 600–1100 нм удельный угол Фарадея для ЖИГ почти в пять раз меньше величины угла Фарадея для ВФГ, однако ожидается, что они будут сравнимы для диапазона длин волн более 2 мкм, поскольку на таких длинах волн вклад от электродипольных переходов становится несущественным. Магнитодипольный вклад для обоих образцов имеет одинаковый порядок и сходится с результатами работы [21].

При найденных значениях параметров a и b электродипольные и магнитодипольные вклады в ОЭФ

(см. ур. (7)) сравниваются при $\lambda_1 = 3.04$ мкм для ЖИГ и при $\lambda_1 = 2.97$ мкм для ВФГ. При этом зависимости $H_{\text{IFE}}(\lambda)$ для ферритов-гранатов данных двух типов имеют вид (рис. 3). Точки на графиках показывают $H_{\text{IFE}}(\lambda_1)$.

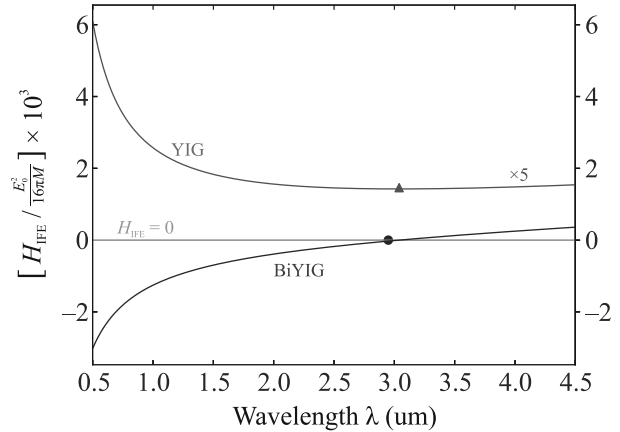


Рис. 3. (Цветной онлайн) Поведение зависимости эффективного поля ОЭФ от длины волны

Новый вклад в ОЭФ может быть обнаружен экспериментально, например, используя фемтосекундные лазерные импульсы по методике “накачка–зондирование”, в которой мощный лазерный импульс круговой поляризации – импульс накачки, используют для возбуждения спиновой динамики, а менее мощный линейно поляризованный импульс зондирования – для ее регистрации. При этом длина волны импульса накачки 4 должна превышать λ_1 , т.е. быть более 2.5 мкм для ЖИГ и более 2.7 мкм для ВФГ. На эксперименте для пленки ВФГ ожидается увидеть исчезновение возбуждаемой прецессии при длинах волн импульса накачки около λ_1 , а также изменение фазы сигнала на π при прохождении длины волны λ_1 , однако частота прецессии и коэффициент затухания Гильберта должны остаться неизменными. В случае пленок ЖИГ ожидается получить увеличение амплитуды прецессии при длинах волн более λ_1 .

Тем не менее экспериментально выявить магнитодипольный вклад в ОЭФ является непростой задачей, поскольку для плоской волны с круговой поляризацией и $\mathbf{H}_{\text{IFE}}^{(\text{ED})}$, и $\mathbf{H}_{\text{IFE}}^{(\text{MD})}$ присутствуют одновременно. Однако ситуация кардинально меняется в случае, когда в магнетике возбуждается оптическая мода, например, волноводная или плазмон-поляритонная мода. Недавно было показано для обычного, электро-дипольного приближения, что для ТМ поляризованных оптических мод эффективное магнитное поле, характеризующее опти-

магнотонный эффект, направлено в плоскости образца, перпендикулярно направлению распространения оптической моды [27, 28]. Поскольку у ТМ-моды есть только лишь одна поперечная компонента оптического магнитного поля, то эта мода не может создать магнито-дипольный вклад в ОЭФ и для нее $H_{\text{IFE}}^{(\text{MD})} = 0$. В то же время для ТЕ-моды, у которой есть лишь одна поперечная компонента электрического поля, ситуация должна быть диаметрально противоположна – $H_{\text{IFE}}^{(\text{ED})} = 0$, в то время как исследуемая здесь магнитодипольная компонента поля ОЭФ существует. Действительно, из (3) следует, что ТЕ-мода, для которой выполнены соотношения:

$$\begin{aligned} E_y &= E_{0y}(z)e^{i(\omega t - k_x x)}, \\ H_z &= -\frac{i}{\omega\mu} \frac{\partial E_y}{\partial x} = -\frac{k_x}{\omega\mu} E_y, \\ H_x &= \frac{i}{\omega\mu} \frac{\partial E_y}{\partial z} = \frac{i}{\omega\mu} \frac{\partial E_{0y}}{\partial z} e^{i(\omega t - k_x x)}, \end{aligned}$$

где $k_x = k_0 n_\beta$ (n_β – это показатель преломления моды) индуцирует в магнетике эффективное магнитное поле ОЭФ:

$$\mathbf{H}_{\text{IFE}} = \mathbf{H}_{\text{IFE}}^{(\text{ME})} = \frac{k_x g_M}{16\pi M(\omega\mu)^2} E_{0y} \frac{\partial E_{0y}}{\partial z} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (8)$$

Следовательно, чистый магнитодипольный ОЭФ может наблюдаться в прозрачном магнетике при возбуждении ТЕ-поляризованной волноводной моды. Таким образом, в работе показано, что магнитодипольный вклад в ОЭФ растет при увеличении длины волны, а также получена оценка для электродипольных и магнитодипольных вкладов в ЖИГ и в ВФГ для прямого эффекта Фарадея и эффективно поля ОЭФ. При возбуждении ТЕ-поляризованной волноводной моды можно получить только магнитодипольный вклад.

Приложение

Магнитооптические переходы диамагнитного типа, которые заключаются в электронных переходах из синглетного основного состояния $|e_\pm\rangle$ в возбужденные состояния $|e_\pm\rangle$, расщепленные за счет спин-орбитального взаимодействия на величину 2Δ (рис. 1А), приводят к диагональным [21–23] и недиагональным [24] элементам тензоров диэлектрической и магнитной проницаемостей магнетика, которые определяются выражениями:

$$\varepsilon_{xx} = 1 + \omega_p^2 \Sigma_\pm f_\pm \frac{\omega_{\text{ED}}^2 - \omega^2 + \Gamma^2 - i2\omega\Gamma}{(\omega_{\text{ED}\pm}^2 - \omega^2 + \Gamma^2)^2 + (2\omega\Gamma)^2} \quad (\text{A.1})$$

$$\varepsilon_{xy} = \frac{i\omega_p^2}{2} \Sigma_\pm \times \quad (\text{A.2})$$

$$\begin{aligned} &\times \frac{(\pm 1)f_\pm}{\omega_{\text{ED}\pm}} \frac{\omega(\omega_{\text{ED}}^2 - \omega^2 - \Gamma^2) - i\Gamma(\omega_{\text{ED}}^2 + \omega^2 + \Gamma^2)}{(\omega_{\text{ED}\pm}^2 - \omega^2 + \Gamma^2)^2 + (2\omega\Gamma)^2}, \\ \mu_{xx} &= 1 + 4\pi\gamma M \times \quad (\text{A.3}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &\times \frac{\omega_{\text{MD}}[\omega_{\text{MD}}^2 - (1 - \alpha_G^2)\omega^2] - i\alpha_G\omega[\omega_{\text{MD}}^2 + (1 + \alpha_G^2)\omega^2]}{[\omega_{\text{MD}}^2 - (1 + \alpha_G^2)\omega^2]^2 + 4\alpha_G^2\omega^2\omega_{\text{MD}}^2} \\ \mu_{xy} &= 4\pi\gamma M \frac{i\omega[\omega_{\text{MD}}^2 - (1 + \alpha_G^2)\omega^2] + 2\alpha_G\omega^2\omega_{\text{MD}}}{[\omega_{\text{MD}}^2 - (1 + \alpha_G^2)\omega^2]^2 + 4\alpha_G^2\omega^2\omega_{\text{MD}}^2}, \quad (\text{A.4}) \end{aligned}$$

где ω_p – плазменная частота, $\omega_{\text{ED}\pm} \pm \Delta$ – резонансные частоты электродипольных переходов для света с левой и правой круговой поляризацией, $\omega_{\text{ED}} = 2\pi c/\lambda_{\text{ED}}$, $\omega_{\text{MD}} = 2\pi c/\lambda_{\text{MD}}$ – это частоты резонансных электродипольных и магнитодипольных переходов соответственно, $\omega = 2\pi c/\lambda$ – частота света, Γ – половина ширины линии перехода между основным состоянием $\langle g|$ и возбужденными состояниями $|e_\pm\rangle$, $f_\pm \approx (f/2)(1 \pm \Delta/\omega_{\text{ED}})$ – силы осцилляторов для левой и правой круговых поляризаций, γ – гиромагнитное отношение, α_G – параметр затухания Гильберта, M – намагниченность образца.

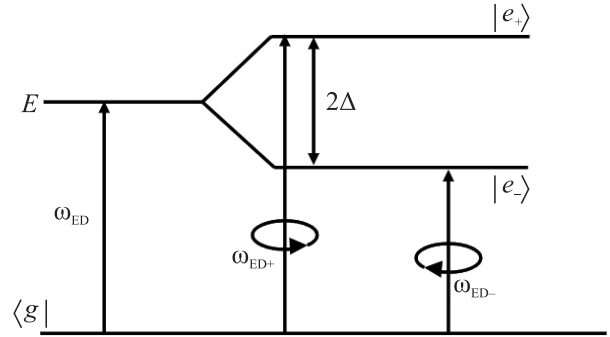


Рис. 1А. Схема энергетической диаграммы для одного резонанса (не масштабирована), где $\langle g|$ – основное состояние и $|e_\pm\rangle$ – возбужденные состояния

В работе исследовались тонкие пленки, выращенные методом жидкофазной эпитаксии на подложке гадолиний-галлиевого граната (ГТГ). Амплитудный коэффициент пропускания и коэффициент пропускания в этой конфигурации равен:

$$\begin{aligned} t_2 &= \frac{4n_1 n_2 e^{ik_2 h}}{(n_1 + n_2)(n_2 + n_3) - (n_2 - n_3)(n_2 - n_1) e^{2ik_2 h}}, \\ T &= 0.89 \cdot \frac{n_3}{n_1} \cdot |t_2|^2, \quad (\text{A.5}) \end{aligned}$$

где коэффициент 0.89 отвечает за пропускание подложки ГГГ. $n_1 = 1$, n_2 , $n_3 = 2$ – показатели преломления воздуха, пленки, подложки соответственно.

Спектры угла Фарадея и пропускания при $\lambda < 1000$ нм получены с помощью галогеновой лампы, коллимированный пучок света поляризовался призмой Глана–Тейлора, затем фокусировался линзой (фокусное расстояние 30 см) на образец в пятно диаметром 250 мкм, свет падал перпендикулярно к поверхности пленки. Образец находился в области магнитного поля (до 300 мТл) от тороидальной катушки. При этом величина магнитного поля превышала поле насыщения магнитной пленки по нормали к пленке. После прохождения через пленку свет снова коллимировался и проходил через анализатор (еще одну призму Глана–Тейлора), после чего фокусировался на входной щели спектрометра. Поляризатор и анализатор были скрещены под углом 45 градусов.

Величина угла Фарадея в ближнем ИК-диапазоне при дискретных значениях $\lambda > 1000$ нм была получена из гистерезиса эффекта Фарадея образца в нормальном магнитном поле, которое изменялось от -0.3 Тл до 0.3 Тл с использованием одноканального фотоприемника. Лазерный луч света проходил через два поляризатора, скрещенных под углом 45 градусов.

При аппроксимации коэффициента пропускания (рис. 2b, c) с помощью уравнения (A.5) n_2 был найден по формуле (см. (5a)). В результате аппроксимации получены значения $\varepsilon_{xx}(\lambda) = n_2^2(\lambda)$, что дало возможность использовать для аппроксимации спектра угла Фарадея (рис. 2e) формулу

$$\theta_F = -\frac{\pi l}{\sqrt{\varepsilon_{xx}\mu_{xx}}} \left(a + \frac{b}{\lambda^2} + \frac{c}{\lambda^4} \right)$$

и найти коэффициенты a , b и c . В частности, коэффициенты b и c электродипольного вклада определяются через параметры, входящие в диагональные и недиагональные компоненты тензора ε_{ij} (уравнения (A.1)–(A.2)):

$$b = \frac{f\omega_p^2}{\omega_{ED}^2} \left(1 - \frac{6\Gamma^2}{\omega_{ED}^2} + \frac{2\Delta^2}{\omega_{ED}^2} \right) \lambda_{ED}, \quad (A.6)$$

$$c = \frac{f\omega_p^2}{\omega_{ED}^2} \frac{2\Delta}{\omega_{ED}} (\lambda_{ED})^3. \quad (A.7)$$

Финансирование работы. Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда # 23-12-00310.

Конфликт интересов. Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

1. L. P. Pitaevskii, Sov. Phys. JETP **12**(5), 1008 (1961).
2. J. P. van der Ziel, P. S. Pershan, and L. D. Malmstrom, Phys. Rev. Lett. **15**(5), 190 (1965).
3. A. V. Kimel, A. Kirilyuk, P. A. Usachev, R. V. Pisarev, A. M. Balbashov, and T. Rasing, Nature **435**(7042), 655 (2005).
4. R. Iida, T. Satoh, T. Shimura, K. Kuroda, B. A. Ivanov, Y. Tokunaga, and Y. Tokura, Phys. Rev. B **84**(6), 064402 (2011).
5. T. Satoh, S.-J. Cho, R. Iida, T. Shimura, K. Kuroda, H. Ueda, Yu. Ueda, B. A. Ivanov, F. Nori, and M. Fiebig, Phys. Rev. Lett. **105**(7), 077402 (2010).
6. F. Hansteen, A. Kimel, A. Kirilyuk, and T. Rasing, Phys. Rev. B **73**(1), 014421 (2006).
7. F. Atoneche, A. M. Kalashnikova, A. V. Kimel, A. Stupakiewicz, A. Maziewski, A. Kirilyuk, and T. Rasing, Phys. Rev. B **81**(21), 214440 (2010).
8. Y. Kajiwar, K. Harii, S. Takahashi, J. Ohe, K. Uchida, M. Mizuguchi, H. Umezawa, H. Kawai, K. Ando, K. Takanashi, S. Maekawa, and E. Saitoh, Nature **464**(7286), 262 (2010).
9. T. Satoh, Y. Terui, R. Moriya, B. A. Ivanov, K. Ando, E. Saitoh, T. Shimura, and K. Kuroda, Nat. Photonics **6**(10), 662 (2012).
10. S. Parchenko, A. Stupakiewicz, I. Yoshimine, T. Satoh, and A. Maziewski, Appl. Phys. Lett. **103**(17), 172402 (2013).
11. I. V. Savochkin, M. Jackl, V. I. Belotelov, I. A. Akimov, M. A. Kozhaev, D. A. Sylgacheva, A. I. Chernov, A. N. Shaposhnikov, A. R. Prokopov, V. N. Berzhansky, D. R. Yakovlev, A. K. Zvezdin, and M. Bayer, Sci. Rep. **7**(1), 5668 (2017).
12. A. E. Khramova, M. Kobecki, I. A. Akimov, I. V. Savochkin, M. A. Kozhaev, A. N. Shaposhnikov, V. N. Berzhansky, A. K. Zvezdin, M. Bayer, and V. I. Belotelov, Phys. Rev. B **107**(6), 064415 (2023).
13. M. A. Kozhaev, A. I. Chernov, D. A. Sylgacheva, A. N. Shaposhnikov, A. R. Prokopov, V. N. Berzhansky, A. K. Zvezdin, and V. I. Belotelov, Sci. Rep. **8**(1), 11435 (2018).
14. D. A. Sylgacheva, N. E. Khokhlov, P. I. Gerevenkov, I. A. Filatov, M. A. Kozhaev, I. V. Savochkin, A. N. Kalish, A. M. Kalashnikova, and V. I. Belotelov, Nanophotonics **11**, 3169 (2022).
15. D. M. Krichevsky, V. A. Ozerov, A. V. Bel'kova, D. A. Sylgacheva, A. N. Kalish, S. A. Evstigneeva, A. S. Pakhomov, T. V. Mikhailova, S. D. Lyashko, A. L. Kudryashov, E. Yu. Semuk, A. I. Chernov, V. N. Berzhansky, and V. I. Belotelov, Nanophotonics **13**, 299 (2024).
16. Y. R. Shen and N. Bloembergen, Phys. Rev. **143**(2), 372 (1966).

17. A. M. Kalashnikova, A. V. Kimel, R. V. Pisarev, V. N. Gridnev, A. Kirilyuk, and T. Rasing, *Phys. Rev. Lett.* **99**(16), 167205 (2007).
18. P. S. Pershan, J. P. van der Ziel, and L. D. Malmstrom, *Phys. Rev.* **143**(2), 574 (1966).
19. A. K. Zvezdin and V. A. Kotov, *Modern Magnetooptics and Magneto-optical Materials*, 1st ed., CRC Press, London (1997).
20. Г. С. Кринчик, *Физика магнитных явлений*, 2-е изд., доп., Изд-во Московского ун-та, М. (1985).
21. G. S. Krinchik and M. V. Chetkin, *Usp. Fiz. Nauk* **98**(5), 3 (1969).
22. G. A. Allen and G. F. Dionne, *J. Appl. Phys.* **73**(10), 6130 (1993).
23. D. O. Dzibrou and A. M. Grishin, *J. Appl. Phys.* **106**(4), 043901 (2009).
24. A. G. Gurevich and G. A. Melkov, *Magnetization Oscillations and Waves*, 1st ed., CRC Press, London (1996).
25. P. Hansen and J.-P. Krumme, *Thin Solid Films* **114**(1–2), 69 (1984).
26. S. Wittekoek, T. J. A. Popma, J. M. Robertson, and P. F. Bongers, *Phys. Rev. B* **12**(7), 2777 (1975).
27. V. I. Belotelov and A. K. Zvezdin, *Phys. Rev. B* **86**(15), 155133 (2012).
28. D. M. Krichevsky, D. O. Ignatyeva, V. A. Ozerov, and V. I. Belotelov, *Phys. Rev. Appl.* **15**(3), 034085 (2021).

Локальные поверхностные плазмонные резонансы в пленочных структурах Cu/As₂Se₃¹⁾

В. Я. Когай²⁾, Г. М. Михеев

Удмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения РАН, 426067 Ижевск, Россия

Поступила в редакцию 14 июня 2024 г.

После переработки 5 июля 2024 г.

Принята к публикации 5 июля 2024 г.

Впервые синтезированы плазмонные наноструктуры в результате диффузии Cu в пленку As₂Se₃ при формировании пленочной структуры Cu/As₂Se₃ последовательным напылением в вакууме Cu и As₂Se₃. Методом спектроскопической эллисометрии получены спектры коэффициентов экстинкции и показателя преломления, а также действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости синтезированных структур в диапазоне длин волн 240–2500 нм, свидетельствующие о наличии локализованных поверхностных плазмонных резонансов. Показано, что изменением толщины пленки меди и термическим отжигом можно управлять частотным положением плазмонных резонансов в диапазоне длин волн от 470 до 660 нм.

DOI: 10.31857/S0370274X24080061, EDN: QYINTH

В настоящее время исследованию локализованного поверхностного плазмонного резонанса (ЛППР) уделяется повышенное внимание из-за особенностей оптических свойств металлических наночастиц [1–4]. Плазмонные резонансы золотых, серебряных и медных наночастиц, лежащие в видимой области спектра, подробно изучены экспериментально и теоретически [5]. Многочисленные работы в области плазмоники направлены на установление взаимосвязи между геометрией, морфологией и составом наночастиц и их оптическими свойствами [1, 6–8]. ЛППР находит широкое применение в различных областях, включая сенсорику, фотокатализ, фотовольтаику и биомедицину [9].

Одним из хорошо известных эффектов, базирующихся на явлении ЛППР, является гигантское комбинационное рассеяние света (*surface enhanced Raman scattering*) [10–12], позволяющее детектировать и исследовать различные классы биообъектов, в том числе низкомолекулярные субстанции [13] и вирусы [14]. При ЛППР в пленочных структурах в спектре оптического поглощения наблюдается максимум коэффициента экстинкции. Положение этого максимума зависит от таких факторов, как диэлектрическое окружение, свойства материала наночастиц, размер и форма наночастиц, а также расстояние между ними [15–17]. В исследованиях по ЛППР в

качестве материала наночастиц обычно используются благородные металлы (золото, серебро, платина и палладий) [18]. Для эффективной реализации ЛППР необходимо, чтобы наночастицы были стабильны во времени [13, 19], модуль отрицательной действительной части диэлектрической проницаемости металлического материала имел большую величину, а ее мнимая часть была малой в широком диапазоне длин волн [17]. Последним двум условиям хорошо удовлетворяет медь [18]. Кроме того, медь является универсальным материалом, обладающим превосходной электропроводностью и низкой стоимостью. Поэтому в настоящее время наночастицы меди находят широкое применение при создании различных наноструктур, обладающих свойствами ЛППР [20–23]. Однако наночастицы меди, полученные, например, методами наносферной литографии [17] или электрохимическим осаждением [24], склонны к окислению, что существенно ослабляет ЛППР [17]. В связи с этим для формирования наночастиц меди в диэлектрической матрице используются специальные методы, такие как лазерная абляция меди в жидких средах [25], одновременное распыление мишени из меди и кварца с помощью атомного пучка [26], внедрение ионов меди в стекло посредством термического ионообмена [27] и др.

Целью данной работы является синтез и исследование плазмонных наноструктур, полученных диффузией Cu в пленку As₂Se₃ при формировании пленочной структуры Cu/As₂Se₃ методом вакуумного термического напыления.

¹⁾См. дополнительный материал к данной статье на сайте нашего журнала www.jetpletters.ac.ru

²⁾e-mail: vkogai@udman.ru

Пленочная структура Cu/As₂Se₃ была выбрана исходя из следующих соображений. Во-первых, согласно [28] в системе Cu–As–Se наибольшей способностью к стеклообразованию с Cu обладают сплавы с соотношением As и Se, изменяющимся от 1:1 до 1:2.5. В такие сплавы можно ввести до 25 ат. % Cu. Стеклообразованию в этой системе способствует взаимодействие всех трех компонентов в соизмеримом количестве. Образующиеся при этом трехкомпонентные структурные единицы с наибольшей вероятностью будут относиться к соединению CuAsSe₂. Тонкие пленки As₂Se₃, полученные в неравновесных условиях (высокие скорости осаждения и низкие температуры подложки), содержат высокие концентрации точечных, линейных и объемных дефектов, что способствует накоплению энергии упругих напряжений. Релаксация этой энергии приводит к диффузии Cu в пленку As₂Se₃ и протеканию твердофазной химической реакции с образованием стеклообразного тройного соединения CuAsSe₂ [29]. Во-вторых, последовательность нанесения сначала слоя Cu, а затем As₂Se₃ будет способствовать диффузионному массопереносу Cu в пленку As₂Se₃. Часть Cu, диффундируя в пленку As₂Se₃, будет вступать в твердофазную химическую реакцию с As и Se, образуя стеклообразное тройное соединение CuAsSe₂. Другая ее часть в виде мелкодисперсных наночастиц Cu будет находиться в матрице стеклообразного CuAsSe₂, что позволит защитить металлические наночастицы Cu от окисления.

В настоящей работе исследовалось влияние толщины пленки Cu и термического отжига на ЛППР, возникающий в пленочной структуре Cu/As₂Se₃.

Наноразмерные пленочные структуры Cu/As₂Se₃ формировались на стеклянной подложке размером 15 × 12 мм. Испарение исходных навесок Cu и As₂Se₃ производилось в рабочей камере при вакууме 10^{−3} Па и температуре стеклянной подложки 298 К. При формировании пленочных структур Cu/As₂Se₃ во всех исследуемых образцах толщина пленки As₂Se₃ была одинаковой и составляла 50 нм, а толщина пленки Cu – 35, 45 и 60 нм. Таким образом, были получены по два образца пленочных структур Cu(35 нм)/As₂Se₃(50 нм), Cu(45 нм)/As₂Se₃(50 нм) и Cu(60 нм)/As₂Se₃(50 нм), причем, каждая пара образцов была синтезирована одновременно в едином вакуумном цикле при одинаковых условиях. Исследования оптических свойств первой партии образцов Cu(35 нм)/As₂Se₃(50 нм), Cu(45 нм)/As₂Se₃(50 нм) и Cu(60 нм)/As₂Se₃(50 нм) проводились непосредственно после синтеза, а второй партии – после их термического отжига при $T = 408$ К в те-

чение 1 ч в атмосфере воздуха. Такая методика позволяла определить влияние термического отжига на оптические свойства полученных пленок Cu(35 нм)/As₂Se₃(50 нм), Cu(45 нм)/As₂Se₃(50 нм) и Cu(60 нм)/As₂Se₃(50 нм).

Рентгенно-фазовый анализ синтезированных пленок проводился на дифрактометре D2 PHASER (Bruker) с возбуждающим излучением CuK_α на длине волны 0.1541 нм. Оптические свойства полученных пленок изучались на спектроскопическом эллипсометре SENresearch 4.0 серии SER 850 (SENTECH Instruments GmbH) в широком диапазоне длин волн от 240 до 2500 нм. Получение спектральных зависимостей показателя преломления $n(\lambda)$ и коэффициента экстинкции $k(\lambda)$, а также действительной $\epsilon_1(\lambda)$ и мнимой $\epsilon_2(\lambda)$ частей диэлектрической проницаемости синтезированных пленок осуществлялось аппроксимацией эллипсометрических параметров $\Psi(\lambda)$ и $\Delta(\lambda)$ (см. дополнительные материалы, Детали работы на эллипсометре). Эти параметры, характеризующие амплитудные и фазовые изменения отраженного от пленки светового пучка при заданном угле падения света, обрабатывались с помощью программного обеспечения SPECTRARAY. При этом было получено очень хорошее совпадение аппроксимирующих функций с экспериментальными данными со среднеквадратичной ошибкой менее 0.2 (см. дополнительные материалы, рис. S1).

На рисунке 1 представлены дифрактограммы полученных пленочных структур Cu(35 нм)/As₂Se₃(50 нм), Cu(45 нм)/As₂Se₃(50 нм) и Cu(60 нм)/As₂Se₃(50 нм) до их термического отжига. На дифрактограмме образца Cu(35 нм)/As₂Se₃(50 нм) отражений от кристаллических фаз не наблюдается. Это свидетельствует о том, что Cu, диффундируя в пленку As₂Se₃, вступает в химическую твердофазную реакцию с As и Se с образованием стеклообразной фазы CuAsSe₂ либо находится в стеклообразной матрице стекла CuAsSe₂ в виде мелкодисперсных наночастиц Cu. С увеличением толщины пленки Cu на дифрактограммах образцов Cu(45 нм)/As₂Se₃(50 нм) и Cu(60 нм)/As₂Se₃(50 нм) наблюдаются низкоинтенсивные дифракционные пики от кубической фазы Cu при угле $2\theta = 43.4^\circ$ (PDF 03-065-9743) (рис. 1). По-видимому, не вся Cu диффундирует в пленку As₂Se₃, а незначительная часть ее в виде тонкой пленки остается на поверхности стеклянной подложки. Средние размеры кристаллитов Cu, рассчитанные с помощью программы DIFFRAC.EVA составляли 14 нм.

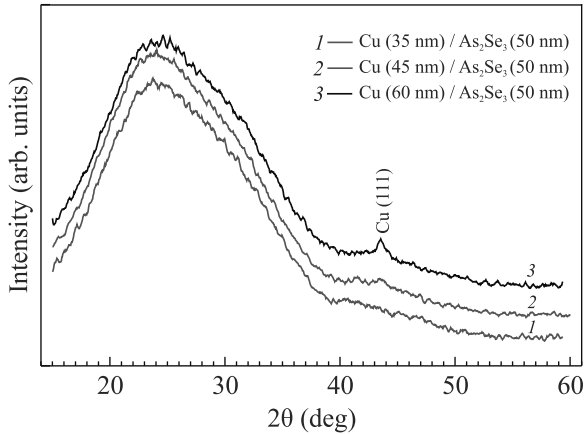


Рис. 1. (Цветной онлайн) Дифрактограммы исходных пленочных структур Cu(35 нм)/As₂Se₃(50 нм), Cu(45 нм)/As₂Se₃(50 нм), Cu(60 нм)/As₂Se₃(50 нм), содержащих пленку Cu различной толщины

На рисунке 2 представлены спектральные зависимости коэффициента экстинкции $k(\lambda)$ и показателя преломления $n(\lambda)$ однослойной пленки As₂Se₃, полученной при температуре стеклянной подложки $T = 298$ К. Толщина пленки As₂Se₃ составляла 50 нм

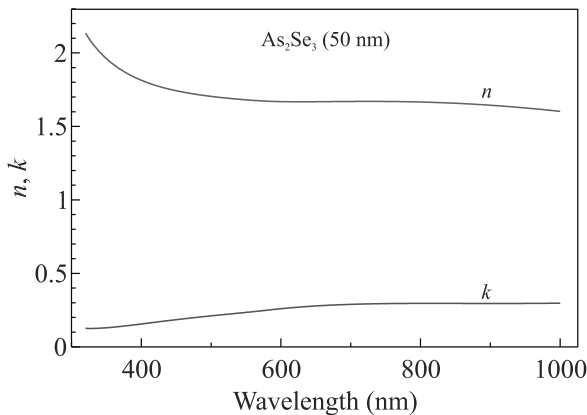


Рис. 2. (Цветной онлайн) Спектральные зависимости коэффициента экстинкции $k(\lambda)$ и показателя преломления $n(\lambda)$ однослойной пленки As₂Se₃ толщиной 50 нм, полученной при температуре стеклянной подложки $T = 298$ К

Из рисунка 2 видно, что в диапазоне длин волн от 320 до 660 нм коэффициент экстинкции k увеличивается с 0.13 до 0.30, а затем выходит на плато. Максимум коэффициента экстинкции k , характерного для эффекта ЛППР, на спектральной зависимости $k(\lambda)$ не наблюдается. В диапазоне длин волн 320–1000 нм значения показателя преломления уменьшаются с 2.14 до 1.60.

На рисунке 3 представлены спектры коэффициентов экстинкции $k(\lambda)$ и показателя преломления $n(\lambda)$ исследуемых пленочных структур Cu(35 нм)/As₂Se₃(50 нм), Cu(45 нм)/As₂Se₃(50 нм) и Cu(60 нм)/As₂Se₃(50 нм) до и после их термического отжига. Представленные спектры $k(\lambda)$ характеризуются ярко выраженными резонансными пиками в видимой области. Полученные результаты с учетом отрицательной действительной части диэлектрической проницаемости (рис. 4) могут быть объяснены возбуждением ЛППР в наночастицах Cu малых размеров. Они могут возникать в результате диффузии Cu в пленку As₂Se₃ при релаксации энергии упругих напряжений в пленке As₂Se₃ [29].

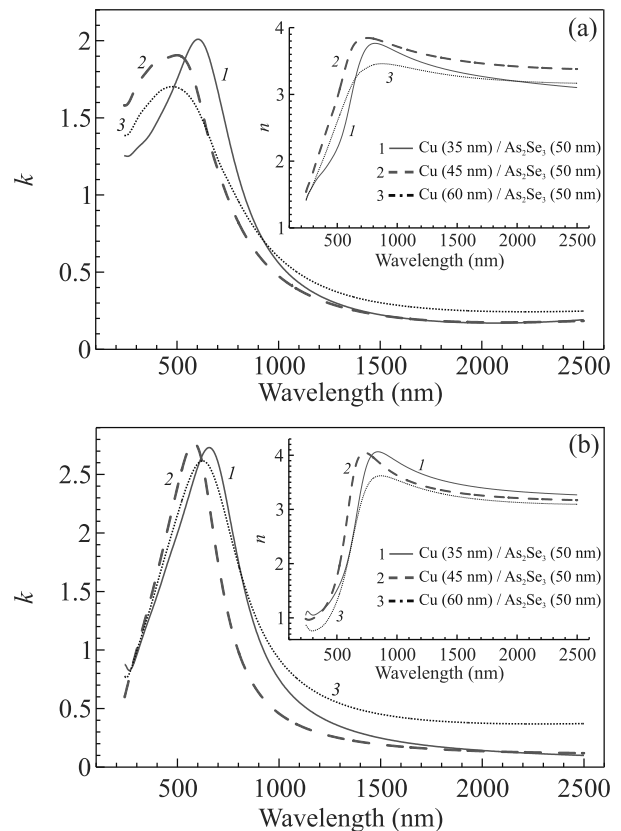


Рис. 3. (Цветной онлайн) Спектры коэффициента экстинкции $k(\lambda)$ и показателя преломления $n(\lambda)$ исходных (а) и отожженных (б) пленочных структур Cu(35 нм)/As₂Se₃(50 нм), Cu(45 нм)/As₂Se₃(50 нм), Cu(60 нм)/As₂Se₃(50 нм)

В диапазоне длин волн 240–870 нм в исходных пленочных структурах значения показателя преломления n возрастают, достигая своего максимума для образца Cu(35 нм)/As₂Se₃(50 нм) с 1.41 до 3.77, для Cu(45 нм)/As₂Se₃(50 нм) с 1.54 до 3.85 и для Cu(60 нм)/As₂Se₃(50 нм) с 1.42 до 3.46. Затем вплоть до 2500 нм значения n монотонно убывают

(рис. 3а, вставка). Отжиг синтезированных пленок приводит к значительному увеличению амплитуды плазмонного пика в образце $\text{Cu}(35 \text{ нм})/\text{As}_2\text{Se}_3(50 \text{ нм})$ с 1.99 до 2.73, в $\text{Cu}(45 \text{ нм})/\text{As}_2\text{Se}_3(50 \text{ нм})$ с 1.91 до 2.77 и в $\text{Cu}(60 \text{ нм})/\text{As}_2\text{Se}_3(50 \text{ нм})$ с 1.70 до 2.62, а также к сдвигу максимума коэффициента экстинкции k в длинноволновую область спектра в образце $\text{Cu}(35 \text{ нм})/\text{As}_2\text{Se}_3(50 \text{ нм})$ с 606 до 656 нм, в $\text{Cu}(45 \text{ нм})/\text{As}_2\text{Se}_3(50 \text{ нм})$ с 501 до 580 нм и в $\text{Cu}(60 \text{ нм})/\text{As}_2\text{Se}_3(50 \text{ нм})$ с 471 до 624 нм (рис. 3б). Такой сдвиг может быть обусловлен укрупнением наночастиц [16, 17, 24, 30, 31], отклонением наночастиц от формы шара [32] и увеличением показателя преломления диэлектрической среды [33]. Укрупнение наночастиц меди может происходить в результате их коалесценции в процессе термического отжига. При отжиге исходной пленки находящиеся в ней мелкодисперсные частицы меди (благодаря высокой диффузионной подвижности атомов меди и пониженной точки плавления) сливаются друг с другом. В результате этого происходит их укрупнение. Увеличение показателя преломления после отжига пленок хорошо видно на рис. 3б, вставка. Все это приводит к сдвигу плазмонного резонанса в красную область, что на качественном уровне согласуется с формулами, приведенными в [10, 34].

На рисунке 4 представлены спектры действительной $\varepsilon_1(\lambda)$ и мнимой $\varepsilon_2(\lambda)$ частей диэлектрической проницаемости исходных и отожженных пленочных структур. Видно, что для всех пленок (кроме образца $\text{Cu}(35 \text{ нм})/\text{As}_2\text{Se}_3(50 \text{ нм})$ до термического отжига), в спектрах $\varepsilon_1(\lambda)$ имеются участки с отрицательными значениями ε_1 . Однако в образце $\text{Cu}(35 \text{ нм})/\text{As}_2\text{Se}_3(50 \text{ нм})$ до термического отжига значение ε_1 во всем исследуемом спектральном диапазоне от 240 до 2500 нм принимает положительные значения. Это можно объяснить тем, что при малой концентрации меди степень заполнения диэлектрической матрицы CuAsSe_2 мелкими наночастицами меди незначительна, так как основная часть меди вступает в твердофазную химическую реакцию с As и Se, образуя стеклообразное тройное соединение CuAsSe_2 . Однако с увеличением толщины пленки меди в образцах $\text{Cu}(45 \text{ нм})/\text{As}_2\text{Se}_3(50 \text{ нм})$ и $\text{Cu}(60 \text{ нм})/\text{As}_2\text{Se}_3(50 \text{ нм})$ степень заполнения диэлектрической матрицы CuAsSe_2 наночастицами меди возрастает, что приводит к отрицательным значениям ε_1 в диапазоне длин волн от 240 до 620 нм (рис. 4а). В диапазоне длин волн от 240 до 650 нм после отжига исходных пленок величина ε_1 во всех образцах принимает отрицательные значения (рис. 4б). Это обусловлено тем, что при отжиге пленок в ней

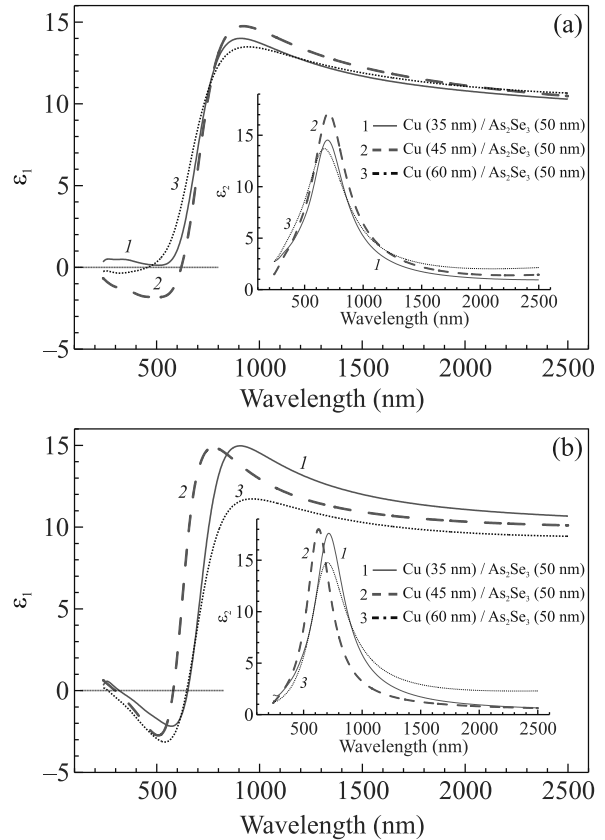


Рис. 4. (Цветной онлайн) Спектры действительной $\varepsilon_1(\lambda)$ и мнимой $\varepsilon_2(\lambda)$ частей диэлектрической проницаемости исходных (а) и отожженных (б) пленочных структур $\text{Cu}(35 \text{ нм})/\text{As}_2\text{Se}_3(50 \text{ нм})$, $\text{Cu}(45 \text{ нм})/\text{As}_2\text{Se}_3(50 \text{ нм})$, $\text{Cu}(60 \text{ нм})/\text{As}_2\text{Se}_3(50 \text{ нм})$

происходит укрупнение наночастиц меди и увеличение площади пустот. Подобные процессы наблюдались другими авторами при изучении оптических свойств несплошных пленок [35, 36]. Для более полного понимания степени заполнения диэлектрической матрицы CuAsSe_2 наночастицами меди необходимо провести моделирование полученных спектров ε_1 и ε_2 по формулам смешения Гарнетта и Бруггемана [37, 38], описывающих эффективную диэлектрическую константу ε_{eff} , что является предметом дальнейших исследований.

Спектральные зависимости мнимой части диэлектрической проницаемости $\varepsilon_2(\lambda)$, как в исходных, так и отожженных пленочных структурах в диапазоне длин волн от 630 до 715 нм имеют максимумы. Причем наибольшее значение $\varepsilon_2 = 18.02$ достигается в отожженном образце $\text{Cu}(45 \text{ нм})/\text{As}_2\text{Se}_3(50 \text{ нм})$ (рис. 4б, вставка).

Таким образом, в работе впервые синтезированы плазмонные наноструктуры в результате диффузии

Cu в пленку As₂Se₃ при формировании пленочных структур Cu/As₂Se₃. Показано, что в исходной пленке, полученной при комнатной температуре, с увеличением толщины пленки Cu происходит уменьшение амплитуды и уширение резонансной линии коэффициента экстинкции k и ее сдвиг в коротковолновую область спектра. Отжиг синтезированных пленок при температуре 408 К в течение 1 ч в атмосфере воздуха приводит к значительному увеличению амплитуды резонансной линии коэффициента экстинкции k и ее сдвигу в длинноволновую область спектра. Действительная часть диэлектрической проницаемости ε_1 в диапазоне длин волн от 240 до 650 нм принимает отрицательные значения, что характерно для плазмонных материалов.

Полученные результаты могут быть использованы при разработке фотовольтаических элементов различного назначения.

Авторы благодарны Т.Н. Могилевой за техническую помощь, оказанную при выполнении работы.

Финансирование работы. Данная работа финансировалась за счет средств бюджета Удмуртского федерального исследовательского центра Уральского отделения Российской академии наук. Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (# гос. регистрации 1021032422167-7-1.3.2.).

Эксперименты выполнены с использованием оборудования центра коллективного пользования “Центра физических и физико-химических методов анализа и изучения свойств и поверхностных характеристик наноструктур, материалов и изделий” Удмуртского Федерального Исследовательского центра Уральского отделения Российской академии наук.

Конфликт интересов. Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

1. S. A. Maier, *Plasmonics: Fundamentals and Applications*, Springer, N.Y. (2007).
2. J. J. Mock, D. R. Smith, and S. Schultz, *Nano Lett.* **3**, 485 (2003).
3. S. Raza, W. Yan, N. Stenger, M. Wubs, and N. A. Mortensen, *Opt. Express* **21**, 203 (2013).
4. V. Amendola, O. M. Bakr, and S. Francesco, *Plasmonics* **5**, 85 (2010).
5. В.В. Климов, *Наноплазмоника*, Физматлит, М. (2009).
6. M. I. Stockman, M. F. Kling, U. Kleineberg, and F. Krausz, *Nat. Photonics* **1**, 539 (2007).
7. D. J. Bergman and M. I. Stockman, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 027402 (2003).
8. M. R. Beversluis, A. Bouhelier, and L. Novotny, *Phys. Rev.* **68**, 115433 (2003).
9. S. F. Bartolucci, A. C. Leff, and J. A. Maurer, *Nanoscale Adv.* **6**, 2499 (2024).
10. В.И. Емельянов, Н.И. Коротеев, *УФН* **135**, 345 (1981).
11. И.Р. Нибиев, Р.Г. Ефремов, Г.Д. Чуманов, *УФН* **154**, 459 (1988).
12. R. Pilot, C. Durante, L. Orian, M. Bhamidipati, and L. Fabris, *Biosensors* **9**, 57 (2019).
13. I. Boginskaya, A. Gainutdinova, A. Gusev, K. Mailyan, A. Mikhailitsyn, M. Sedova, A. Vdovichenko, A. Glushchenkov, A. Dorofeenko, and I. Ryzhikov, *Coatings* **11**, 1171 (2021).
14. N. N. Durmanov, R. R. Guliev, A. V. Eremenko et al. (Collaboration), *Sensors Actuators B Chem.* **257**, 37 (2018).
15. M. Li, S. K. Cushing, and N. Wu, *Analyst* **140**, 386 (2015).
16. M. D. Susman, Y. Feldman, T. A. Bendikov, A. Vaskevich, and I. Rubinstein, *Nanoscale* **9**, 12573 (2017).
17. G. H. Chan, J. Zhao, E. M. Hicks, G. C. Schatz, and R. P. V. Duyne, *Nano Lett.* **7**, 1947 (2007).
18. L. Wang, M. H. Kafshgari, and M. Meunier, *Adv. Funct. Mater.* **30**, 2005400 (2020).
19. А.К. Сарычев, А.В. Иванов, К.Н. Афанасьев, И.В. Быков, И.А. Богинская, И.Н. Курочкин, А.Н. Лагарьков, А.М. Мерзликин, В.В. Михеев, Д.В. Негров, И.А. Рыжиков, М.В. Седова, *Квантовая электроника* **48**, 1147 (2018).
20. J. Huang, X. Wang, X. L. Phuah, P. Lu, Z. Qi, and H. Wang, *Mater. Today Nano* **8**, 100052 (2019).
21. A. R. Indhu, C. Dharanya, and G. Dharmalingam, *Plasmonics* **19**, 1303 (2024).
22. A. E. Fateev, V. S. Antropova, V. Y. Kogai, R. G. Zonov, T. N. Mogileva, and G. M. Mikheev, *Opt. Mater. (Amst.)* **151**, 115361 (2024).
23. Y.-M. Zhao, X.-G. Hu, C. Chen, Z.-H. Wang, A.-P. Wu, H.-W. Zhang, P.-X. Hou, C. Liu, and H.-M. Cheng, *Nano Res.* **17**, 5930 (2024).
24. C. Wei and Q. Liu, *CrystEngComm* **19**, 3254 (2017).
25. P. Liu, H. Wang, X. Li, M. Rui, and H. Zeng, *RSC Adv.* **5**, 79738 (2015).
26. S. Mohapatra, Y. K. Mishra, and A. M. Warriar, *Plasmonics* **7**, 25 (2012).
27. B. Karthikeyan, M. Anija, C. S. S. Sandeep, T. M. M. Nadeer, and R. Philip, *Opt. Commun.* **281**, 2933 (2008).

28. З. У. Борисова, *Халькогенидные полупроводниковые стекла*, Л. университет, Л. (1983).
29. В. Я. Когай, *Письма в ЖТФ* **44**, 3 (2018).
30. T. Lunsken, P. Heister, M. Thamer, C. A. Walenta, A. Kartouzian, and U. Heiz, *Phys. Chem. Chem. Physics*, **17**, 17541 (2015).
31. N. Nilius, N. Ernst, and H. Freund, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 3994 (2000).
32. C. Sönnichsen, T. Franzl, T. Wilk, G. von Plessen, and J. Feldmann, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 077402 (2002).
33. M. Piliarik, P. Kvasnicka, N. Galler, and J. R. Krenn, *Opt. Express* **19**, 9213 (2011).
34. M. Moskovits, *J. Chem. Phys.* **69**, 4159 (1978).
35. D. I. Yakubovsky, Y. V. Stebunov, R. V. Kirtaev, G. A. Ermolaev, M. S. Mironov, S. M. Novikov, A. V. Arsenin, and V. S. Volkov, *Adv. Mater. Interfaces* **6**, 1900196 (2019).
36. D. I. Yakubovsky, Y. V. Stebunov, R. V. Kirtaev, K. V. Voronin, A. A. Voronov, A. V. Arsenin, and V. S. Volkov, *Nanomaterials* **8**, 1058 (2018).
37. Л. А. Головень, В. Ю. Тимошенко, П. К. Кашкаров, *УФН* **177**, 619 (2007).
38. K. N. Afanasev, I. A. Boginskaya, A. V. Dorofeenko, A. V. Gysev, K. A. Mailyan, A. V. Pebalk, V. N. Chvalyn, S. A. Ozerin, M. V. Sedova, I. A. Rodionov, V. V. Pogosov, and I. A. Ryzhikov, *IEEE Trans. Nanotechnol.* **16**, 274 (2017).

Фононные спектры и решеточная теплопроводность высокоэффективного термоэлектрика SnSe

А. Н. Филанович^{†*1)}, А. А. Повзнер⁺

⁺Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, 620002 Екатеринбург, Россия

^{*}Институт физики металлов имени М. Н. Михеева Уральского отделения РАН, 620137 Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 11 июня 2024 г.

После переработки 5 июля 2024 г.

Принята к публикации 5 июля 2024 г.

Селенид олова обладает рекордными значениями термоэлектрической эффективности, что во многом обусловлено его низкой решеточной теплопроводностью, возникающей вследствие сильного решеточного ангармонизма. В данной работе на основе молекулярно-динамических симуляций осуществлен анализ влияния температуры и объема на плотности фононных состояний низкотемпературной фазы SnSe с пространственной группой симметрии $Pnma$. Продемонстрирована стабилизация фазы с кристаллической структурой $Cmcm$ при высоких температурах. Из численного решения линеаризованного транспортного уравнения Больцмана получена аномально низкая решеточная теплопроводность SnSe, которая согласуется с экспериментальными данными в широком интервале температур.

DOI: 10.31857/S0370274X24080072, EDN: RYXQXI

1. Введение. На протяжении последних лет селенид олова является предметом активных исследований ввиду рекордных значений его термоэлектрической эффективности ZT [1–3]. В работе [4] с помощью рентгеновской дифракции синхротронного излучения исследовался размытый по температуре фазовый переход (в интервале 800–810 K) между двумя кристаллическими модификациями SnSe, обе из которых обладают орторомбической элементарной ячейкой с пространственными группами $Pnma$ и $Cmcm$. В [5] сообщалось о рекордном факторе мощности SnSe при комнатной температуре под давлением и совсем недавно в [6] на основе межатомного потенциала, полученного с помощью методов глубоких нейронных сетей, исследовалась решеточная теплопроводность SnSe.

Необходимо отметить, что рекордная термоэлектрическая эффективность SnSe обусловлена, прежде всего, его низкой решеточной теплопроводностью, связанной с сильным решеточным ангармонизмом, который для SnSe был подтвержден в том числе экспериментами по неупругому рассеянию нейтронов [7]. Сильный ангармонизм фононов способен вызывать значительную температурную зависимость фононного спектра, важность учета которой в случае SnSe дополнительно продиктована тем фактом, что максимум ZT приходится на температуры порядка 900 K [1]. Молекулярно-динамические (МД) симуля-

ции позволяют явно учитывать эффекты ангармонизма фононов при конечных температурах, однако молекулярная динамика из первых принципов требует больших вычислительных ресурсов. Лишь сравнительно недавно появились потенциалы межатомного взаимодействия, с помощью которых в рамках классической молекулярной динамики удастся воспроизвести результаты *ab initio* расчетов. Одним из методов, позволяющих получать такие потенциалы, является метод атомного кластерного разложения (Atomic Cluster Expansion – ACE) [8, 9]. Ранее в рамках данного метода нами был разработан потенциал межатомного взаимодействия SnSe [10] и было показано, что данный потенциал хорошо описывает свойства SnSe в основном состоянии. В частности, погрешность в определении равновесного объема относительно данных DFT-расчетов для $Pnma$ -фазы составляет порядка 0.01 %, для $Cmcm$ -фазы 0.5 %. Модуль сдвига с помощью потенциала удастся определить с точностью 14 % для $Pnma$ -фазы и 13 % для $Cmcm$ -фазы. Наряду с количественно правильным описанием фононного спектра (см. [10]) это дает основания использовать рассматриваемый потенциал для расчета фононного спектра SnSe при конечных температурах.

В настоящей работе с помощью проведения МД-симуляций исследуется динамика колебаний решетки SnSe в широком интервале температур. Выполнен расчет решеточной теплопроводности в рамках решения линеаризованного уравнения Больцмана.

¹⁾e-mail: a.n.filanovich@urfu.ru

2. Методы. Для вычисления фононного спектра при различных температурах использовался программный пакет DynaPhoPy [11], реализующий метод декомпозиции нормальных мод [12]. В рамках этого метода сначала осуществляется МД-симуляция, позволяющая получить траектории движения атомов, которые затем проецируются на собственные вектора фононов. Далее с помощью Фурье-преобразования определяются ангармонические свойства фононов при конечных температурах, в частности, плотности состояний. МД-симуляции были выполнены с использованием программного пакета LAMMPS [13], в котором в качестве потенциала межатомного взаимодействия использовался вышеупомянутый АСЕ-потенциал [10]. Для выполнения симуляций были сгенерированы суперячейки размером $5 \times 5 \times 5$ (общее число атомов – 1000), при генерации траекторий использовался термостат Нозе–Гувера при фиксированном объеме [14], в качестве алгоритма интегрирования использовался скоростной алгоритм Верле (Velocity Verlet Algorithm). В начале симуляции выполнялось 100000 шагов для релаксации структуры и затем еще 300000 шагов непосредственно для фиксации траекторий атомов (длина одного шага составляла 1 фс). Для низкотемпературной фазы с пространственной группой симметрии $Pnma$ симуляции были выполнены для нескольких значений объема элементарной ячейки в интервале $0.9V_0 - 1.1V_0$, где $V_0 = 226 \text{ \AA}^3$ – равновесное значение объема при нуле температур, соответствующего кристаллической структуре, релаксированной в рамках DFT-расчетов [10], на основе которых фиттировался потенциал. DFT-релаксация кристаллической структуры $Pnma$ -фазы базировалась на основе экспериментальных данных [15]. При выполнении МД-симуляций для расчета дисперсионных кривых $Pnma$ -фазы при 600 К и $Cmcm$ -фазы при 810 К использовалась элементарная ячейка, соответствующая равновесному объему при соответствующей температуре. Для этого предварительно была выполнена МД-симуляция при постоянном давлении (0 ГПа) в интервале температур 300–900 К, откуда были заимствованы значения объема ячейки ($235 \text{ \AA}^3$ при 600 К для $Pnma$ -фазы и $240 \text{ \AA}^3$ при 810 К для $Cmcm$ -фазы).

Решеточная теплопроводность κ рассчитывалась с использованием программного пакета Phono3Py [16], позволяющего решать линеаризованное транспортное уравнение Больцмана в приближении одно-модового времени релаксации (RTA) [15]. Выражение для κ в рамках данного метода записывается как

$$\kappa \frac{1}{NV_0} \sum_{\lambda} C_{\lambda} \mathbf{v}_{\lambda} \otimes \mathbf{v}_{\lambda} \tau_{\lambda},$$

где N – число элементарных ячеек в системе, V_0 – объем элементарной ячейки, λ нумерует фононные моды ($j, \lambda \equiv (\mathbf{q}, j)$), C_{λ} – теплоемкость моды, $\mathbf{v}_{\lambda} = \nabla_{\mathbf{q}} \omega(\mathbf{q}, j)$ – групповая скорость фононов, τ_{λ} – одно-модовое время релаксации (подробнее см. [17]). При этом генерируется ряд суперячеек со смещенными атомами для расчета сил межатомного взаимодействия, на основе которых далее вычисляются силовые постоянные второго и третьего порядков, и в конечном счете теплопроводность. В данной работе размер суперячеек составлял $2 \times 2 \times 2$, смещение атомов $0.03 \text{ \AA}$ [17], сетка в $\mathbf{q}$ -пространстве при расчете теплопроводности $11 \times 11 \times 11$. Общее число суперячеек составило 2570, поэтому использование DFT-расчетов для определения сил межатомного взаимодействия потребовало бы очень значительных вычислительных ресурсов. Вместо этого в качестве вычислителя сил нами был использован потенциал межатомного взаимодействия [10].

3. Результаты и обсуждение. Результаты расчета фононного спектра для двух кристаллических модификаций SnSe представлены на рис. 1. Видно, что низкотемпературная фаза с пространственной группой симметрии $Pnma$ стабильна в основном состоянии, а при 600 К в области Γ -точки появляется небольшая аномалия, свидетельствующая о приближающемся фазовом переходе. Также можно видеть, что между акустическими и оптическими ветвями спектра при 0 К наблюдается заметная энергетическая щель, причем частоты оптических фононов начинаются примерно с 3 ТГц. Как видно из рис. 1b, для фазы с пространственной группой симметрии $Cmcm$ при нуле температур в спектре наблюдается большое количество мнимых ветвей, в то время как при 810 К (примерная температура окончания фазового перехода между фазами с пространственными группами симметрии $Pnma$ и $Cmcm$ согласно экспериментальным наблюдениям [4, 18]) аномалии в фононном спектре практически исчезают, что говорит о стабилизации данной структуры.

Установлены два механизма возникновения фононного ангармонизма. Первый возникает за счет неявной температурной зависимости частот фононного спектра – через их зависимость от объема, который изменяется с температурой за счет теплового расширения. Природа данного типа ангармонизма – асимметричность потенциала межатомного взаимодействия. Другой тип фононного ангармонизма проявляется через прямую зависимость частот фононного спектра от температуры (при неизмен-

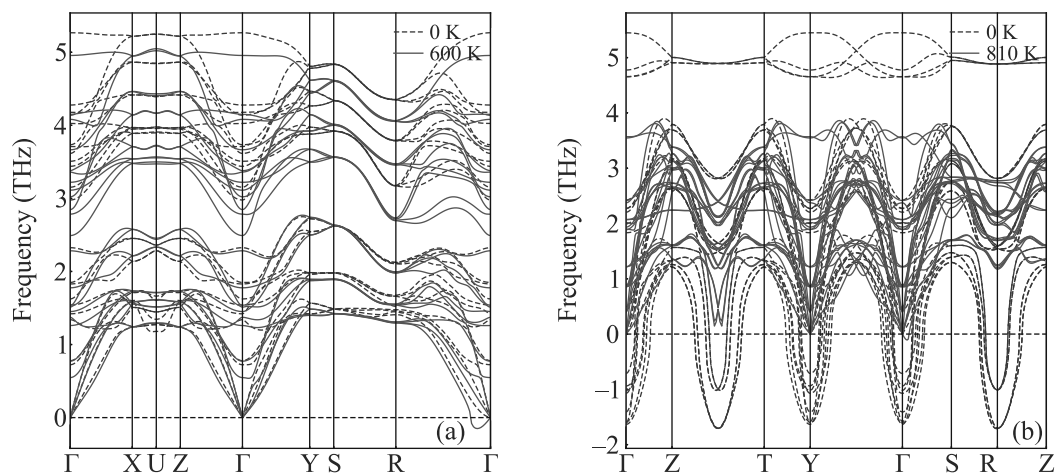


Рис. 1. (Цветной онлайн) Фононный спектр SnSe при различных температурах (объем элементарной ячейки равен равновесному при данной температуре): (a) – *Pnma*-фаза; (b) – *Cmc2*-фаза

ном объеме) и возникает преимущественно за счет фонон-фононного взаимодействия.

Для демонстрации второго из описанных выше типов ангармонизма, на рис. 2 представлены результаты расчетов фононной плотности состояний SnSe для различных температур при фиксированном объеме (прямой температурный эффект). Можно видеть что с ростом температуры происходит размягчение оптической части спектра, а также уменьшение ширины щели между акустическими и оптическими фононами с ее полным исчезновением при $T > 400$ К. В симуляциях с увеличением температуры объем оставался неизменным, что соответствует увеличению давления. Соответствующие значения давления (рассчитанные в ходе МД-симуляций) приведены в табл. 1.

Таблица 1. Взаимосвязь температуры и давления для симуляций при постоянном объеме элементарной ячейки $V_{\text{uc}} = 226 \text{ \AA}^3$

T , К	0	200	400	600
p , ГПа	0	0.30	0.58	0.90

Влияние объема элементарной ячейки при фиксированной температуре на плотность фононных состояний SnSe представлено на рис. 3, откуда можно видеть, что в отличие от чисто температурного эффекта с увеличением объема происходит размягчение не только оптических, но и акустических фононов. Любопытно что ширина щели при увеличении объема возрастает т.е. с ростом объема при увеличении температуры за счет теплового расширения получаем эффект, обратный тому, что наблюдается за счет “непосредственного” увеличения температуры.

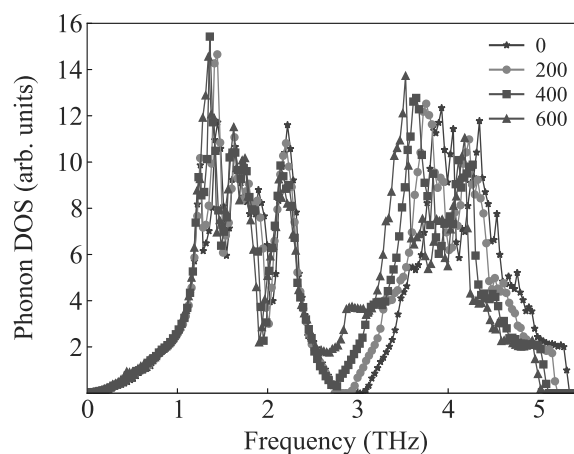


Рис. 2. (Цветной онлайн) Влияние температуры (в Кельвинах) на плотность состояний фононов *Pnma*-фазы SnSe (при фиксированном объеме элементарной ячейки $V_{\text{uc}} = 226 \text{ \AA}^3$)

В таблице 2 приведены значения давления, соответствующие каждому из приведенных на рис. 3 значений объема (при $T = 300$ К).

Таблица 2. Взаимосвязь объема и давления для симуляций при постоянной температуре $T = 300$ К

V , $\text{\AA}^3$	203	217	230	248
p , ГПа	4.16	1.61	−0.01	−1.25

Как упоминалось во введении, недавно в работе [6] с использованием метода Грина–Кубо рассчитывалась решеточная теплопроводность SnSe. Этот метод требует достаточно больших вычислительных ресурсов, поскольку для его реализации необходимо проведение большого количества молекулярно-

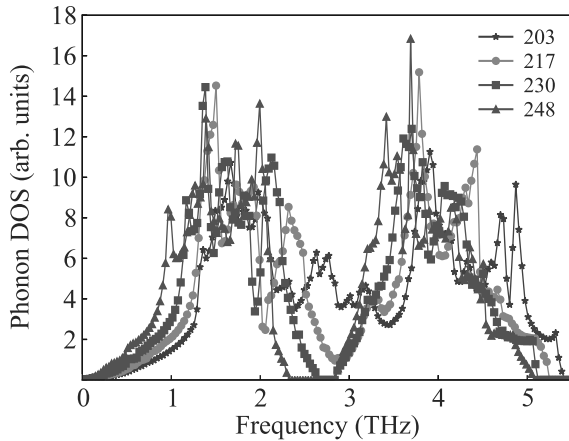


Рис. 3. (Цветной онлайн) Влияние объема элементарной ячейки (в Å³) на плотность состояний фононов *Pnma*-фазы SnSe (при $T = 300$ K)

динамических симуляций. На основе межатомного потенциала [10] нами был выполнен расчет решеточной теплопроводности SnSe через решение линейаризованного транспортного уравнения Больцмана в приближении одномодового времени релаксации (см. п. 2). Данный подход позволяет выполнить расчет теплопроводности в широком интервале температур и является значительно менее затратным с точки зрения вычислительных ресурсов в сравнении с методом Грина–Кубо. При этом, как можно видеть из рис. 4, результаты расчета в рамках данного метода находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными [19, 20], в особенности вдоль направления *yy*, соответствующего большему из параметров кристаллической решетки в орторомбической *Pnma*-структуре.

4. Заключение. Таким образом, в данной работе путем проведения молекулярно-динамических симуляций была проанализирована эволюция фононных плотностей состояний SnSe с изменением температуры и объема. Показано, что увеличение температуры приводит к размягчению преимущественно оптической части спектра, в то время как с возрастанием объема происходит размягчение как оптических, так и акустических фононов. В целом, наблюдаются достаточно сильные трансформации плотностей состояний с изменением как температуры, так и (в особенности) объема, что подтверждает сильный решеточный ангармонизм SnSe. На основе того же потенциала межатомного взаимодействия, который использовался при проведении МД-симуляций, рассчитана температурная зависимость решеточной теплопроводности SnSe. Показано, что используемый при этом метод решения линейаризованного транспортно-

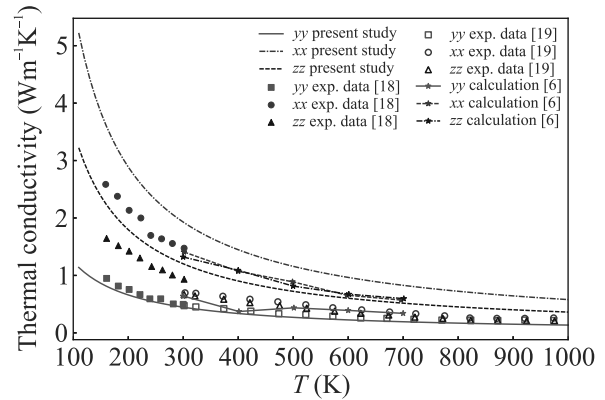


Рис. 4. (Цветной онлайн) Температурная зависимость решеточной теплопроводности SnSe

го уравнения Больцмана в приближении одномодового времени релаксации позволяет получить хорошее согласие с экспериментальными данными в широком интервале температур.

Финансирование работы. Исследование выполнено в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (темы FEUZ-2023-0015 и “Электрон” 122021000039-4)

Конфликт интересов. Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

1. Z.-G. Chen, X. Shi, L. Zhao, and J. Zou, *Prog. Mater. Sci.* **97**, 283 (2018).
2. L. Xie, D. Hea and J. He, *Mater. Horiz.* **8**, 1847 (2021).
3. D. Guo, C. Li, K. Li, B. Shao, D. Chen, Y. Ma, J. Sun, X. Cao, W. Zeng, and X. Chang, *Mater. Today Energy* **20**, 100665 (2021).
4. Y. Wang, B. Qin, and L. Zhao, *Appl. Phys. Lett.* **119**, 044103 (2021).
5. N. V. Morozova, I. V. Korobeynikov, N. Miyajima, and S. V. Ovsyannikov, *Adv. Sci.* **9**, 2103720 (2022).
6. P. Zhang, D. Jin, M. Qin, Z. Zhang, Y. Liu, Z. Wang, Z. Lu, R. Xiong, and J. Shi, *Phys. Rev. Appl.* **21**, 024043 (2024).
7. C. W. Li, J. Hong, A. F. May, D. Bansal, S. Chi, T. Hong, G. Ehlers, and O. Delaire, *Nature Phys.* **11**, 1063 (2015).
8. R. Drautz, *Phys. Rev. B* **99**, 014104 (2019).
9. Y. Lysogorskiy, C. v. d. Oord, A. Bochkarev, S. Menon, M. Rinaldi, T. Hammerschmidt, M. Mrovec, A. Thompson, G. Csanyi, C. Ortner, and R. Drautz, *npj Comput. Mater.* **7**, 97 (2021).
10. А. Н. Филанович, Ю. В. Лысогорский, А. А. Повзнер, *Физика и техника полупроводников* **55**, 1149 (2021).
11. A. Carreras, A. Togo, and I. Tanaka, *Comput. Phys. Commun.* **221**, 221 (2017).

12. A. McGaughey and J. Larkin, *Annu. Rev. Heat Transf.* **17**, 49 (2014).
13. S. Plimpton, *J. Comput. Phys.* **117**(1), 1 (1995).
14. W.G. Hoover, *Phys. Rev. A* **31**, 1695 (1985).
15. S. Chen, K.F. Cai, and W. Zhao, *Physica B: Condens. Matter* **407**, 4154 (2012).
16. A. Togo, L. Chaput, T. Tadano, and I. Tanaka, *J. Phys. Condens. Matter* **35**, 353001 (2023).
17. A. Togo, L. Chaput, and I. Tanaka, *Phys. Rev. B* **91**, 094306 (2015).
18. T. Chattopadhyay, J. Pannetier, and H.G. von Schnering, *J. Phys. Chem. Solids* **47**, 879 (1986).
19. J.S. Kang, H. Wu, M. Li, and Y. Hu, *Nano Lett.* **19**, 4941 (2019).
20. L.-D. Zhao, S.H. Lo, Y. Zhang, H. Sun, G. Tan, C. Uher, C. Wolverton, V.P. Dravid, and M.G. Kanatzidis, *Nature* **508**, 373 (2014).

Нелинейный коэффициент Холла в пленках трехмерного топологического изолятора

Н. П. Степина⁺¹⁾, А. О. Баженов^{+*}, А. В. Шумилин[×], Е. Ю. Жданов^{+*}, Д. В. Ищенко⁺, В. В. Кириенко⁺,
М. С. Аксенов⁺, О. Е. Терещенко^{+*}

⁺ Институт физики полупроводников имени Ржанова, 630090 Новосибирск, Россия

^{*} Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск, Россия

[×] Jozef Stefan Institute, 1000 Ljubljana, Slovenia

Поступила в редакцию 28 июня 2024 г.

После переработки 9 июля 2024 г.

Принята к публикации 10 июля 2024 г.

Исследовано магнетосопротивление и эффект Холла в транзисторных структурах, изготовленных на пленках трехмерного топологического изолятора $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se})_3$. Показано, что отрицательное магнетосопротивление в слабых полях описывается квантовыми поправками к проводимости с величиной, которая зависит от напряжения на затворе и увеличивается при приближении к точке зарядовой нейтральности. Коэффициент Холла R_H нелинеен в слабых магнитных полях при всех напряжениях на затворе, при этом наиболее сильная нелинейность R_H наблюдается при больших отрицательных затворных напряжениях. В больших полях наклон зависимости коэффициента Холла от магнитного поля меняет свой знак в зависимости от затворного напряжения.

DOI: 10.31857/S0370274X24080086, EDN: KHVXGK

1. Введение. Трехмерные топологические изоляторы (ТИ) – это необычный класс веществ, в которых объем материала – это узкозонный полупроводник, а на поверхности реализуются уникальные металлические состояния, защищенные от рассеяния назад на немагнитных примесях и дефектах [1, 2]. Их энергетический спектр представляет собой спиральный безмассовый конус Дирака, в котором направление спинового момента ортогонально волновому вектору и однозначно с ним связано [3, 4]. Причиной возникновения металлических состояний является инверсия зон, обусловленная сильным спин-орбитальным взаимодействием. Уникальные поверхностные свойства ТИ делают их потенциально важными как для исследования фундаментально значимых научных проблем, так и для создания мультифункциональных топологических приборов в области электроники низких энергий, спинтроники, термоэлектроники, информационных процессов и квантовых компьютеров [5, 6]. Однако существенной проблемой в изучении и использовании поверхностных свойств ТИ является пунтирующее действие объема вследствие высокой концентрации свободных носителей заряда из-за структурных дефектов, при которой уровень Ферми оказывается в

разрешенной зоне [7–11]. На положение уровня Ферми влияет также изгиб зон на поверхности ТИ и соответствующее образование тривиального двумерного электронного или дырочного газа. В связи с этим проблема интерпретации магнетотранспортных характеристик и выделение вклада поверхностных состояний в общую проводимость системы является крайне актуальной задачей.

Несмотря на то, что транспортные свойства трехмерных ТИ активно изучаются последнее десятилетие, до сих пор нет устоявшегося представления о механизмах магнетосопротивления (МС) и эффекта Холла в таких системах. Так, в температурных зависимостях проводимости, как правило, не наблюдается явного проявления слабой антилокализации (САЛ), которая должна преобладать в материалах с сильным спин-орбитальным взаимодействием [12, 13]. По всей видимости, основной вклад в проводимость дают объемные состояния, причем температурная зависимость проводимости определяется квантовой поправкой, связанной со слабой локализацией (СЛ) или электрон-электронным взаимодействием, а не со слабой антилокализацией [14]. МС, наблюдаемое в ТИ, как правило, положительно, что указывает на САЛ, однако его величина зачастую гораздо больше, чем предсказывается теоретически. Так, значение префактора α , получен-

¹⁾ e-mail: stepina@isp.nsc.ru

ное из подгонки выражением (1) Хиками–Ларкина–Нагаоки (ХЛН) [15] низкополевой магнетопроводимости, должно быть близко к $\alpha = -1/2$ для одного канала проводимости, и $\alpha = -1$ для двух соответственно. В работах [16–19] наблюдаются значения α , много большие 1. Ранее [20] мы показали, что МС пленок трехмерного ТИ $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se})_3$ (BSTS) положительно с характерным для САЛ пиком в слабых магнитных полях, однако описание его в рамках квантовых поправок к проводимости приводит к аномально большой, порядка 2–3, величине α . Одновременно коэффициент Холла изменялся в классически слабых магнитных полях с величиной, достигающей 10 %. Оба эти эффекта были объяснены исходя из предположения, что в образцах уровень Ферми вблизи одной из поверхности находился близко к точке Дирака и открытие щели в спектре напрямую влияло на транспортные свойства образца.

Чтобы понять, действительно ли эффект открытия щели приводит к резкому усилению МС и нелинейности эффекта Холла, т.е. зависимости коэффициента Холла от магнитного поля, либо есть другие механизмы, ответственные за наблюдаемые явления, в данной работе были исследованы транзисторные структуры на основе пленок BSTS с верхним затвором, который позволял варьировать положение уровня Ферми относительно точки Дирака и соответственно менять вклад объемных, поверхностных топологических и тривиальных состояний в транспортные характеристики системы. Показано, что в зависимости от затворного напряжения существенно изменяется МС и нелинейность эффекта Холла, выделены три основных вклада в зависимость коэффициента Холла от магнитного поля при разных затворных напряжениях и рассмотрены их возможные механизмы.

2. Детали эксперимента. Пленки BSTS были выращены методом молекулярно-лучевой эпитаксии на установке “Ангара” на очищенных методом RCA подложках $\text{Si}(111) - (7 \times 7)$ при температуре подложки $T = 300^\circ\text{C}$. Для пассивации оборванных связей кремния, которые уменьшают длину диффузии адатомов и приводят к ухудшению качества растущего слоя, в начале процесса поверхность насыщалась атомами теллура. Затем осаждался тонкий ($\sim 2\text{--}4\text{ нм}$) буферный слой Bi_2Te_3 с использованием источников Te и Bi при избыточном давлении халькогена. Рост пленки BSTS производился из двух источников: SbTeSe_2 , выращенного методом Бриджмена, и Bi . В данной работе исследованы 2 структуры (72a и 72m), изготовленные из одной выращенной пленки, состав которой, определенный с помощью

рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, измеренный на установке Nanoscan 50, соответствует формуле соединения $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_{1.2}\text{Se}_{1.8}$. Толщина пленки по данным атомно-силовой микроскопии составила 20 нм. Небольшая разница в положении точки зарядовой нейтральности (ТЗН) на затворной характеристике двух образцов связана с возможной неоднородностью пленки и/или разным изгибом зон на поверхности. Подробно режимы роста пленок описаны в работе [21].

Структуры типа холловского мостика создавались с помощью фотолитографии и химического травления. Длина проводящего канала составляла величину 500 микрон, ширина – 100 микрон, расстояние между холловскими контактами и ближайшим токовым составляло примерно треть от длины канала. Пассивирующий подзатворный диэлектрик Al_2O_3 толщиной 20 нм осаждался с помощью плазменно-стимулированного атомно-слоевого осаждения (PE-ALD) с использованием триметилалюминия и O_2 в качестве прекурсоров при температуре 250°C на установке Flexal ALD (Oxford Instruments). Поверх Al_2O_3 методом химического осаждения из газовой фазы при пониженном давлении (LP-CVD) дополнительно осаждался слой SiO_2 толщиной 120 нм. Металлические затворные контакты и контакты к BSTS пленке формировались напылением Au/Ti с толщиной 200/30 нм соответственно.

Измерения проводились в транспортном дьюаре при температуре 4.2 К, в магнитном поле от 0 до $\sim 4\text{ Тл}$ при разных направлениях тока и магнитного поля, а также в окфордском сухом криостате в диапазоне температур 1.7–50 К. Полученные данные для МС (эффекта Холла) были симметризованы (антисимметризованы), чтобы удалить вклад эффекта Холла (МС) из-за возможной несимметричности контактов.

3. Результаты и обсуждение. Затворная характеристика сопротивления $R_{xx}(U_g)$, измеренная при температуре $T = 4.2\text{ К}$ в двух направлениях по напряжению затвора U_g для пленки 72a и в одном для 72m, показана на рис. 1. Виден небольшой гистерезис при измерении в разных направлениях по U_g , поэтому в дальнейшем все измерения МС и эффекта Холла проводились при изменении затворного напряжения от положительных к отрицательным значениям. Максимум сопротивления, обычно соответствующий ТЗН, наблюдается в районе $-40 \div -50\text{ В}$ для образца 72a и при $-60 \div -70\text{ В}$ для образца 72m. С учетом толщины диэлектрика, оценочное значение падения напряжения на образце составляет $\sim 250\text{ мВ}$ при напряжении 100 В на затворе.

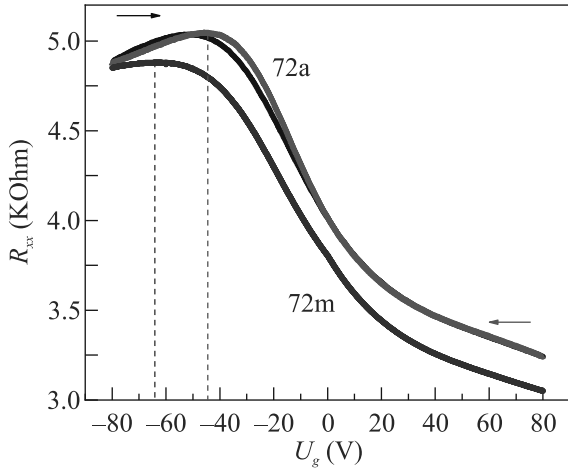


Рис. 1. (Цветной онлайн) Изменение сопротивления R_{xx} от затворного напряжения для образца 72а и 72м. Красная линия (синяя линия) – из положительного к отрицательному напряжению на затворе для образца 72а (72м), черная – наоборот (для образца 72а), $T = 4.2$ К

Магнетопроводимость (МП) $\Delta\sigma(B) = \sigma(B) - \sigma(0)$, измеренная при $T = 1.7$ К для образца 72а, показана на рис. 2 для разных напряжений на затворе. Отрицательная МП с узким пиком в малых магнитных полях в подобных системах обычно связывается со слабой антилокализацией.

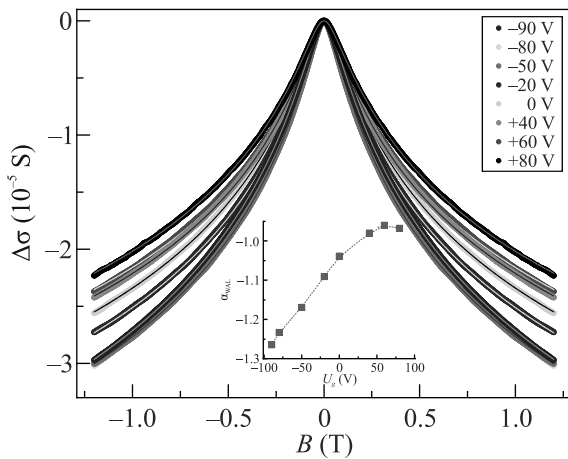


Рис. 2. (Цветной онлайн) Изменение магнетопроводимости $\Delta\sigma$ образца 72а от затворного напряжения ($T = 1.7$ К). Линии – аппроксимация формулой ХЛН. Вставка – изменение коэффициента α от затворного напряжения

Для двумерной системы с низким уровнем беспорядка (с безразмерной проводимостью $g = k_F l_{tr} \gg 1$, где k_F – волновой вектор на уровне Ферми, l_{tr} – длина свободного пробега), МП в слабых магнитных по-

лях $B \ll B_{tr} = \hbar/2e(l_{tr}^2)$ описывается уравнением ХЛН [15]:

$$\Delta\sigma(B) = \alpha \frac{e^2}{\pi h} \left[\Psi \left(\frac{B_0}{B} + \frac{1}{2} \right) - \ln \left(\frac{B_0}{B} \right) \right]. \quad (1)$$

Здесь $B_0 = \hbar/4e(L_\varphi)^2$, L_φ – длина фазовой когерентности, α – константа, равная $-1/2$ для САЛ с одним проводящим каналом, $\Psi(x)$ – дигамма функция. Линиями на рис. 2 показана аппроксимация МП формулой ХЛН. Изменение коэффициента α с затворным напряжением показано на вставке к рис. 2. Видно, что эксперимент достаточно хорошо описывается уравнением (1), при этом коэффициент α меняется от -1 до -1.4 при изменении затворного напряжения от положительных к отрицательным значениям. Подобная зависимость α наблюдалась в работе [22] при измерении МП в BSTS пленке, помещенной между подложкой Si/SiO₂ и h-BN чешуйкой, служащей верхним диэлектриком. Извлеченное из аппроксимации формулой ХЛН значение α достигало значения -1.4 при приближении к ТЗН и падало до значения $\alpha = -1$, когда уровень Ферми отдалялся от нее. В этой работе было теоретически показано, что подобная ситуация может быть связана с САЛ, определяющей двумя поверхностными каналами проводимости с относительно высоким беспорядком $g = k_F l_{tr} \sim 1$. В этом случае, согласно результатам [22], однопетлевое приближение, приводящее к выражению (1), недостаточно и необходимо учитывать поправки к проводимости, пропорциональные $1/g$, а также поправки, связанные с электрон-электронным взаимодействием, что и приводит к увеличению α .

Значения $\alpha > 1$ наблюдалось также в работах [16–19], при этом авторы [16, 18] наблюдали $|\alpha| > 1$ только при повышенных температурах, тогда как авторы работы [17] – только при низких, т.е. завышенное значение α , наблюдаемое разными авторами, объяснить одним механизмом нельзя.

Формально, измеренная в данной работе проводимость соответствует $g \approx 6$, что предполагает обычное значение $\alpha = -1/2$ для одного канала в выражении ХЛН. Однако, как правило, в BSTS структурах значительная часть проводимости связана не с поверхностью, а с тривиальными состояниями в объеме [23, 24]. В нашей предыдущей работе [20], основываясь на анализе экспериментальных данных по МС в рамках модели прямого влияния открытия щели на проводимость, мы определили, что в аналогичных пленках BSTS без затвора топологические состояния отвечают примерно за 20 % проводимости (см. рис. 7b в [20]). Если предположить, что в исследуемых в

этой работе пленках соотношение объемной и поверхностной проводимости аналогично, то значение $k_F l_{tr}$ для поверхностных состояний оказывается похожим на полученное в работе [22]. Авторы работы [22] показали, что учет поправок второго порядка дает увеличение коэффициента $|\alpha|$ до $|\alpha| = 1 + 1/(\pi k_F l) \approx 1.3$. Таким образом, величина САЛ для образца, который мы анализируем в данной работе, может быть объяснена с учетом квантовых поправок второго порядка.

На рисунке 3 показана зависимость коэффициента Холла (R_H) от магнитного поля для пленки 72a, измеренная при разных затворных напряжениях. При большинстве напряжений на затворе наблюдается относительно небольшая ($\sim 2-3\%$) нелинейность эффекта Холла (зависимость коэффициента Холла от магнитного поля) в малых полях, сопоставимых с полями, характерными для САЛ. Кроме этого, наблюдается медленное изменение коэффициента Холла в больших полях: рост (уменьшение по абсолютной величине) при положительных напряжениях на затворе и уменьшение (рост по абсолютной величине) – при отрицательных. Изменение наклона коэффициента Холла хорошо проявляется в пленке 72m (см. рис. 4), измеренной до магнитного поля 4 Тл. В этой структуре ТЗН смещена в более отрицательные напряжения (см. рис. 1).

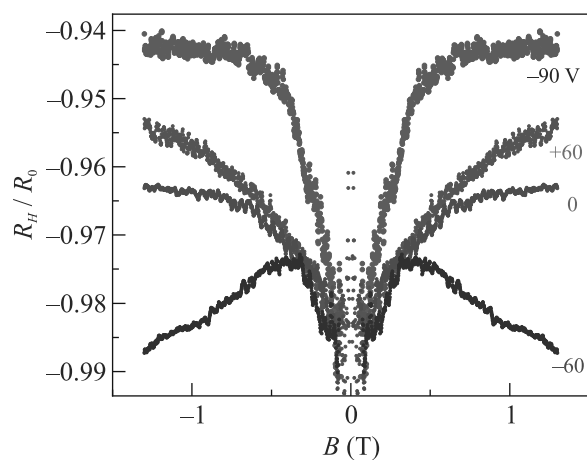


Рис. 3. (Цветной онлайн) Коэффициент Холла, измеренный при $T = 4.2$ К и разных затворных напряжениях на пленке 72a

Известно, что некоторое изменение коэффициента Холла с магнитным полем в двумерных системах может быть связано с комбинацией слабой (анти)локализации и влияния электрон-электронного взаимодействия на проводимость [25] или же с комбинацией слабой (анти)локализации и макроскопической неоднородности образца [26]. Эти эффекты

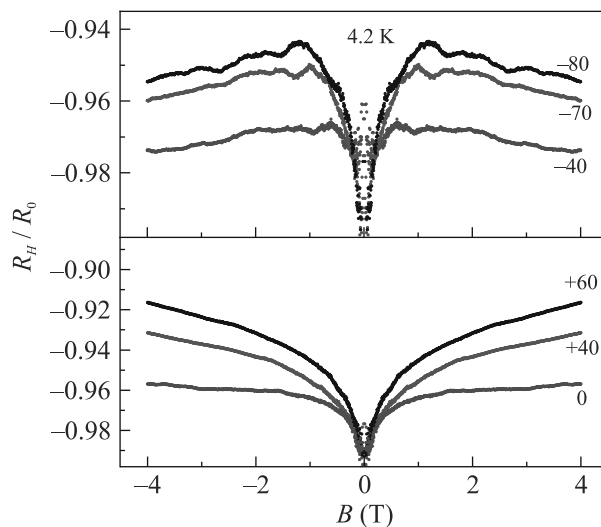


Рис. 4. (Цветной онлайн) Коэффициент Холла, измеренный при $T = 4.2$ К и разных затворных напряжениях на пленке 72m

достаточно универсальны и могут проявляться при любых напряжениях на затворе. Мы считаем, что небольшая нелинейность эффекта Холла в малых полях, наблюдаемая в пленке 72m (рис. 4) и при большинстве напряжений в пленке 72a (рис. 3), связана с одним из этих эффектов. Однако изменение знака наклона зависимости $R_H(B)$ в больших полях при приложении отрицательных затворных напряжений должно быть связано с какими-то другими механизмами магнетосопротивления или иметь полностью другое объяснение. В частности, плавное изменение коэффициента Холла с магнитным полем может быть следствием вклада в проводимость нескольких компонент с различной подвижностью (например тривиальных состояний в объеме и топологических на поверхности) [27, 28]. Кроме того, при больших отрицательных напряжениях на затворе может возникать и третья компонента: тривиальный двумерный газ, состоящий из дырочных состояний объема, локализованных вблизи поверхности полем затвора. Подвижность этих состояний будет отличаться и от подвижности в объеме и от подвижности в топологических состояниях. Эта дополнительная компонента может привести к изменению наклона R_H в больших магнитных полях.

Примечательно, что в нашей предыдущей работе [20], где исследовались пленки BSTS без затвора, наблюдались гораздо более высокие значения α и более сильная нелинейность эффекта Холла, которые были объяснены исходя из предположения о близости уровня Ферми на одной из поверхностей образца к точке Дирака топологических состояний. В настоя-

щей работе подобные сильные эффекты не наблюдались в полной мере ни в одном из исследованных образцов. Мы считаем, что появление затвора привело к дополнительному изгибу зон и увеличению энергии Ферми на поверхности образца. Соответственно, для большинства приложенных напряжений (в том числе отрицательных), уровень Ферми все еще находится значительно выше точки Дирака поверхностных состояний и эффекты открытия щели подавлены. Тем не менее в пленке 72a наблюдается значительное изменение коэффициента Холла в малых полях при напряжении $V_g = -90$ В. Более сильные отрицательные напряжения не могли быть приложены из-за возникновения пробоя. Можно предположить, что этот эффект связан с приближением уровня Ферми к точке Дирака и началом влияния открытия щели на транспортные свойства пленки. Это предположение дополнительно подтверждается при измерении нелинейности эффекта Холла при различных температурах. Оба эффекта, с которыми может быть связана его нелинейность в малых полях, не зависящая от положения затвора, описанные в работах [25, 26], связывают зависимость $R_H(B)$ со слабой антилокализацией посредством некоторого дополнительного механизма. Известно, что при повышении температуры длина сбоя фазы L_φ уменьшается, что должно приводить к уширению зависимостей проводимости и коэффициента Холла от магнитного поля. Именно это и наблюдалось в наших образцах при положительных напряжениях на затворе, см. рис. 5а. Тем не

менее ситуация отличается для больших отрицательных напряжений (рис. 5б): при увеличении температуры изменяется только часть зависимости $R_H(B)$, соответствующая большим полям, в то время как ее низкополевая часть сохраняет и форму и амплитуду при увеличении температуры от 4.2 К до 20 К. Подобная слабая температурная зависимость нелинейности эффекта Холла согласуется с тем, что следует ожидать, если за нелинейность отвечает влияние эффекта открытия щели в дираковском спектре на транспорт, описанное в работе [20]. Тем не менее, поскольку нелинейность при напряжении -90 В не сопровождается резким увеличением α , мы считаем, что вопрос, является ли механизм, связанный с открытием щели, ответственным за наблюдаемую нелинейность R_H при больших отрицательных напряжениях, требует дополнительного исследования.

Таким образом, мы показали, что МС и эффект Холла существенно зависят от затворного напряжения. Выделены три основных эффекта в зависимости коэффициента Холла от магнитного поля, наблюдающиеся при разных положениях затвора и температурах: универсальный характер изменения $R_H(B)$ порядка 2–3 % в малых полях, разный знак наклона $R_H(B)$ при положительных и отрицательных затворных напряжениях и резкое увеличение нелинейности эффекта Холла, до ~ 10 %, в малых магнитных полях при больших отрицательных затворных напряжениях. Этот эффект дополнительно выделяется тем, что имеет слабую температурную зависимость. Наличие нескольких эффектов, по-разному зависящих от напряжения на затворе и температуры, дает надежду на возможность использования измерения нелинейности эффекта Холла для исследования квантового транспорта в пленках ТИ даже в случае сильного вклада объемных состояний в транспортные свойства.

Финансирование работы. Данная работа финансировалась за счет средств гранта Российского научного фонда и правительства Новосибирской области # 24-22-20066, <https://rscf.ru/project/24-22-20066/>. Авторы благодарят А. В. Ненашева за полезные обсуждения.

Конфликт интересов. Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

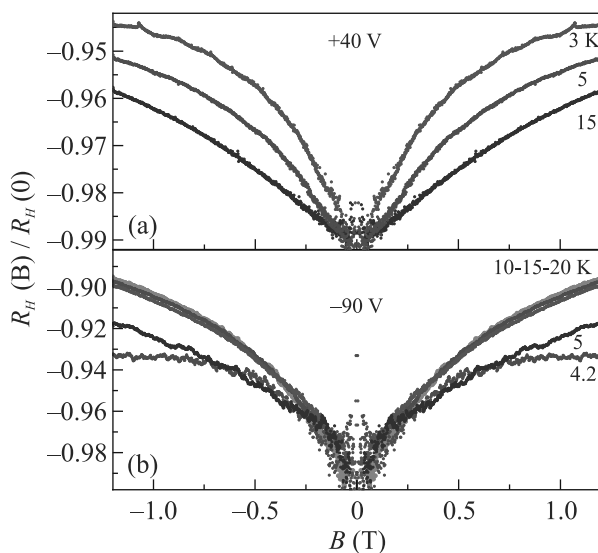


Рис. 5. (Цветной онлайн) Коэффициент Холла, измеренный при двух затворных напряжениях и разных температурах для образца 72a

1. H. Zhang, Ch.-X. Liu, X.-L. Qi, Xi. Dai, Zh. Fang, and Sh-Ch. Zhang, *Nat. Phys.* **5**, 438 (2009).
2. J. Zhang, C.-Z. Chang, Z. Zhang, J. Wen, X. Feng, K. Li, M. Liu, K. He, L. Wang, X. Chen, Q.-K. Xue, X. Ma, and Y. Wang, *Nat. Commun.* **2**, 574 (2011).

3. B. A. Bernevig and S. C. Zhang, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 106802 (2006).
4. L. Fu and C. L. Kane, *Phys. Rev. B* **76**, 045302 (2007).
5. A. Stern, *Nature* **464**, 187 (2010).
6. O. Breunig and Y. Ando, *Nat. Rev. Phys.* **4** 184 (2022).
7. D. X. Qu, Y. S. Hor, J. Xiong, R. J. Cava, and N. P. Ong, *Science* **329**, 821 (2010).
8. Ol. Chiatti, Ch. Riha, D. Lawrenz, M. Busch, S. Dusari, J. Snchez-Barriga, A. Mogilatenko, L. V. Yashina, S. Valencia, A. A. Ünal, Ol. Rade, and S. F. Fischer. *Sci. Rep.* **6**, 27483 (2016).
9. V. A. Golyashov, K. A. Kokh, and O. E. Tereshchenko, *Physical Review Materials* **7**, 124204 (2023).
10. O. E. Tereshchenko, K. A. Kokh, V. V. Atuchin, K. N. Romanyuk, S. V. Makarenko, V. A. Golyashov, A. S. Kozhukhov, I. P. Prosvirin, and A. A. Shklyaev, *JETP Lett.* **94**, 465468 (2011).
11. L. He, F. Xiu, X. Yu, M. Teague, W. Jiang, Y. Fan, X. Kou, M. Lang, Y. Wang, G. Huang, N. C. Yeh, and K. L. Wang, *Nano Lett.* **12**, 1486 (2012).
12. M. Liu, C. Z. Chang, Z. Zhang, Y. Zhang, W. Ruan, K. He, L. L. Wang, X. Chen, J. F. Jia, S. C. Zhang, Q. K. Xue, X. C. Ma, and Y. Wang, *Phys. Rev. B* **83**, 165440 (2011).
13. R. K. Gopal, S. Singh, R. Chandra, and Ch. Mitra, *AIP Adv.* **5**, 047111 (2015).
14. H.-Zh. Lu and Sh.-Q. Shen, *Phys. Rev. B* **84**, 125138 (2011).
15. S. Hikami, A. Larkin, and Y. Nagaoka, *Prog. Theor. Phys.* **63**, 707 (1980).
16. B. A. Assaf, T. Cardinal, P. Wei, F. Katmis, J. S. Moodera, and D. Heiman, *Appl. Phys. Lett.* **102**, 012102 (2013).
17. N. Kumar Singh, D. Rawat, D. Dey, A. Elsukova, Per O. Å Persson, Per Eklund, A. Taraphder, and A. Soni, *Phys. Rev. B* **105**, 045134 (2022).
18. P. Sahu, J.-Ya. Chen, J. C. Myers, and J.-P. Wang, *Appl. Phys. Lett.* **112**, 122402 (2018).
19. Ch. Shekhar, C. E. Viol Barbosa, B. Yan, S. Ouardi, W. Schnelle, G. H. Fecher, and C. Felser, *Phys. Rev. B* **90**, 165140 (2014).
20. N. P. Stepina, A. O. Bazhenov, A. V. Shumilin, A. Yu. Kuntsevich, V. V. Kirienko, E. Yu. Zhdanov, D. V. Ishchenko, and O. E. Tereshchenko, *Phys. Rev. B* **108**, 115401 (2023).
21. N. P. Stepina, D. V. Ishchenko, V. A. Golyashov, A. O. Bazhenov, E. S. Goldyreva, I. O. Akhundov, A. S. Tarasov, K. A. Kokh, and O. E. Tereshchenko, *Cryst. Growth Des.* **22**(12), 7255 (2022).
22. G. Shi, F. Gao, Z. Li, R. Zhang, I. Gornyi, D. Gutman, and Y. Li, *Nature Communications*, **14**, 2596 (2023).
23. Ch. Zhang, H.-Zh. Lu, Sh.-Q. Shen, Y. P. Chen, and F. Xiu, *Sci. Bull.* **63**, 580 (2018).
24. M. K. Ghimire, D. Kim, and Y. D. Park, *AIP Adv.* **12**, 055021 (2022).
25. G. M. Minkov, A. V. Germanenko, O. E. Rut, A. A. Sherstobitov, and B. N. Zvonkov, *Phys. Rev. B* **82**, 035306 (2010).
26. A. Yu. Kuntsevich, L. A. Morgun, and V. M. Pudalov, *Phys. Rev. B* **87**, 205406 (2013).
27. H. Zhang, H. Li, H. Wang, G. Cheng, H. He, and J. Wang, *Appl. Phys. Lett.* **113**, 113503 (2018).
28. W. Wang, W. Q. Zou, L. He, J. Peng, R. Zhang, X. S. Wu, and F. M. Zhang, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **48**, 205305 (2015).

Верхняя граница температуры сверхпроводящего перехода в теории Элиашберга–МакМиллана

М. В. Садовский¹⁾

Институт электрофизики Уральского отделения РАН, 620016 Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 3 июля 2024 г.

После переработки 3 июля 2024 г.

Принята к публикации 3 июля 2024 г.

Получены простые качественные оценки для максимальной температуры сверхпроводящего перехода, которая может быть достигнута за счет электрон-фононного взаимодействия в теории Элиашберга–МакМиллана. Показано, что в пределе очень сильной связи верхняя граница температуры перехода фактически определяется атомными константами и плотностью электронов проводимости.

DOI: 10.31857/S0370274X24080095, EDN: JWKVVA

Экспериментальное открытие высокотемпературной сверхпроводимости в гидридах под высоким (мегабарным) давлением [1, 2] стимулировало интерес к поиску путей достижения сверхпроводимости при комнатной температуре [3]. В настоящее время общепринятой является точка зрения [4, 5], что высокотемпературная сверхпроводимость в гидридах может быть описана в рамках стандартной теории Элиашберга–МакМиллана [6–8]. В рамках этой теории было предложено много вариантов оценки максимально достижимой температуры сверхпроводящего перехода, обсуждение ряда из них можно найти в обзорах [4, 5, 9]. В недавней работе [10] была предложена новая верхняя граница для T_c , в виде некоторой комбинации фундаментальных констант. Ниже мы покажем, что с небольшими модификациями такое ограничение для T_c следует непосредственно из теории Элиашберга–МакМиллана.

Традиционно, после появления теории БКШ, в большинстве работ, посвященных обсуждению возможных путей повышения T_c , обсуждение ведется в терминах безразмерной константы электрон – фононной связи λ и характерной (средней) частоты $\langle\Omega\rangle$ фононов, обеспечивающих куперовское спаривание. В частности, в фундаментальной работе Аллена и Дайнса [11], в пределе очень сильной связи с $\lambda > 10$ было получено следующее выражение для T_c ²⁾:

$$T_c = 0.18\sqrt{\lambda\langle\Omega^2\rangle}. \quad (1)$$

Отсюда, казалось бы сразу следует, что ограничения на величину T_c просто отсутствуют, так что

¹⁾e-mail: sadovski@iep.uran.ru

²⁾Фактически эта асимптотика достаточно неплохо работает уже при $\lambda > 2$.

в рамках электрон-фононного механизма спаривания можно получить весьма высокие значения T_c . Фактически дело обстоит несколько сложнее. Дело в том, что параметры λ и $\langle\Omega^2\rangle$ в теории Элиашберга–МакМиллана не являются независимыми, что известно достаточно давно [4, 5, 9, 12].

Связь λ и $\langle\Omega^2\rangle$ ярко проявляется в формуле МакМиллана для λ , полученной в [8]:

$$\lambda = \frac{N(0)\langle I^2 \rangle}{M\langle \Omega^2 \rangle}, \quad (2)$$

где M – масса иона, $N(0)$ – плотность состояний на уровне Ферми и введен усредненный по поверхности Ферми матричный элемент градиента электрон-ионного потенциала:

$$\begin{aligned} \langle I^2 \rangle &= \frac{1}{[N(0)]^2} \sum_{\mathbf{p}} \sum_{\mathbf{p}'} |\langle \mathbf{p} | \nabla V_{ei}(\mathbf{r}) | \mathbf{p}' \rangle|^2 \delta(\varepsilon_{\mathbf{p}}) \delta(\varepsilon_{\mathbf{p}'}) = \\ &= \langle |\langle \mathbf{p} | \nabla V_{ei}(\mathbf{r}) | \mathbf{p}' \rangle|^2 \rangle_{FS}. \end{aligned} \quad (3)$$

Здесь $\varepsilon_{\mathbf{p}}$ – спектр свободных электронов, отсчитанный от уровня Ферми. Выражение (2) дает весьма полезное представление для константы λ , которое рутинно используется в литературе и в практических (первопринципных) расчетах [5].

Если воспользоваться выражением (2) в (1), то немедленно получим:

$$T_c^* = 0.18\sqrt{\frac{N(0)\langle I^2 \rangle}{M}}, \quad (4)$$

так что и λ и $\langle\Omega^2\rangle$ вообще выпадают из выражения для T_c^* , которая выражается теперь просто через усредненный по поверхности Ферми матричный элемент градиента электрон-ионного потенциала, массу

иона и плотность электронных состояний на уровне Ферми. Недостатком этой формулы является некоторая потеря наглядности за счет отсутствия параметров, в терминах которых обычно принято трактовать T_c .

Как отмечено выше, все параметры, входящие в это выражение, достаточно легко вычисляются при первопринципных расчетах T_c для конкретных материалов (соединений) [5]. Подчеркнем, что величина T_c^* , определенная в (4), рассчитанная для конкретного материала, не имеет прямого отношения к реальной величине T_c , а определяет именно верхнюю границу T_c , которая “могла бы быть достигнута” в пределе достаточно сильной электрон-фононной связи. Ниже мы проведем элементарные качественные оценки этой величины.

Далее мы будем иметь ввиду трехмерный металл с кубической симметрией элементарной ячейки со стороной a и одним электроном проводимости на атом. Тогда

$$N(0) = \frac{mp_F}{2\pi^2\hbar^3}a^3, \quad (5)$$

где $p_F \sim \hbar/a$ – импульс Ферми, m – масса свободного (зонного) электрона. Потенциал электрон-ионного взаимодействия (однозарядный ион, e – заряд электрона):

$$V_{ei} \sim \frac{e^2}{a} \sim e^2 p_F / \hbar, \quad (6)$$

а его градиент можно оценить как:

$$\nabla V_{ei} \sim \frac{e^2}{a^2} \sim e^2 p_F^2 / \hbar^2. \quad (7)$$

Отсюда получаем оценку (3):

$$I^2 \sim \left(\frac{e^2}{a^2} \right)^2 \sim (e^2 p_F^2 / \hbar^2)^2. \quad (8)$$

Здесь были опущены разные численные коэффициенты порядка единицы. Собирая их для модели свободных электронов, получаем оценку T_c^* из (4) в виде:

$$T_c^* \sim 0.2 \sqrt{\frac{m}{M}} \frac{e^2}{\hbar v_F} E_F, \quad (9)$$

где $E_F = p_F^2 / 2m$ – энергия Ферми, $v_F = p_F / m$ – скорость электронов на поверхности Ферми. Величина $\frac{e^2}{\hbar v_F}$, как известно, играет роль безразмерного параметра кулоновского взаимодействия, в типичных металлах она порядка или больше единицы. Множитель $\sqrt{\frac{m}{M}}$ определяет изотопический эффект.

Будем измерять длины в единицах боровского радиуса a_B , введя стандартный безразмерный параметр r_s с помощью соотношения $a^3 = \frac{4\pi}{3}(r_s a_B)^3$. Тогда имеем:

$$a \sim r_s a_B = r_s \frac{\hbar^2}{me^2} = r_s \frac{\hbar}{m\alpha}, \quad (10)$$

где ввели еще постоянную тонкой структуры $\alpha = \frac{e^2}{\hbar c}$. Соответственно для импульса Ферми запишем:

$$p_F \sim \frac{\hbar}{r_s a_B} = \frac{me^2}{\hbar r_s} = \frac{mc}{\hbar r_s} \alpha. \quad (11)$$

Тогда T_c^* (4) переписывается как:

$$T_c^* \sim \frac{0.2}{r_s} \sqrt{\frac{m}{M}} \alpha^2 mc^2 = \frac{0.2}{r_s} \sqrt{\frac{m}{M}} \frac{me^4}{\hbar^2} = \frac{0.2}{r_s} \sqrt{\frac{m}{M}} \text{Ry}, \quad (12)$$

где $\text{Ry} = me^4 / \hbar^2 \approx 13.6 \text{ eV}$ – постоянная Ридберга. Здесь возникла та же самая комбинация фундаментальных (атомных) констант, которая была предложена в работе [10], из совершенно других соображений, в качестве верхней границы температуры сверхпроводящего перехода. Однако в нашем выражении присутствует дополнительный множитель r_s^{-1} , который с необходимостью отражает специфику рассматриваемого материала (плотность электронов проводимости), так что величина T_c^* вовсе не является универсальной.

Как уже отмечалось выше, величина T_c^* строго говоря не имеет отношения к реальной величине температуры сверхпроводящего перехода T_c . Однако выражения (9) и (12) могут быть полезны для оценок “потенциальных возможностей” того или иного материала в смысле достижения в нем высоких температур перехода в условиях очень сильной электрон-фононной связи. Например, для металлического водорода M равно массе протона, так что $\sqrt{\frac{m}{m_p}} \sim 0.02$ и для $r_s = 1$ мы получаем оценку $T_c^* \sim 650 \text{ K}$. Эта оценка прекрасно согласуется со значением $T_c = 600 \text{ K}$, полученным в [12] из решения уравнений Элиашберга для ГЦК решетки металлического водорода с $r_s = 1$, с учетом рассчитанного в этой работе смягчения фононного спектра, приводящего к реализации очень сильной связи ($\lambda = 6.1$). В то же время в недавно появившейся работе [13], было проведено изящное численное исследование сверхпроводимости металлического водорода с модели “желе”, в котором максимальное значение T_c достигалось при $r_s \sim 3$ и не превышало 30 K . Это было связано с тем, что в этих условиях в модели “желе” реализуется слабая связь и не возникает смягчения спектра фононов. Возможно, что выражения (9) и (12) могут быть полезны для предварительной оценки T_c в тех или иных гидридах металлов, которые сейчас интенсивно исследуются в поисках сверхпроводимости при комнатной температуре.

Финансирование работы. Данная работа финансировалась за счет средств бюджета Института электрофизики УрО РАН. Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.

Конфликт интересов. Автор данной работы заявляет, что у него нет конфликта интересов.

1. A. P. Drozdov, M. I. Erements, I. A. Troyan, V. Ksenofontov, and S. I. Shylin, *Nature* **525**, 73 (2015).
2. J. A. Flores-Livas, L. Boeri, A. Sanna, G. Pinofeta, R. Arita, and M. Erements, *Phys. Rep.* **856**, 1 (2020).
3. И. А. Троян, Д. В. Семенов, А. В. Садаков, И. С. Любутин, В. М. Пудалов, *ЖЭТФ* **166**, 74 (2024).
4. L. P. Gor'kov and V. Z. Kresin, *Rev. Mod. Phys.* **90**, 01001 (2018).
5. W. E. Pickett, *Rev. Mod. Phys.* **95**, 021001 (2023).
6. Г. М. Элиашберг, *ЖЭТФ* **38**, 966 (1960) [*Sov. Phys. JETP* **11**, 696 (1960)].
7. Г. М. Элиашберг, *ЖЭТФ* **39**, 1437 (1960) [*Sov. Phys. JETP* **12**, 1000 (1961)].
8. W. L. McMillan, *Phys. Rev.* **167**, 331 (1968).
9. М. В. Садовский, *УФН* **192**, 773 (2022) [*Phys.-Uspekhi* **65**, 724 (2022)].
10. K. Trachenko, D. Montserrat, M. Hutcheon, and C. J. Pickard, arXiv:2406.08129.
11. P. B. Allen and R. C. Dynes, *Phys. Rev.* **12**, 905 (1975).
12. Е. Г. Максимов, *УФН* **178**, 175 (2008) [*Phys.-Uspekhi* **51**, 567 (2008)].
13. D. van der Marel and C. Berthod, arXiv:2404.05554.

On exchange-correlation energy in DFT scenarios

A. Belhaj⁺, S. E. Ennadifi^{* 1)}

⁺ESMaR, Faculty of Sciences, Mohammed V University in Rabat, B.P. 1014 Rabat, Morocco

^{*}LHEP-MS, Faculty of Sciences, Mohammed V University in Rabat, B.P. 1014 Rabat, Morocco

Submitted 16 June 2024

Resubmitted 9 July 2024

Accepted 9 July 2024

Motivated by the considerable importance of material properties in modern condensed matter physics research, and using techniques of the N_e -electron systems in terms of the electron density $n_{\sigma e}(r)$ needed to obtain the ground-state energy E_{e0} in Density Functional theory scenarios, we approach the exchange-correlation energy $E_{xc}[n_{\sigma e}(r)]$ by considering the interelectronic position corrections $\Delta r_x^{\uparrow\uparrow, \uparrow\downarrow} = \lambda_x |\delta r^{\uparrow\uparrow} - \delta r^{\uparrow\downarrow}|$ and $\Delta r_c^{e_i e_j \neq i} = \lambda_c |r - r'|^{-(N_e-1)^{-1}}$ corresponding to the spin and the Coulomb correlation effects, respectively, through the electron-electron potential energy. Exploiting such corrections, we get approximate expressions for the exchange $E_x[n_{\sigma e}]$ and the correlation $E_c[n_{\sigma e}]$ functional energies which could be interpreted in terms of magnetic and electric dipole potential energies associated with the charge density $n_{\sigma e}(r)$ described by inverse-square potential behaviors. Based on these arguments, we expect that such obtained exchange-correlation functional energy could be considered in the Local Density Approximation functional as an extension to frame such interelectronic effects.

DOI: 10.31857/S0370274X24080105, EDN: DWPJPJ

In this work, motivated by the considerable importance of material properties in modern condensed matter physics research, and using techniques of the N_e -electron systems in terms of the electron density $n_{\sigma e}(r)$ needed to obtain the ground-state energy E_{e0} in density functional theory scenarios [1–5], we approach the exchange-correlation energy $E_{xc}[n_{\sigma e}(r)]$. For that, we first present the study of the total electronic energy of many-electron N_e systems from the generalized Schrödinger equation of the many-electron wavefunction $\Psi_{\sigma e}(x_i)$, discuss the early attempts used to overcome the computational problem by means of the introduction of the electron density $n_{\sigma e}(r)$ reducing the dimensionality of the system, and reconsider the Density Functional Theory (DFT) computational scheme of the N_e -electron systems using the electron density $n_{\sigma e}(r)$ for getting the ground state energy E_{e0} [5–8]. Then, by considering the interelectronic position corrections $\Delta r_x^{\uparrow\uparrow, \uparrow\downarrow} = \lambda_x |\delta r^{\uparrow\uparrow} - \delta r^{\uparrow\downarrow}|$ and $\Delta r_c^{e_i e_j \neq i} = \lambda_c |r - r'|^{-(N_e-1)^{-1}}$ corresponding to the spin and the Coulomb correlation effects, respectively, through the electron-electron potential energy. Employing such corrections, we get approximate expressions for the exchange $E_x[n_{\sigma e}]$ and the correlation $E_c[n_{\sigma e}]$ functional energies. By making contact with some known physical energy behaviour systems, a close inspection shows that

these obtained energies could be interpreted in terms of magnetic and electric dipole potential energies associated with the charge density $n_{\sigma e}(r)$ described by inverse-square potential behaviors [9, 10]. Such inverse-square potential have been largely investigated in different physical scales including high energy physics and related topics [11–13]. Based on these arguments, we expect that such obtained exchange-correlation functional energy could be considered in the Local Density Approximation functional as an extension to frame such interelectronic effects [14, 15]. Particularly, we think that these dipole-like potentials should be implemented in the generalized Schrödinger equation in the DFT framework providing interelectronic interaction energy corrections as well as possible new gates to explore other physical features.

Funding. This work was supported by ongoing institutional funding. No additional grants to carry out or direct this particular research were obtained.

Conflict of interest. The authors of this work declare that they have no conflicts of interest.

1. D. R. Hartree, *The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field*, Part Theory and Methods. Mathematical Proceedings of the Cambridge Physical Society **24**, 89 (1928).
2. V. Fock, *Zeitschrift für Physik* **61**, 126 (1930).
3. J. C. Slater, *Phys. Rev.* **81**(3), 385 (1951).

¹⁾e-mail: ennadifs@gmail.com

4. L. H. Thomas, Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society **23**(5), 542 (1927).
5. F. Enrico, Rend. Accad. Naz. Lincei. **6**, 602 (1927).
6. W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. **140**(4A), 1133 (1965).
7. P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B **136**, 864 (1964).
8. M. Born and R. Oppenheimer, Ann. Physik **84**, 457(1927).
9. D. Bouaziz and T. Birkandan, Ann. Phys. (NY) **387**, 62 (2017).
10. C. A. de Lima Ribeiro, C. Furtado, and F. Moraes, Mod. Phys. Lett. A **20**, 1991 (2005).
11. M. Sreelakshmi and R. Akhilesh, J. Phys. G: Nucl. Part. Phys. **50**, 073001 (2023).
12. H. E. Camblong and C. R. Ordóñez, Phys. Rev. D **68**, 125013 (2003).
13. T. Jenke, G. Cronenberg, J. Burgdörfer, L. A. Chizhova, P. Geltenbort, A. N. Ivanov, T. Lauer, T. Lins, S. Rotter, H. Saul, U. Schmidt, and H. Abele, Phys. Rev. Lett. **112**, 151105 (2014).
14. D. Bagayoko, AIP Advances. **4**(12), 127104 (2014).
15. A. D. Becke, J. Chem. Phys. **104**, 1040 (1996).

О возможности умножения частоты колебаний в гигаваттном ультракоротком СВЧ-импульсе

Е. М. Тотменинов¹⁾, В. Ю. Конев, О. О. Мутылин, И. В. Пегель

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт сильноточной электроники Сибирского отделения РАН, 634055 Томск, Россия

Поступила в редакцию 17 мая 2024 г.

После переработки 1 июля 2024 г.

Принята к публикации 1 июля 2024 г.

Показана возможность удвоения частоты ультракороткого СВЧ-импульса низшей осесимметричной моды электрического типа при взаимодействии со встречным трубчатым релятивистским электронным пучком в условиях циклотронного резонанса за счет переизлучения в моду, имеющую резонанс на второй гармонике гирочастоты. В численном эксперименте продемонстрировано преобразование гигаваттного СВЧ-импульса 3-см диапазона длительностью 1 нс в круглом волноводе из моды TM_{01} в моду TM_{02} с удвоением частоты, сокращением длительности до 0.22 нс и достижением пиковой мощностью выше исходной. Для более протяженных исходных импульсов с субнаносекундным фронтом показана возможность формирования интенсивного ультракороткого фронтального всплеска колебаний с удвоенной частотой.

DOI: 10.31857/S0370274X24080114, EDN: EMJFHY

1. Введение. Взаимодействие мощных ультракоротких СВЧ-импульсов (с длительностью $\sim 10^{-9}$ с и менее, числом периодов колебаний ~ 10) с релятивистскими электронными пучками в условиях циклотронного резонанса подробно исследовано в целом ряде теоретических и экспериментальных работ (см., например, [1–3] и ссылки в них). Для таких импульсов, распространяющихся попутно с электронным пучком, наблюдались эффекты нестационарного усиления, компрессии и формирования солитонов самоиндуцированной прозрачности. В случае встречного движения волны и пучка в численном моделировании были продемонстрированы эффекты остановки волнового импульса и формирования периодической последовательности ультракоротких СВЧ-импульсов. В этих работах рассматривались преимущественно волны магнитного типа, в частности несимметричная низшая мода круглого волновода TE_{11} .

Возникают вопросы, возможно ли получение солитона самоиндуцированной прозрачности для волн электрического типа (TM), и можно ли вместе с компрессией ультракороткого СВЧ-импульса осуществить преобразование частоты колебаний. Покажем в численном расчете, что формирование солитона возможно, а для преобразования частоты можно использовать циклотронный механизм умножения частоты. Метод опирается на использование поперечной

неоднородности поля волны в масштабе орбитального движения электронов, которая приводит к появлению в этом движении гармоник циклотронной частоты, что, в свою очередь, делает возможным резонансное электронно-волновое взаимодействие на соответствующих частотах с доплеровским сдвигом. Метод успешно применяется в источниках СВЧ-излучения гиротронного типа (см., например, работы [4–6] и ссылки в них), позволяя получать колебания на высоких гармониках циклотронной частоты, чаще всего для волновых мод с большими азимутальными индексами.

Для циклотронного умножения частоты волновых импульсов осесимметричных мод можно попробовать использовать радиальную неоднородность волнового поля. Ограничиваясь волнами электрического типа с небольшими радиальными индексами, попробуем реализовать ситуацию, когда раскачка циклотронных колебаний в трубчатом электронном пучке происходит под действием поля ультракороткого СВЧ-импульса волновой моды TM_{01} , а затем получившийся высокочастотный ток возбуждает на второй циклотронной гармонике волну TM_{02} . Сначала покажем, какие условия наиболее выгодны для резонансного взаимодействия электронов с волной TM_{02} на этой гармонике.

2. Условия низших двух циклотронных резонансов для волны TM_{02} . Рассмотрим циклотронное вращение электрона (компактного сгустка электронов) в релятивистском пучке, направляемом

¹⁾e-mail: totm@lfe.hcei.tsc.ru

однородным магнитным полем $\mathbf{H}_0 = H_0 \mathbf{z}_0$, в присутствии бегущей вдоль z волны с модой TM_{02} . Для простоты будем пренебрегать влиянием магнитной компоненты поля волны на движение электрона, а также считать, что изменение амплитуды циклотронных колебаний происходит адиабатически медленно.

Поперечное электрическое поле волны TM_{02} представлено радиальной компонентой

$$E_r(r, z, t) = E_0 J_1(\kappa_{02} r) \text{Re} e^{i(\omega t - h z)},$$

где E_0 – амплитуда, $\omega = 2\pi f$, f – частота колебаний волны, h – продольное волновое число, $\kappa_{02} = \nu_{02}/R_w$ – поперечное волновое число, $\nu_{02} \approx 5.52$, R_w – радиус волновода. Здесь и далее ν_{nm} есть m -й корень функции Бесселя J_n . Ограничимся ситуациями (рис. 1), когда радиус циклотронного вращения r_c мал по сравнению с радиальной координатой центра орбиты R_b (невозмущенный радиус тонкостенного трубчатого электронного пучка), который, в свою очередь, не слишком отличается от радиуса $R_0 = (\nu_{11}/\nu_{02})R_w$, где компонента поля E_r рассматриваемой моды переходит через ноль ($\nu_{11} \approx 3.83$).

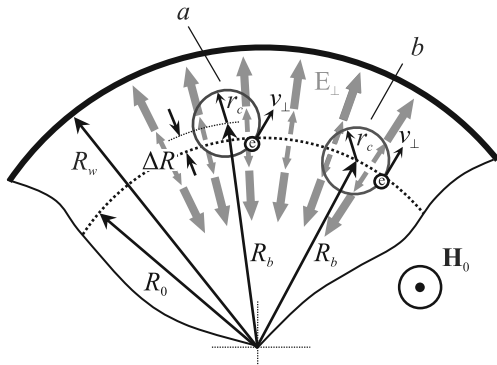


Рис. 1. (Цветной онлайн) Положение циклотронной орбиты в поле волны TM_{02} : a – со смещением относительно радиуса вариации поперечного электрического поля (возможны резонансы на первой и второй гармониках циклотронной частоты); b – без смещения (преобладает резонанс на второй гармонике)

Для получения условий циклотронных резонансов запишем выражение для мощности работы, совершаемой электрическим полем волны над электроном. Линейно аппроксимируя в окрестности радиуса $r = R_0$ функцию $J_1(\kappa_{02} r) \approx \alpha x$, где $\alpha = J'_1(\nu_{11})$ и $x = \kappa_{02}(r - R_0)$, запишем:

$$E_r(r, z, t) \approx E_0 \alpha \kappa_{02} (r(t) - R_0) \cos \theta_w,$$

здесь $\theta_w = \omega t - h z$ – фаза волны. Радиальная координата электрона $r(t) = R_b + r_c \cos \theta_H$, где $\theta_H =$

$\omega_H t + \varphi_0$ – циклотронная фаза, $\omega_H = e H_0 / m c \gamma$ – циклотронная частота, e и m – заряд и масса электрона, γ – релятивистский фактор, c – скорость света в вакууме, φ_0 – начальная фаза. После подстановки, опуская простые преобразования, получаем мощность в виде:

$$e \dot{r} E_r = -\frac{A}{2} \delta \{ \sin(\theta_w - \theta_H) + \sin(\theta_w + \theta_H) \} - \frac{A}{4} \{ \sin(\theta_w - 2\theta_H) + \sin(\theta_w + 2\theta_H) \}, \quad (1)$$

здесь $A = -e \omega_H r_c^2 E_0 \alpha \kappa_{02}$, $\delta = \Delta R / r_c$, $\Delta R = R_b - R_0$. Постоянному во времени аргументу какого-либо из синусов будет соответствовать резонанс. Видно, что имеются резонансы на первой и второй гармониках циклотронной частоты при условиях, соответственно,

$$\omega - h \nu_z = \pm \omega_H, \quad \omega - h \nu_z = \pm 2\omega_H,$$

или иначе

$$\omega(1 - \beta_z / \beta_\phi) = \pm \omega_H, \quad \omega(1 - \beta_z / \beta_\phi) = \pm 2\omega_H,$$

здесь $\beta_z = \nu_z / c$ – безразмерная продольная скорость электронов, $\beta_\phi = \omega / h c$ – безразмерная фазовая скорость волны. Левые части последних соотношений всегда положительны, поскольку для волн в гладком волноводе при любом направлении распространения положительна величина $1 - \beta_z / \beta_\phi$. В случае равенств должны быть положительными и правые части. Знак величины ω_H определяется направлением однородного магнитного поля. Далее, понимая под ω_H абсолютную величину и оставляя подходящий знак в правой части, будем записывать условия резонансов в виде

$$\omega(1 - \beta_z / \beta_\phi) = \omega_H, \quad (2)$$

$$\omega(1 - \beta_z / \beta_\phi) = 2\omega_H. \quad (3)$$

Из (1) видно, что отношение мощностей, соответствующих резонансам на первой и второй гармониках, есть $2\delta = 2(R_c - R_0)/r_c$. Если центр циклотронной орбиты лежит на радиусе R_0 (случай b на рис. 1), резонанс на первой гармонике отсутствует. При этом резонанс на второй гармонике, обеспечиваемый радиальным градиентом поля E_r (максимальным при $r = R_0$) тем сильнее, чем больше величина r_c .

При линейной локальной аппроксимации $E_r(r)$ и пренебрежении кривизной $r_c \ll R_b$ получаются резонансы лишь на первых двух гармониках. Без этих приближений число резонансных гармоник будет, по видимому, бесконечным.

3. Постановка численного эксперимента.

Попытаемся реализовать ситуацию, когда в электронном пучке под действием поля встречного СВЧ-импульса с модой TM_{01} возбуждаются поперечные колебания в условиях резонанса на первой циклотронной гармонике, а затем энергия вращательного движения частиц передается возбуждаемой волне TM_{02} (также встречной пучку) при резонансном условии (3) на второй гармонике.

Моделируемая конфигурация изображена на рис. 2. В гладкий круглый волновод радиусом 1.6 см и длиной 200 см инжектируется в положительном направлении трубчатый электронный пучок с начальным радиусом $R_b = 1.0$ см, энергией частиц 290 кэВ, длительностью фронта тока 0.5 нс, направляемый однородным продольным магнитным полем $H_0 z_0$. Толщина стенки инжектируемого пучка 0.5 мм. Начальные поперечные скорости у электронов отсутствуют. Ток инжекции изменялся в пределах 1 кА.

Навстречу электронному пучку запускается волна TM_{01} с частотой $f = 11.74$ ГГц в виде импульса с огибающей в форме трапеции, мощностью на плоском участке ≈ 1 ГВт, длительностью на половине амплитуды 1.0 нс и фронтами по 0.5 нс (рис. 2а). Для формирования такого импульса использовался коаксиально-волноводный преобразователь 3, запитываемый импульсом ТЕМ-волны с соответствующим образом подобранными параметрами. Импульс, излученный преобразователем в волновод, на расстоянии порядка его диаметра приобретал структуру волны TM_{01} . Поскольку торец внешнего проводника преобразователя одновременно служил коллектором электронного пучка, это позволяло избежать нежелательного попадания заряженных частиц на границу расчетной области, предназначенной для пропускания электромагнитных волн, не прибегая к отклонению пучка неоднородным магнитным полем. На всех рисунках, кроме рис. 2а, преобразователь как вспомогательный элемент не показан. Благодаря относительно большой длине волновода отражение попутных электронному пучку волн (и так достаточно слабых, как будет видно из дальнейшего) от преобразователя не успевало влиять на происходящее в основном волновом импульсе, бегущем в отрицательном направлении. Чтобы не допустить отражения волн от левого закороченного края волновода, перед ним размещался резистивный поглотитель 2.

Запуск СВЧ-импульса производится с запаздыванием 8 нс относительно электронного пучка, чтобы их встреча произошла ближе к правому краю волновода и далее на пути импульса параметры пуч-

ка были постоянными. Величина однородного магнитного поля $H_0 = 10.7$ кЭ соответствует условию циклотронного резонанса на первой гармонике для встречной волны TM_{01} .

Расчеты выполнялись в осесимметричной версии электромагнитного РiC-кода KARAT [7]. Использована пространственная сетка с числом разбиений $N_r = 60$, $N_z = 3000$. Также осуществлялась выборочная проверка в трехмерных расчетах с использованием декартовой версии кода KARAT и кода Microwave CST Studio.

4. Результаты моделирования. Численные расчеты показали, что эффект преобразования моды и частоты волнового импульса действительно возникает. Он носит пороговый характер по току электронного пучка, проявляется в узком диапазоне магнитных полей и максимален при радиусе пучка, близком к R_0 . Сначала, зафиксировав указанные выше магнитное поле и радиус электронного пучка, продемонстрируем возникновение эффекта при наращивании тока пучка.

Проходя по волноводу навстречу электронному пучку, импульс волны TM_{01} раскачивает в нем циклотронные колебания. Если ток пучка мал, сам волновой импульс на рассматриваемой длине не успевает значительно измениться. Начиная с тока примерно 100 А, длительность импульса сокращается, а пиковая мощность возрастает без изменения моды и частоты колебаний. При токе 200–250 А длительность получаемого импульса минимальна (0.4 нс), а пиковая мощность в 1.5 раза больше исходной (рис. 3а). Сжатый СВЧ-импульс распространяется в виде солитона самоиндуцированной прозрачности (рис. 2б), как, например, в работе [3]. Формирование солитона при токе пучка 200 А происходит на длине пробега импульса около 30 см. Скорость сформировавшегося солитона ≈ 0.7 с немного ниже групповой скорости волны TM_{01} на исходной частоте 11.74 ГГц в пустом волноводe (≈ 0.8 с). Эффект преобразования частоты и волновой моды наблюдается в довольно узком интервале величин однородного магнитного поля 10–12 кЭ (рис. 3б). Максимальные пиковые мощности импульса на удвоенной частоте (и минимальные – на исходной частоте) приходятся на еще более узкий диапазон полей шириной ~ 0.2 кЭ вблизи резонансной величины. На отдалении от максимума наблюдается некоторая компрессия исходного импульса с сохранением частоты колебаний, лучше выраженная со стороны более низких магнитных полей.

Мощность и длительность трансформированного импульса, как и ожидалось, зависят от радиуса электронного пучка. На рисунке 3с показана такая за-

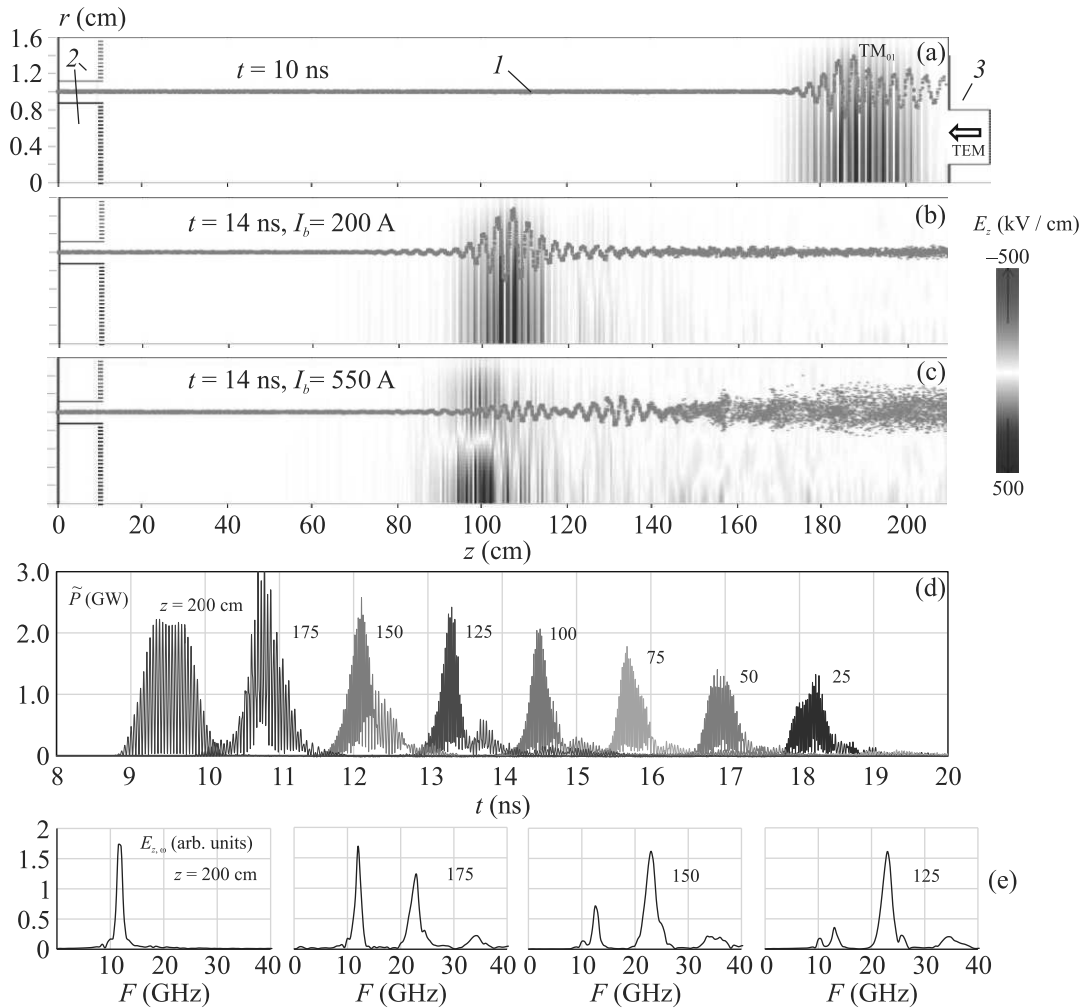


Рис. 2. (Цветной онлайн) Конфигурации СВЧ-импульсов (компонента поля E_z) с электронным пучком: (а) – импульс волны TM_{01} вблизи входа в волновод; (б) – солитон самоиндуцированной прозрачности волны TM_{01} при токе пучка 200 А; (с) – импульс после трансформации в моду TM_{02} при токе пучка 550 А. Ниже – соответствующие случаю (с) зависимости от времени мгновенной мощности потока электромагнитного поля (обратным знаком) в поперечных сечениях волновода (d) и спектры колебаний компонента поля E_z на радиусе 0.2 см во временном окне 2 нс в четырех сечениях (e). 1 – электронный пучок; 2 – резистивный волновой поглотитель; 3 – коаксиально-волноводный преобразователь

висимость при зафиксированной величине тока пучка 550 А. Видно, что излучение на удвоенной частоте, достигая максимума при радиусах пучка вблизи величины $R_0 \approx 1.1$ см, появляется уже при малых радиусах, начиная от 0.4 см, что не противоречит рассуждениям в п. 2. Резкое падение мощности как трансформированной, так и первичной волны при радиусах пучка более 1.15 см вызвано осаждением части электронов пучка на стенку волновода.

Минимальная длительность трансформированного импульса составила 0.22 нс, что примерно в 5 раз меньше, чем у исходного импульса, а максимальная пиковая мощность – 1.42 ГВт (в исходном импульсе ≈ 1 ГВт).

Зафиксировав оптимальные напряженность магнитного поля и радиус электронного пучка, можно наблюдать преобразование моды и частоты колебаний, одновременно снижая ток электронного пучка и мощность падающего СВЧ-импульса до уровня примерно 100 А и 150 МВт соответственно, однако энергетическая эффективность преобразования при этом ухудшается.

Длина области взаимодействия, необходимая для почти полной трансформации импульса при токе пучка 550–600 А, составляет около 70 см (эволюция спектра колебаний по длине представлена на рис. 2е), т.е. ~ 20 волноводных длин волн первичной волны TM_{01} или ~ 40 длин волн вторичной волны TM_{02} .

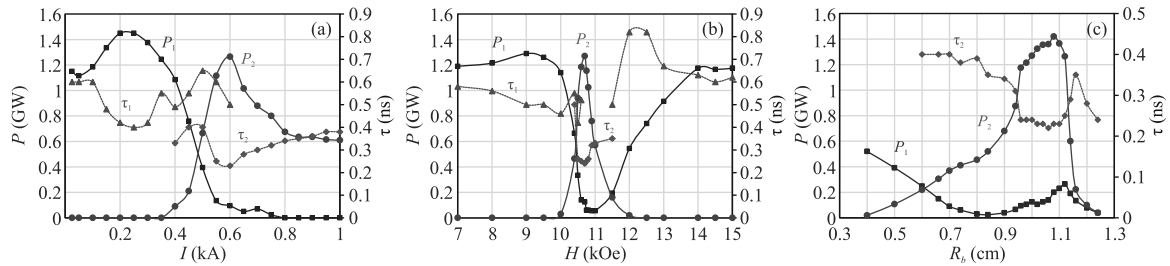


Рис. 3. (Цветной онлайн) Зависимости пиковой мощности импульсов мод TM_{01} и TM_{02} (P_1 и P_2 соответственно) и их длительности на половинном уровне мощности (соответственно, τ_1 и τ_2) от тока пучка (a), магнитного поля (b) и радиуса электронного пучка (c)

Все зависимости, представленные на рис. 3, получены при такой длине взаимодействия. При этом ограничение длины взаимодействия выполнено не путем изменения места ввода электронного пучка, а путем обрывания его тока в момент времени 5 нс. Такой прием вполне возможен и на практике.

Ограничение длины области взаимодействия при сохранении общей длины волновода оказалось удобным для диагностики, поскольку позволило разделить импульсы разночастотных волн TM_{01} и TM_{02} при их пробеге (рис. 4a, b) за счет разности групповых скоростей (≈ 0.8 с у волны TM_{01} и ≈ 0.7 с у волны TM_{02}) и получить раздельную информацию об их длительности и мощности, которая и представлена на рис. 3.

При практическом преобразовании СВЧ-импульсов целесообразно избегать избыточной пространственной протяженности электронного пучка, в том числе во избежание развития в нем азимутальных неустойчивостей. Имеется и другая причина, связанная со следующим.

Расчет показывает, что если трансформированный импульс с модой TM_{02} продолжает бежать навстречу электронному пучку, то скорость его движения имеет величину ≈ 0.7 с, характерную для пустого волновода. С одной стороны, это говорит о том, что взаимодействие между импульсом и пучком слабое. Действительно, поскольку радиус невозмущенного тонкостенного пучка электронов соответствует переходу поперечных полей моды TM_{02} через ноль, связь между ними мала.

С другой стороны, поскольку в электронном пучке возбуждается не только радиальный, но и азимутальный высокочастотный ток, можно ожидать и излучения волн магнитного типа. Действительно, в расчете видны “волны отдачи” с мощностью на уровне 50 МВт, исходящие из области бегущего импульса TM_{02} в положительном направлении (попутно электронному пучку), среди которых выделяется

волна TE_{01} с частотой ≈ 14 ГГц. Несмотря на небольшую мощность, такие волны могут постепенно отнимать энергию у трансформированного импульса. По-видимому, это одна из причин того, что форма импульса волны TM_{02} не столь совершенна, как у солитона TM_{01} , а затухание сильнее.

В расчете обнаруживается и два слабых импульса “предвестника” встречного электронному пучку направления перед импульсом TM_{02} , оба длительностью ≈ 0.3 нс и с частотами, соответствующими второй циклотронной гармонике. На рисунках 2, 4 эти импульсы не отображены. Первым следует импульс моды TM_{01} с частотой колебаний ≈ 22 ГГц и пиковой мощностью до 10 МВт (что составляет $\approx 1\%$ от мощности импульса TM_{02}), вторым – импульс моды TE_{01} с частотой ≈ 23 ГГц и пиковой мощностью около 20 МВт. Эти предвестники, рождающегося вместе с основным импульсом TM_{02} , отделяются от него по мере пробеге за счет более высоких групповых скоростей.

Стой низкую эффективность возбуждения встречных волн TM_{01} и TE_{01} на второй циклотронной гармонике (условия для которого имеются) можно объяснить следующим образом. Согласно подходу, изложенному в п. 2, резонансное взаимодействие волны осесимметричной моды с электронами-осцилляторами на второй циклотронной гармонике тем интенсивнее, чем больше радиальная неоднородность поперечной компоненты электрического поля волны в пределах циклотронной орбиты. В случае, когда $R_b \approx R_0$ (в расчетах максимальная мощность импульса TM_{02} достигается при этом условии) можно оценить неоднородность полей мод TM_{01} и TE_{01} сравнительно с модой TM_{02} соответствующими отношениями, которые оказываются существенно меньше единицы:

$$|J'_1(\kappa_{TM_{01}} R_b) / J'_1(\kappa_{TM_{02}} R_b)| \approx 0.35,$$

$$|J'_1(\kappa_{TE_{01}} R_b) / J'_1(\kappa_{TM_{02}} R_b)| \approx 0.5.$$

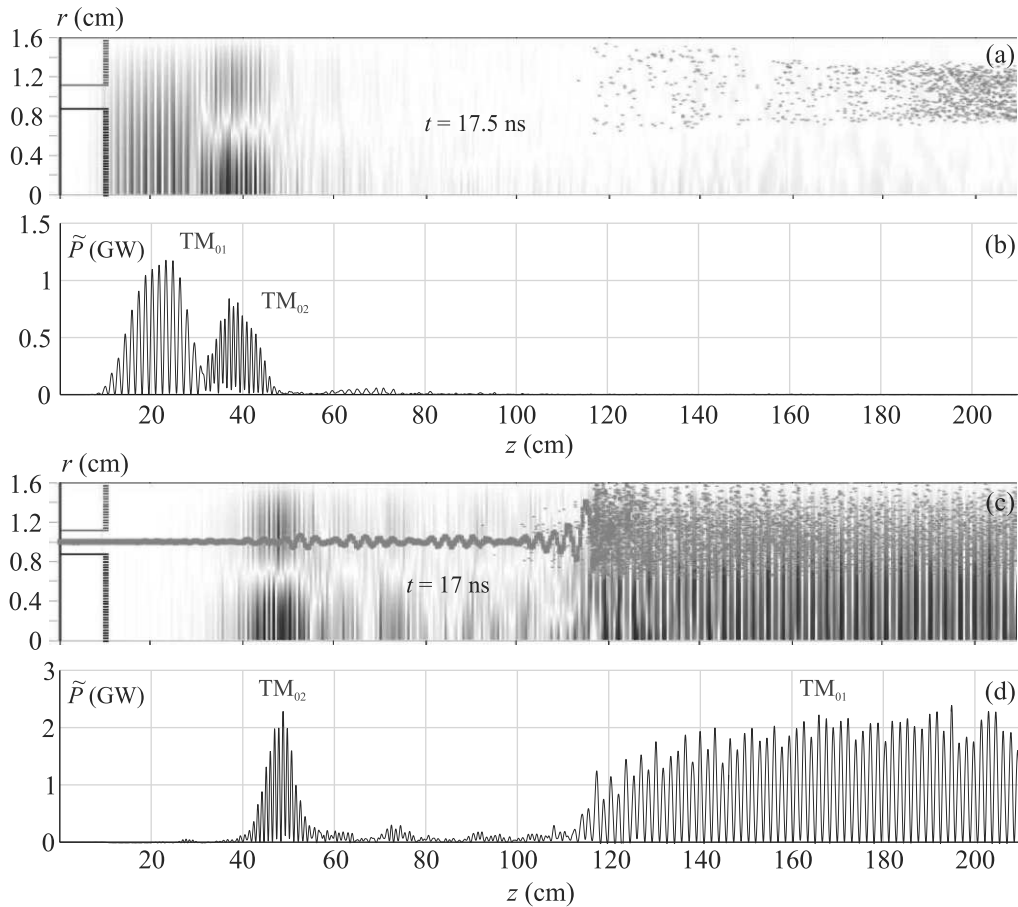


Рис. 4. (Цветной онлайн) Вверху (a), (b) – разделение импульсов волн TM_{01} и TM_{02} при пробеге за счет разности групповых скоростей после обрыва электронного пучка. Двухчастотный режим при токе пучка 550 А и напряженности магнитного поля 10.5 кЭ. Ниже (c), (d) – генерация уединенного субнаносекундного волнового импульса на удвоенной частоте моды TM_{02} на фронте исходного протяженного волнового импульса (длительность фронта 0.5 нс) при токе электронного пучка 550 А

Меньшими будут и инкременты колебаний на второй циклотронной гармонике для этих мод по отношению к моде TM_{02} ; это, по-видимому, и обуславливает их слабую конкурентоспособность в рассматриваемой задаче. Кроме того, волны-предвестники TM_{01} и TE_{01} , не имеющие, в отличие от TM_{02} , перехода поперечного электрического поля через ноль вблизи радиуса электронного пучка, а из-за малости амплитуды не способные перейти в форму солитона самоиндуцированной прозрачности, более подвержены циклотронному поглощению на невозмущенном встречном пучке, пусть и с некоторой отстройкой от резонанса.

Возвращаясь к основному эффекту трансформации частоты и моды колебаний, отметим, что он наблюдается не только для короткого падающего импульса, но и на фронте протяженного импульса, если длительность фронта мала. Зафиксируем ток инжек-

тируемого пучка 550 А и мощность падающей волны 1 ГВт. Тогда при длительности фронта падающей волны 3 нс имеем пиковую мощность фронтального всплеска колебаний на удвоенной частоте около 50 МВт; при фронте 2 нс – 150 МВт, при фронте 1 нс – 800 МВт. На рисунке 4с, d представлен случай при длительности фронта падающей волны 0.5 нс, когда происходит формирование уединенного импульса волны TM_{02} с длительностью на половинном уровне мощности 0.3 нс и пиковой мощностью 1.1 ГВт. Этот импульс, двигаясь со скоростью $\approx 0.7c$, отрывается от породившего его импульса волны TM_{01} , который в результате циклотронного поглощения затормаживается до скорости $\approx 0.3c$.

Выборочная проверка в трехмерных расчетах показала, что возбуждение несимметричных волн в рассматриваемых условиях незначительно и система сохраняет состояние, близкое к осесимметричному.

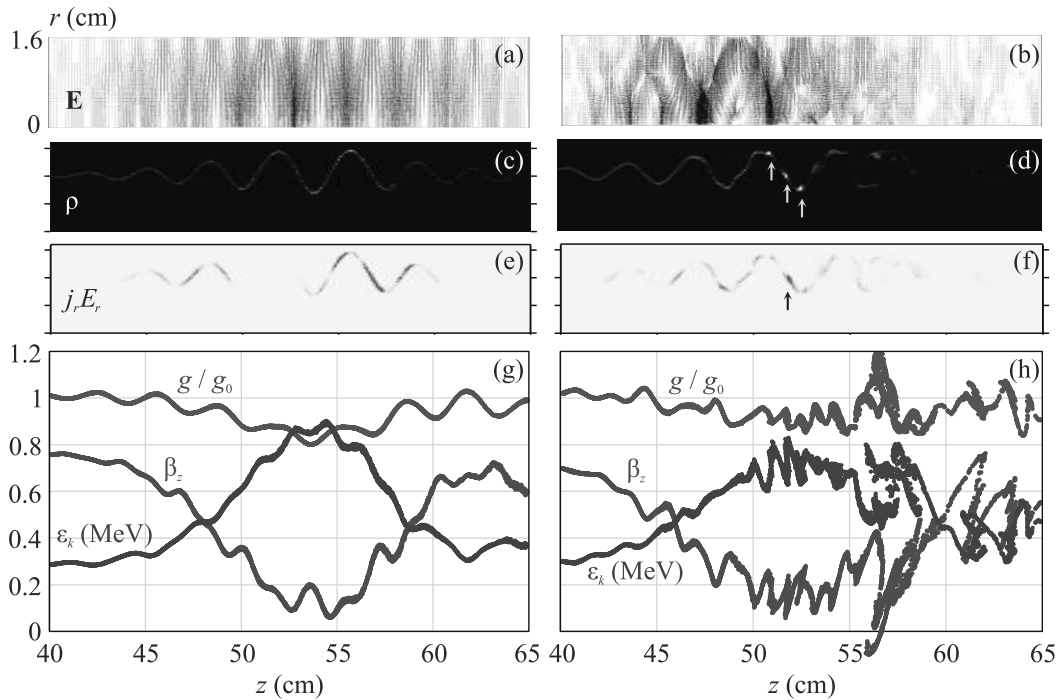


Рис. 5. (Цветной онлайн) Картины векторов электрического поля (a), (b), объемной плотности заряда электронов (c), (d), плотности мощности работы радиальной компоненты поля волны (e), (f), а также фазовые портреты электронов (g), (h) в области СВЧ-импульса. Левая колонка: солитон моды TM_{01} в момент времени 4.4 нс. Правая колонка: формирующийся импульс моды TM_{02} в момент времени 4.85 нс

5. Особенности электронно-волнового процесса. Рассмотрим в сравнении область солитона волны TM_{01} , получающегося при токе пучка 200 А (рис. 5, левая колонка), и область, в которой при токе пучка 550 А происходит преобразование волнового импульса волны TM_{01} в волну TM_{02} на удвоенной частоте (правая колонка). В продольном сечении волновода показаны картины векторов электрического поля, объемной плотности заряда электронов и плотности мощности работы радиальной компоненты поля волны. Также изображены фазовые портреты электронов по продольной скорости, релятивистскому фактору и отношению g/g_0 , которое для каждой частицы характеризует отклонение от исходно имеющегося циклотронного резонанса с волной TM_{01} (здесь $g = \gamma^{-1}(1 - \beta_z/\beta_\phi)^{-1} = \omega/\omega_{H,0}$, где $\omega_{H,0} = eH/mc$ – циклотронная частота без учета релятивистского фактора; резонансное значение $g_0 \approx 2.45$ соответствует величинам γ , β_z электронов в невозмущенном пучке).

Солитон волны TM_{01} имеет симметричную форму. На его фронте происходит раскачка (поначалу резонансная) циклотронных колебаний электронов, кинетическая энергия которых в середине солитона превышает 800 кэВ (при исходной 290 кэВ).

В продольном направлении частицы испытывают глубокое торможение. На спаде импульса происходит обратное: уменьшение кинетической энергии электронов, ее переход в энергию электромагнитной волны, восстановление продольной скорости частиц. В середине солитона величина g уменьшается на 20 % относительно резонансного (на периферии импульса). Заметим, что такое отклонение сопоставимо с относительной спектральной шириной ультракороткого СВЧ-импульса.

В пределах солитона формируется встречная электронному пучку волна высокочастотного тока, фазовая скорость которой близка к фазовой скорости волны TM_{01} . Знак плотности мощности энергообмена электронов с волной различен на фронте импульса (раскачка колебаний электронов) и на спаде (передача энергии обратно в волну).

В правой колонке на рис. 5 для сравнения представлена область формирования импульса волны TM_{02} при токе пучка 550 А в момент времени 4.85 нс. Примерно до середины области картина сходна с имеющейся на фронте рассмотренного выше солитона, однако правее уже другая. В электронном пучке развивается стратификация, в продольном движении части появляются развороты. Каждая страта

(отмечены стрелками на рис. 5d) представляет собой кольцо из вращающихся электронов, пульсирующее по радиусу и несущее в разные моменты времени различные компоненты тока: на минимальном и максимальном радиусах азимутальную, в середине между ними – радиальную. Страты перемещаются в положительном направлении со скоростью ≈ 0.15 с, близкой к скорости наиболее продольно заторможенных частиц. Расстояние между стратами ≈ 0.8 см близко к половине длины волны TM_{02} на частоте 23 ГГц.

Радиальные пульсации страт сфазированы таким образом, что они подобно цепочке осцилляторов формируют волну радиального и азимутального токов, бегущую в отрицательном направлении синхронно с волной TM_{02} . Вместе с ней бежит и волна энергообмена с этой волной, который идет через радиальную компоненту поля и который преимущественно локализован в стратах (например, в отмеченной стрелкой на рис. 5f).

Пороговый характер эффекта частотно-модовой трансформации по величине тока электронного пучка и появление коротковолновой группировки частиц указывают на вынужденный характер процесса переизлучения. Заметим, что при токах пучка, меньше оптимального, формированию импульса с модой TM_{02} на второй гармонике все же предшествуют непродолжительная стадия компрессии падающего импульса и формирования солитона волны TM_{01} с исходной частотой колебаний. Однако в оптимальном режиме эти стадии уже трудно разделить. Волна TM_{02} , конкурируя с TM_{01} , быстро отбирает энергию электронных осцилляций, возбужденных фронтом волны TM_{01} .

Примерная дисперсионная диаграмма электронно-волнового взаимодействия изображена на рис. 6. Отмечены предполагаемые “рабочие” точки процессов: 1 – раскачка циклотронных колебаний в пучке под действием волны TM_{01} с частотой 11.74 ГГц; 2 – излучение возбужденными осцилляторами встречной волны TM_{02} на второй циклотронной гармонике (≈ 23 ГГц); 3 – излучение попутной “волны отдачи” TE_{01} на основной гармонике (≈ 14 ГГц); 4, 5 – излучение “предвестников” TM_{01} и TE_{01} на второй гармонике (22–23 ГГц). Величина g_0 соответствует исходному состоянию пучка (290 кэВ, $v_z = 0.77$ с), а величина g_1 – возбужденным осцилляторами, заторможенным в продольном направлении (700 кэВ, $v_z = 0.15$ с – рис. 5h); при этом достигается хорошее соответствие с численным экспериментом по частотам генерируемых волн TM_{02} и TE_{01} .

6. Заключение. Продемонстрированный в численном эксперименте эффект может быть

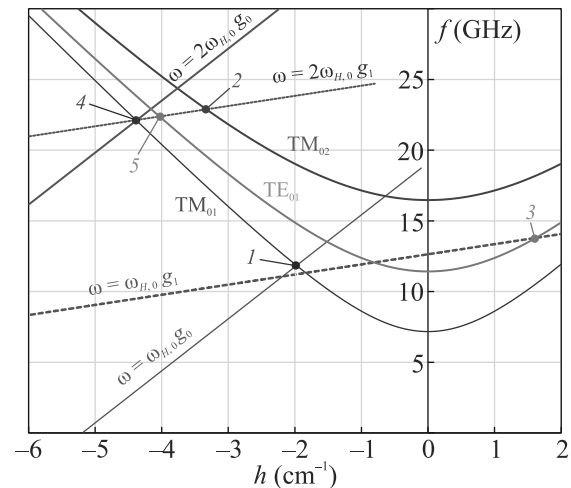


Рис. 6. (Цветной онлайн) Дисперсионная диаграмма электронно-волнового взаимодействия

использован для практического преобразования частоты ультракоротких гигаваттных импульсов СВЧ-излучения, например, генерируемых источниками на основе релятивистских ламп обратной волны в режиме сверхизлучения [8, 9]. Возможны как удвоение частоты, так и двухчастотный режим с наносекундным интервалом между импульсами. При этом эффективное преобразование достигается при мощности электронного пучка намного меньшей мощности исходного СВЧ-импульса.

Расчет возможной практической конфигурации системы, в которой вывод электронного пучка осуществляется непосредственно на стенку волновода по искривленной траектории на коротком участке спадающего магнитного поля, показал, что описанные выше эффекты и закономерности в основном сохраняются.

Дополнительные расчеты также показали, что возможно получение колебаний на гармониках циклотронной частоты вплоть до пятой, пока что с невысокой эффективностью.

Подробное рассмотрение группировки электронов, энергообмена, конкуренции волновых мод, влияния объемного заряда пучка, определение места механизма переизлучения волн на условной шкале “спонтанное–вынужденное”, а также поиск путей повышения эффективности частотно-модового преобразования ультракоротких СВЧ-импульсов на циклотронных гармониках выше второй составляет задачу продолжающегося исследования.

Финансирование работы. Работа выполнена при поддержке грантом Российского научного фонда, проект # 24-29-00059.

Конфликт интересов. Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

1. Н. С. Гинзбург, И. В. Зотова, А. С. Сергеев, Е. Р. Кочаровская, М. И. Яландин, С. А. Шунайлов, К. А. Шарыпов, Н. М. Рыскин, Известия вузов. Радиофизика **54**(8–9), 588 (2011).
2. Н. С. Гинзбург, И. В. Зотова, Е. Р. Кочаровская, А. С. Сергеев, И. В. Железнов, В. Ю. Заславский, Известия вузов. Радиофизика **63**(9–10), 796 (2020).
3. A. S. Sergeev, L. A. Yurovskiy, N. S. Ginzburg, I. V. Zotova, I. V. Zheleznov, R. M. Rozental, A. A. Rostuntsova, and N. M. Ryskin, Chaos **32**, 053123 (2022).
4. Ю. К. Калынов, В. Н. Мануилов, И. В. Ошарин, А. В. Савилов, А. Ш. Фикс, Известия вузов. Радиофизика **63**(5–6), 357 (2020).
5. I. V. Bandurkin, V. L. Bratman, A. V. Savilov, S. V. Samsonov, and A. B. Volkov, Phys. Plasmas **16**(7), 070701 (2009).
6. М. Ю. Глявин, Г. Г. Денисов, И. В. Железнов, И. В. Зотова, А. М. Малкин, А. С. Сергеев, Известия вузов. Радиофизика **66**(7–8), 527 (2023).
7. В. П. Тараканов, Универсальный электромагнитный код КАРАТ, в Математическое моделирование. Проблемы и результаты, Наука, М. (2003), с. 456.
8. А. А. Ельчанинов, С. Д. Коровин, В. В. Ростов, И. В. Пегель, Г. А. Месяц, М. И. Яландин, Н. С. Гинзбург, Письма в ЖЭТФ **77**(6), 314 (2003).
9. Е. М. Тотьменинов, В. Ю. Конев, А. И. Климов, И. В. Пегель, Письма в ЖЭТФ **115**(8), 479 (2022).

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

П И С Ь М А
В
ЖУРНАЛ
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ
И ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ

том 120

Выпуск 4

25 августа 2024

*Журнал издается под руководством
Отделения физических наук РАН*

Главный редактор В. М. Пудалов

Заместители главного редактора
Г. Е. Воловик, В. П. Пастухов

Зав. редакцией *И. В. Подыниглазова*

Адрес редакции 119334 Москва, ул. Косыгина 2

тел./факс (499)-137-75-89

e-mail letters@kapitza.ras.ru

Web-страница <http://www.jetpletters.ru>

Ближнеполевые эффекты в узлах золотой наносети, выращенной лазерной абляцией в сверхтекучем гелии: кроссовер между “горячими точками” типа “острие” и “зазор”

М. Е. Степанов^{a,1)}, С. А. Хоркина^{a,b}, А. И. Аржанов^{a,f}, А. В. Карабулин^{c,d}, В. И. Матюшенко^e, А. В. Наумов^{a,f}

^aМосковский педагогический государственный университет (МПГУ), 119435 Москва, Россия

^bМеждународный научно-образовательный центр физики наноструктур, Университет ИТМО, 197101 С.-Петербург, Россия

^cФедеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, 142432 Черноголовка, Россия

^dОбъединенный институт высоких температур РАН, 125412 Москва, Россия

^eФилиал федерального исследовательского центра химической физики им. Н. Н. Семенова РАН, 142432 Черноголовка, Россия

^fФизический институт им. П. Н. Лебедева РАН, Троицкое обособленное подразделение (ТОП ФИАН), 108840 Троицк, Москва Россия

Поступила в редакцию 14 июня 2024 г.

После переработки 18 июля 2024 г.

Принята к публикации 18 июля 2024 г.

Поиск новых способов синтеза и анализа наносистем, обладающих плазмонными свойствами, - актуальная задача современной фотоники. В данной работе рассматривается низкотемпературный лазерный синтез золотых квазидвумерных наносетей (диаметры отдельных нанопроволок 5 нм), осуществляемый в сверхтекучем гелии. Впервые в эксперименте по комбинационному рассеянию света рассматриваются плазмонные свойства полученных таким способом наносистем. Возможные особенности ближнего поля изучаются с помощью электродинамического 3D численного моделирования методом конечных элементов в видимом и ближнем инфракрасном диапазоне спектра (400–1000 нм). Демонстрируется сложная внутренняя структура и разнообразие форм локализации горячих точек, возникающих вокруг моделируемого узла – двух скрещивающихся нанопроволок диаметрами 5 нм (tip-to-gap transition).

DOI: 10.31857/S0370274X24080129, EDN: UMVIVR

Введение. С момента опубликования в ранней статье [1] первых доказательств гигантского усиления комбинационного рассеяния света (ГКРС) молекулы пиридина шероховатыми серебряными электродами интерес к изучению оптических методов усиления поля не угасает и активно поддерживается развитием нанотехнологий [2]. Повышенное внимание к этой области исследований вызвано многообещающими возможностями, которые она открывает, начиная со способности определять исчезающе малые концентрации молекул (важно для пищевой [3], фармацевтической [4] промышленности, экологии [5], сферы социального обеспечения [6], вплоть до современных решений в интегральной фотонике (миниатюризация элементной базы [7], планарная инфракрасная фотоника на сверхлегированном кремнии [8]) и биомедицине (распознавание биомолекул внутри живых клеток для целей ранней диагности-

ки заболеваний [9], в том числе злокачественных новообразований [10], фотодинамическая терапия [11]). Следует подчеркнуть, что вопросы усиления представляют также существенный интерес и при рассмотрении светозахвата и фотолюминесценции [12]. С прикладной точки зрения повышение эффективности взаимодействия материала со светом может повысить эффективность фотовольтаических элементов [13]. В свою очередь методы усиления фотолюминесценции необходимы при создании новых источников излучения, как классических, так и неклассических для решения задач квантовых технологий.

Природа усиления поля и сегодня остается обсуждаемым вопросом [2], однако в общих чертах ее можно объяснить концентрированием объемной энергии свободных электромагнитных волн вблизи ограниченной поверхности наночастиц (в их ближнем поле), происходящем за счет образования эванесцентных волн, сопровождающих коллективные колебания электронов (на языке квазичастиц – возникно-

¹⁾e-mail: stepanov_me@mail.ru

вением локализованных поверхностных плазмонов). При размещении излучателя в области сконцентрированного поля (в так называемой горячей точке) он получает усиленный оптический отклик благодаря эффекту Парселла [14], согласно которому пространство вокруг наночастицы трактуется как нанорезонатор, модифицирующий локальную плотность оптических состояний в зависимости от геометрии полости [15].

В целом исследования закономерностей, управляющих усилением плазмонных наноструктур, находятся сегодня в активной стадии (см., например, [16]). Так, было показано [17], что конфигурация горячих точек на ГКРС-активных подложках чрезвычайно важна при детектировании спектров от макромолекул, а наноструктура горячих точек на поверхностях плазмонных металлов может также служить способом контроля их надмолекулярных характеристик [18, 19]. Таким образом, можно считать доказанным, что локальная геометрия является определяющим фактором, влияющим как на характер ближнего поля, так и на возможность его использования.

В этих условиях важной задачей становится поиск методов создания наногеомерий – синтеза плазмон-активных наноструктур. К настоящему времени сформировалась самая разнообразная практика синтеза наноразмерных материалов, открывающая новые физические закономерности и приложения (см., например, направление фотоники полупроводниковых квантовых точек [20–22]). Некоторые наиболее интересные методы создания наноструктур включают: осаждение вещества из газовой фазы [23], молекулярно-лучевую эпитаксию [24], электронно-лучевую литографию [25], комбинацию эпитаксии и электронной литографии [26, 27], фотонанолитографию [28], прямое лазерное письмо [29], обратный STED [30, 31], фотополимеризацию [32, 33], атомную камеру Обскура [34], оптический пинцет [35, 36], темплатный синтез [37], электрохимический синтез в пористых структурах (порах трековых мембран) [38–40], коллоидный синтез [41], коллоидный синтез в жидкокристаллической мезофазе [42], самосборка [43, 44]. Некоторые из перечисленных методов используют подход, заключающийся в измельчении больших заготовок (подход сверху–вниз), другие – рост наноструктур из атомов и кластеров (подход снизу–вверх). К последней категории относится также ультрасовременный метод ДНК-оригами. Он основывается на использовании ДНК-молекул для контролируемой сборки наноструктур практически любой формы с высокой повторяемостью и точностью, и предполагает возможность адресного обра-

щения к любому элементу ДНК-наноструктуры для последующей модернизации [45, 46]. Также активно развиваются сегодня и лазерные методы синтеза (см., например, создание флюоритовых нанорешеток пс-импульсами [47], создание неравновесных электронных состояний в пленках серебра [48], создание микро-структурированных метаповерхностей для контроля поглощения [49]). В том числе, импульсная лазерная техника применяется для синтеза и/или модификации нанообъектов [50].

В данной статье кратко рассматривается вопрос о локализации электромагнитной энергии в ближнем поле золотой наносети, полученной при помощи лазерной абляции в условиях сверхтекучего гелия [51, 52]. Наносети, получаемые таким способом, обладают уникальной геометрией – они представляют собой сильно разупорядоченный квази-двумерный массив нанопроволочных “перекрытий” диаметрами ~ 5 нм, разделенных зазорами различной конфигурации на масштабе от единиц до десятков нанометров. От такой сложной наноструктуры можно ожидать наличия небольших по величине усилений в широком диапазоне длин волн, что потенциально может быть использовано для детектирования веществ не известного заранее состава по их ГКРС сигналу. Локализация падающей волны в ближнем поле и связанное с ней усиление рассеяния исследуется в данной работе двумя путями: в оптическом эксперименте по наблюдению эффекта ГКРС, а также на основе численного моделирования одной из возможных конфигураций узла наносети в диапазоне длин волн 400–1000 нм. Таким образом, данная работа представляет собой первый шаг в изучении ближнеполевых эффектов, возникающих в сложной разупорядоченной металлической наносети, сделанной в сверхтекучем гелии.

Эксперимент и моделирование. Принципиальная схема низкотемпературной установки приведена на рис. 1а. Согласно представленной схеме, золотые наносети были получены путем импульсной лазерной абляции золотой мишени, помещенной внутри откачного оптического гелиевого криостата OptStyo 105. Перед охлаждением мишень помещалась в нижней части криостата напротив сапфировых окон. В качестве материала для создания наноструктур было выбрано золото, так как оно обладает выраженными плазмонными свойствами. Затем шахта криостата заполнялась жидким гелием (4.2 К) и дополнительно охлаждалась до температуры ниже 2.17 К путем откачки паров гелия до давлений меньше 40 Торр. После достижения сверхтекучего состояния гелия мишень облучалась сфокусированными на ее поверхности лазерными импульсами.

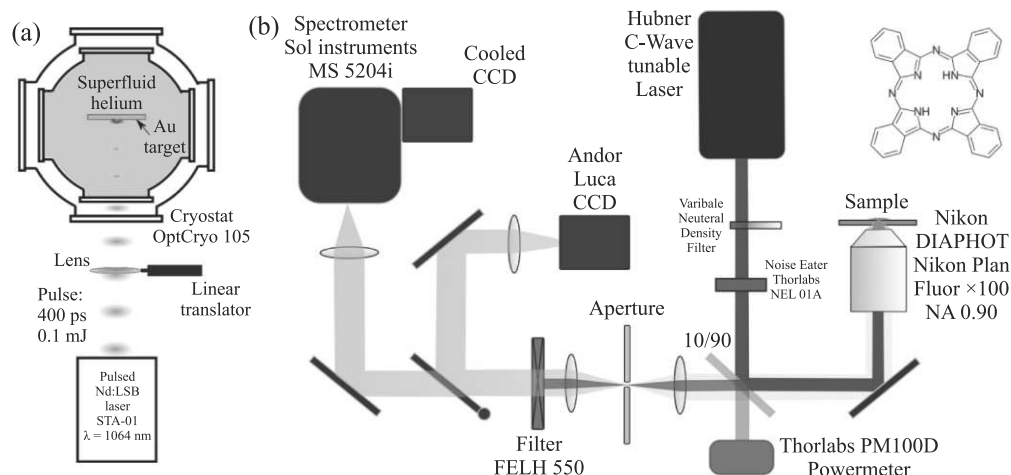


Рис. 1. (Цветной онлайн) (а) – Схема низкотемпературной установки для импульсной лазерной абляции золотой мишени в сверхтекучем гелии; (б) – схема оптической установки, используемой для наблюдения ГКРС эффекта (в качестве модельной использовалась молекула фталоцианина H2PC)

Для этого использовался твердотельный ИК-лазер с диодной накачкой Nd:LSB (длина волны 1064 нм, длительность импульса 0.4 нс, энергия импульса 0.1 мДж, частота повторений 4 кГц). Чтобы собрать материал для просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), перед началом эксперимента в криостате ниже уровня абляции размещались покрытые углеродом сеточки диаметром 3 мм. Абляция велась в течение ~ 1 ч для получения более плотной наносети. После синтеза криостат медленно отогревался до комнатной температуры, далее образцы хранились несколько дней в комнатных условиях до проведения исследования. ПЭМ высокого разрешения (рис. 2) была получена с использованием просвечивающего электронного микроскопа JEM-2100 компании JEOL.

Спектроскопия комбинационного рассеяния света проводилась с использованием оптической схемы микроскопа-спектрометра, представленной на рис. 1b. Для этого 1 мкл раствора фталоцианина (H2PC, растворитель – хлороформ) наносился при помощи микропипетки на стекло, покрытое золотыми наносетями. Для сравнения 1 мкл того же раствора наносился также на золотую фольгу и на кремний (рис. 3а). После высыхания при комнатных условиях образцы размещались в поле микроскопа Nikon DIAPHOT, оснащенного объективом Nikon Plan Fluor $\times 100$ с числовой апертурой 0.90, как показано на рис. 1а. Для наблюдения ГКРС использовалась линия лазера C-WAVE (HUBNER Photonics) с длиной волны 545 нм (в этой области не поглощает H2PC), лазерное излучение дополнительно стабилизировалось Thorlabs NEL01A Noise Eater. Мощность

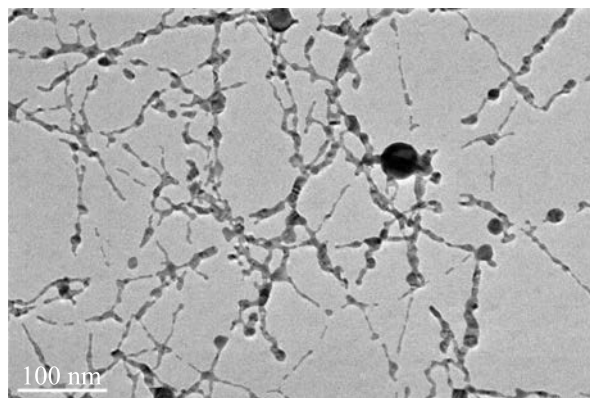


Рис. 2. ПЭМ-изображение участка золотой наносети, полученной методом лазерной абляции в сверхтекучем гелии

контролировалась с помощью измерителя мощности Thorlabs PM100D. Комбинационно-рассеянный свет анализировали с помощью спектрометра Sol Instruments MS 5204i, оснащенного ПЗС-матрицей, охлажденной до -20°C . Фоновый сигнал вычитался автоматически. Условия фокусировки контролировались охлаждаемой (-20°C) ПЗС-матрицей Andor Luca. Лазерная линия отрезалась интерференционным фильтром FELH 550.

Численное моделирование выполнялось в программе COMSOL Multiphysics (модуль EM waves, frequency domain). Моделировалось ближнее поле идеализированного узла в виде двух нанопроволок-цилиндров длиной 100 нм и диаметром 5 нм, скрещенных на одном уровне под углом 60° , помещенных в центре куба ($480 \times 480 \times 480 \text{ nm}^3$), заполненного воздухом. Ось X системы координат располага-

лась параллельно оси одной из проволок; вторая проволока была расположена в плоскости XY под углом 60° к первой. Сверху на наноструктуру направлялась плоская электромагнитная волна (амплитуда 1 В/м), поляризованная в направлении оси Y (перпендикулярно первой проволоке, рис. 4). Программа методом конечных элементов с учетом граничных условий на поверхности проволок искала решение волнового уравнения для волн от 400 до 1000 нм с шагом 20 нм. Свойства материалов учитывались на основе экспериментальных данных о реальной и мнимой частях показателя преломления золота [53] и воздуха [54]. Сетка при 3D моделировании в программе COMSOL была выбрана тетраэдрической с размерами тетраэдров ~ 0.5 нм вблизи/внутри нанопроволок, постепенно нарастающими до ~ 5 нм по мере удаления от поверхности нанопроволок для оптимизации вычислительного ресурса. Общее число элементов при расчетах составляло $\sim 5 \cdot 10^5$. Внешние грани воздушного куба были прозрачны для падающих изнутри волн (граничное условие рассеяния 1-го порядка в COMSOL). Приведенные ниже визуализации показывают только рассеянную на наноструктуре часть поля.

Обсуждение результатов. Для того чтобы убедиться в возможности локализации поля в горячих точках вокруг золотой наносети (Au nanonetwork, Au NN) были получены спектры рамановского рассеяния молекул H2PC на трех подложках: золотые наносети на стекле (Au NN/glass), золотой фольге (Au foil), кремнии (Si plate), рис. 3а.

При измерении спектров H2PC на разных подложках при одинаковых параметрах записи (рис. 3б) линия 1344 см^{-1} молекул H2PC наблюдалась только на Au NN/glass и Au foil подложках, при этом уровень сигнала воспроизводимо был на порядок выше в случае Au NN/glass (см. вставку на рис. 3б), что можно объяснить проявлением эффекта ГКРС, поскольку измерения проводились при неизменных прочих параметрах. Для Si подложки были хорошо различимы только линии самого кремния (520 и $935\text{--}990\text{ см}^{-1}$). Мы ограничимся здесь качественным наблюдением усиления, поскольку не учитывали возможных концентрационных эффектов, возникающих при высыхании капли с раствором H2PC на твердой поверхности подложек, однако при перестроении лазера на 580 нм и 597.5 нм наблюдалась схожая картина усиления сигнала, но уже для резонансного ГКРС.

Для установления возможного характера локализации ближнего поля вокруг узлов наносети в качестве первого шага мы дополнительно провели 3D

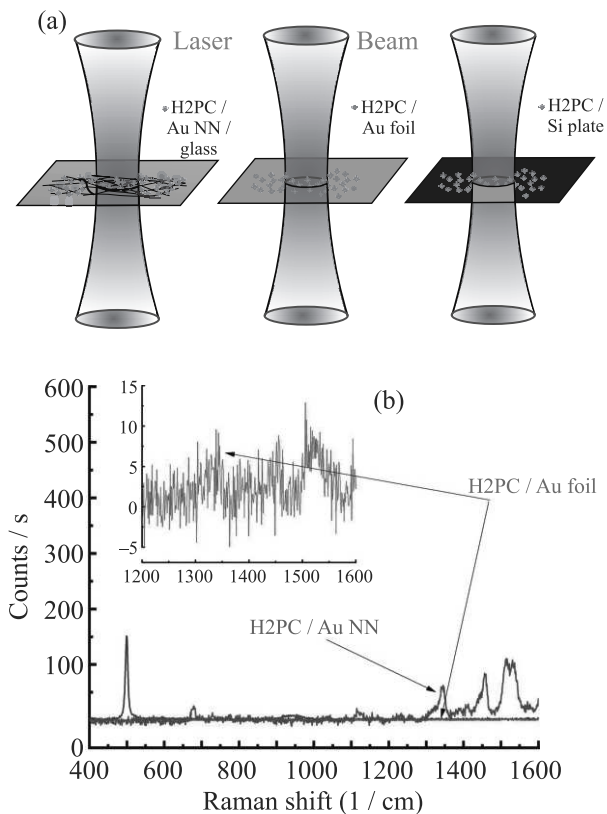


Рис. 3. (Цветной онлайн) (а) – Геометрия эксперимента по наблюдению эффекта ГКРС (Au NN – золотые наносети, H2PC – фталоцианин) на длине волны лазера 545 нм (мощность 1.23 мВт, экспозиция 10 с); (б) – спектры комбинационного рассеяния для трех рассмотренных случаев. На вставке изображен спектр H2PC/Au foil в увеличенном масштабе

моделирование идеализированного узла, представляющего собой две пересекающиеся под углом 60° нанопроволоки длиной по 100 нм каждая (параметры подобраны на основе данных ПЭМ так, чтобы отражать возможный узел сети) в видимом и ближнем ИК диапазонах спектра.

Для введения количественного описания мы использовали локальный максимум амплитуды рассеянного поля $|\mathbf{E}|_{\max}$ (численно совпадает с коэффициентом усиления напряженности поля, поскольку падающая волна имеет единичную амплитуду), качественно же мы наблюдали за геометрией возникающего усиленного ближнего поля. Нужно сказать, что использование локального параметра $|\mathbf{E}|_{\max}$ в идеализированной геометрии дает лишь приближенное понимание величины ближнего поля, поскольку величина локального максимума зависит от расчетной сетки, а идеализированные резкие края цилиндра представляют собой особые точки в расчете, од-

нако варьирование параметров сетки показало, что порядок величины $|E|_{\max}$ вблизи особых точек при этом сохраняется.

Для того чтобы разделить эффекты локализации и усиления поля на концах (“Tip”, горячие точки типа “острие”) наноструктуры и ее центральной части (“Gap”, горячие точки типа “зазор”) из расчета были получены данные о максимумах поля как внутри области пересечения (ограниченной произвольно выбранным радиусом в 25 нм, закрашенные точки на рис. 4а), так и снаружи этой области (пустые точки на рис. 4а). Спектр локальной величины поля в горячих точках был, таким образом, получен для двух разновидностей горячих точек – “tip” и для “gap”, – он показан в основной части рис. 4а. Обе разновидности горячих точек демонстрируют наличие двух полос усиления, происхождение которых можно объяснить гибридизацией продольных и поперечных плазмонных мод в моделируемом узле. Тем не менее, между “tip” и “gap” горячими точками существует сложная взаимосвязь, проявляющаяся в спектральном чередовании их первенства (tip-to-gap transition). Для иллюстрации этой “миграции” горячих точек были построены карты величины ближнего поля в срезе, лежащем в плоскости XY , проходящем через центр нанопроволок (рис. 4b, c). Для того, чтобы подчеркнуть различия случаев первенства того или иного типа горячих точек были выбраны длины волн, отмеченные на рис. 4а и соответствующие “первенству” либо “gap” горячей точки ($\lambda = 620$ нм), либо “tip” горячей точки ($\lambda = 780$ нм). Рисунки приведены в одной цветовой гамме для удобства сравнения, однако следует иметь в виду, что второй максимум ($\lambda = 780$ нм) интенсивнее первого, что может быть связано с возникновением продольной дипольной плазмонной моды, возникающей в наклоненной по полю нанопроволоке.

Порядок расчетных величин усиления согласуется с экспериментально наблюдаемыми, если учесть, что в эксперименте выявляются усредненные величины усиления ввиду неидеального расположения молекул относительно узлов наносети.

Обращает на себя внимание также разница в размерах областей усиления (см. рис. 4b и c), возникающих вокруг горячих точек (понимаемых как локальные максимумы поля на поверхности наноструктуры) на разных длинах волн. Их величина должна давать вклад в среднее наблюдаемое усиление сигнала рассеяния, поскольку молекулы анализируемого вещества в реальной ситуации могут попадать в эти области с большей вероятностью за счет их размера, что частично компенсирует их более низкую величину амплитуды поля. Изучение закономерностей,

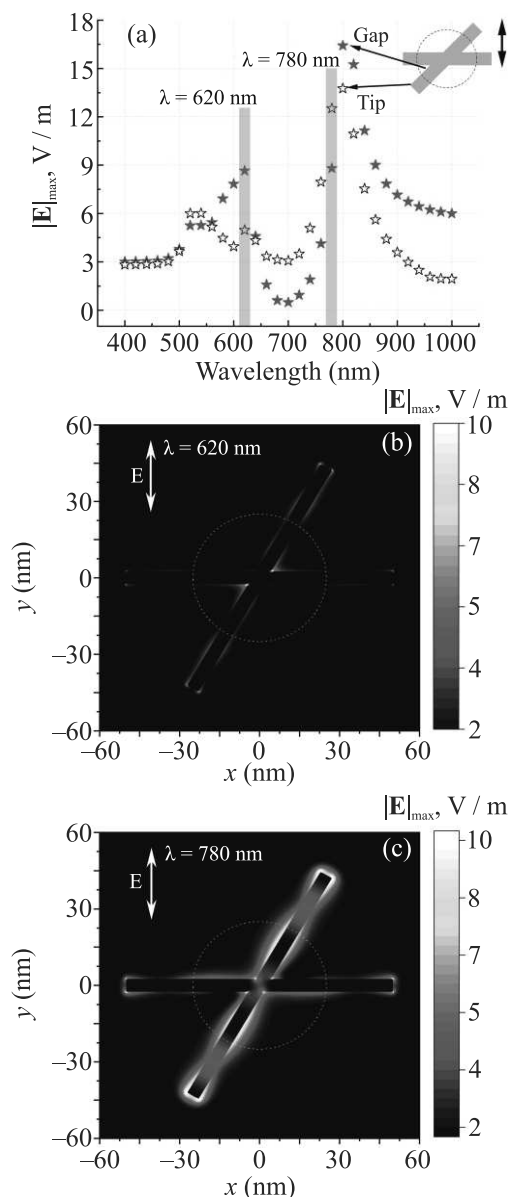


Рис. 4. (Цветной онлайн) (а) – Расчетные спектры величин локальных максимумов ближнего поля (рассеянная часть), возникающих в ответ на падающее поле амплитудой 1 В/м, подразделенные по двум областям локализации, показанным на вставке; (b) – карта ближнего поля в срезе, лежащем в плоскости нанопроволок для длины волны $\lambda = 620$ нм, когда наиболее интенсивные горячие точки локализованы в зазоре (“gap”); (c) – карта ближнего поля для $\lambda = 780$ нм, когда наиболее интенсивные горячие точки локализованы на концах (“tip”). Пунктиром выделена область, разграничивающая две рассматриваемые формы локализации горячих точек

связанных с размером областей усиления, представляется интересной точкой приложения усилий в дальнейшем.

Заклучение. Метод лазерного синтеза наноструктур в сверхтекучем гелии позволяет получать металлические наносети, которые обладают плазмонными свойствами, как было показано на примере усиления сигнала комбинационного рассеяния света органических молекул. Комплексная морфология, внутренне присущая таким наносетям, согласно результатам проведенных расчетов, приводит к возникновению вблизи их поверхности различных по локализации горячих точек (как на концах – “tip”, так и в зазорах – “gap”), которые динамически изменяют свои характеристики (положение, интенсивность и объем) в ответ на изменение падающих длин волн (tip-to-gap transition). С точки зрения совокупности всех этих параметров и их взаимосвязи квазидвумерные металлические наносети представляются интересными объектами для дальнейшего изучения, поскольку степень их разупорядочения такова, что в пятне засветки лазерного луча можно ожидать наличия десятков узлов различной 3D-геометрии, которые могут взаимодействовать в рамках сети, по-разному и в разных своих частях реагируя на падающие электромагнитные волны. Учитывая чистую поверхность получаемых лазерной абляцией в гелии наносетей (отсутствие загрязнений в процессе получения), можно предполагать умеренный уровень усиления оптических сигналов в широкой спектральной полосе. Такие подложки могут быть использованы для быстрого детектирования в широком диапазоне возбуждения не слишком низких концентраций неизвестных заранее молекулярных соединений.

Финансирование работы. Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства просвещения Российской Федерации “Физика наноструктурированных материалов и высокочувствительная сенсорика: синтез, фундаментальные исследования и приложения в фотонике, науках о жизни, квантовых и нанотехнологиях” (тема # 124031100005-5).

Работы по низкотемпературному синтезу выполнены по теме Государственного задания федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук # 124020600049-8.

Данные электронной микроскопии получены в рамках темы федерального исследовательского центра химической физики им. Н. Н. Семенова российской академии наук # 122040500073-4.

Конфликт интересов. Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

1. M. Fleischmann, P. J. Hendra, and A. J. McQuillan, *Chem. Phys. Lett.* **26**(2), 163 (1974).
2. V. Klimov, *Nanoplasmonics*, Jenny Stanford Publishing, N.Y. (2014), 598 с.
3. R. Shi, X. Liu, and Y. Ying, *J. Agric Food Chem.* **66**(26), 6525 (2018).
4. C. Chen, W. Liu, S. Tian, and T. Hong, *Sensors (Basel)* **19**(7), 1712 (2019).
5. L. Y. Vélez-Escamilla and F. F. Contreras-Torres, *Particle & Particle Systems Characterization* **39**(3), 2100217 (2022).
6. T. Demeritte, R. Kanchanapally, Z. Fan, A. K. Singh, D. Senapati, M. Dubey, E. Zakar, and P. C. Ray, *Analyst* **137**(21), 5041 (2012).
7. E. Pelucchi, G. Fagas, I. Aharonovich, D. Englund, E. Figueroa, Q. Gong, H. Hannes, J. Liu, C.-Y. Lu, N. Matsuda, J.-W. Pan, F. Schreck, F. Sciarrino, C. Silberhorn, J. Wang, and K. D. Jons, *Nat. Rev. Phys.* **4**(3), 194 (2021).
8. М. С. Ковалев, И. М. Подлесных, К. Э. Певчих, С. И. Кудряшов, *Фотоника* **18**(2), 136 (2024).
9. T. J. Moore, A. S. Moody, T. D. Payne, G. M. Sarabia, A. R. Daniel, and B. Sharma, *Biosensors (Basel)* **8**(2), 46 (2018).
10. И. Н. Сараева, Е. Н. Римская, А. В. Горевой, А. Б. Тимурзиева, С. Н. Шельгина, Е. В. Переведенцева, С. И. Кудряшов, *Оптика и спектроскопия* **132**(1), 13 (2024).
11. L. Li, J. Yang, J. Wei, C. Jiang, Z. Liu, B. Yang, B. Zhao, and W. Song, *Light Sci Appl.* **11**(1), 285 (2022).
12. Y. Jeong, Y. M. Kook, K. Lee, and W. G. Koh, *Biosens. Bioelectron.* **111**, 102 (2018).
13. M. W. Dlamini and G. T. Mola, *Physica B: Condensed Matter* **552**, 78 (2019).
14. E. M. Purcell, *Phys. Rev.* **69**(11)(12), 674 (1946).
15. R. Chikkaraddy, V. A. Turek, N. Kongsuwan, F. Benz, C. Carnegie, T. van de Goor, B. de Nijs, A. Demetriadou, O. Hess, U. F. Keyser, and J. J. Baumberg, *Nano Lett.* **18**(1), 405 (2018).
16. V. I. Kukushkin, V. E. Kirpichev, E. N. Morozova, A. S. Astrakhantseva, V. V. Solov'ev, and I. V. Kukushkin, *JETP Lett.* **116**(4), 212 (2022).
17. E. Kozhina, S. Bedin, A. Martynov, S. Andreev, A. Pirayezov, Y. Grigoriev, Y. Gorbunova, and A. Naumov, *Biosensors (Basel)* **13**(1), 46 (2022).
18. N. P. Kovalets, I. V. Razumovskaya, S. A. Bedin, and A. V. Naumov, *Письма в ЖЭТФ* **118**(4), 245 (2023).
19. Н. П. Ковалец, С. А. Бедин, И. В. Разумовская, А. В. Наумов, *Фотоника* **8**(8), 620 (2023).
20. А. И. Аржанов, А. О. Савостьянов, К. А. Магарян, К. Р. Каримуллин, А. В. Наумов, *Фотоника* **15**(9), 622 (2021).

21. А. И. Аржанов, А. О. Савостьянов, К. А. Магарян, К. Р. Каримуллин, А. В. Наумов, *Фотоника* **16**(2), 96 (2022).
22. A. A. Rempel, O. V. Ovchinnikov, I. A. Weinstein, S. V. Rempel, Y. V. Kuznetsova, A. V. Naumov, M. S. Smirnov, I. Y. Eremchev, A. S. Vokhmintsev, and S. S. Savchenko, *Russ. Chem. Rev.* **93**(4), 1 (2024).
23. F. Poratti, S. Barth, G. C. Gazzadi, S. Frabboni, O. M. Volkov, D. Makarov, and M. Huth, *ACS Nano* **17**(5), 4704 (2023).
24. C. Tan, J. Chen, X.-J. Wu, and H. Zhang, *Nat. Rev. Mater.* **(3)**(2), 17089 (2018).
25. X. Wang, X. Dai, H. Wang et al. (Collaboration), *ACS Nano* **17**(5), 4933 (2023).
26. G. N. Gol'tsman, O. Okunev, G. Chulkova, A. Lipatov, A. Semenov, K. Smirnov, B. Voronov, A. Dzardanov, C. Williams, and R. Sobolewski, *Appl. Phys. Lett.* **79**(6), 705 (2001).
27. E. L. Shangina, K. V. Smirnov, D. V. Morozov, V. V. Kovalyuk, G. N. Gol'tsman, A. A. Verevkin, and A. I. Toropov, *Bull. Russ. Acad. Sci.: Phys.* **74**(1), 100 (2010).
28. J. Fan and L. Qian, *Nat. Nanotechnol* **17**(9), 906 (2022).
29. N. Anscombe, *Nat. Photonics* **4**(1), 22 (2010).
30. D. A. Chubich, D. A. Kolymagin, I. A. Kazakov, and A. G. Vitukhnovsky, *Bull. Russ. Acad. Sci.: Phys.* **82**(8), 1012 (2018).
31. R. Zvagelsky, D. Chubich, D. Kolymagin, A. Pisarenko, and A. Vitukhnovsky, *AIP Conf. Proc.* **2069**, 040004 (2019).
32. П. А. Демина, К. В. Хайдуков, В. В. Рочева, Р. А. Акасов, А. Н. Генералова, Е. В. Хайдуков, *Фотоника* **16**(8), 600 (2022).
33. Y. E. Begantsova, R. Zvagelsky, E. V. Baranov, D. A. Chubich, Y. V. Chechet, D. A. Kolymagin, A. V. Pisarenko, A. G. Vitukhnovsky, and S. A. Chesnokov, *Eur. Polym. J.* **145**, 110209 (2021).
34. V. I. Balykin, P. A. Borisov, V. S. Letokhov, P. N. Melentiev, S. N. Rudnev, A. P. Cherkun, A. P. Akimenko, P. Y. Apel, and V. A. Skuratov, *JETP Lett.* **84**(8), 466 (2006).
35. O. M. Marago, P. H. Jones, P. G. Gucciardi, G. Volpe, and A. C. Ferrari, *Nat. Nanotechnol.* **8**(11), 807 (2013).
36. D. A. Shilkin, E. V. Lyubin, I. V. Soboleva, and A. A. Fedyanin, *JETP Lett.* **98**(10), 644 (2014).
37. A. Kaur, B. Bajaj, A. Kaushik, A. Saini, and D. Sud, *Mater. Sci. Eng. B* **286**, 116005 (2022).
38. P. Apel, *Radiat. Meas.* **34**(1–6), 559 (2001).
39. E. P. Kozhina, S. N. Andreev, V. P. Tarakanov, S. A. Bedin, I. M. Doludenko, and A. V. Naumov, *Bull. Russ. Acad. Sci.: Phys.* **84**(12), 1465 (2021).
40. E. P. Kozhina, S. A. Bedin, N. L. Nechaeva, S. N. Podoyntsyn, V. P. Tarakanov, S. N. Andreev, Y. V. Grigoriev, and A. V. Naumov, *Appl. Sci.* **11**(4), 1375 (2021).
41. D. Huo, M. J. Kim, Z. Lyu, Y. Shi, B. J. Wiley, and Y. Xia, *Chem. Rev.* **119**(15), 8972 (2019).
42. K. A. Magaryan, M. A. Mikhailov, K. R. Karimullin, I. A. Vasilieva, and G. V. Klimusheva, *Bull. Russ. Acad. Sci.: Phys.* **78**(12), 1336 (2014).
43. J. F. Galisteo-Lopez, M. Ibisate, R. Sapienza, L. S. Froufe-Perez, A. Blanco, and C. Lopez, *Adv Mater.* **23**(1), 30 (2011).
44. M. Grzelczak, J. Vermant, E. M. Furst, L. M. Liz-Marzan, *ACS Nano* **4**(7), 3591 (2010).
45. М. Е. Степанов, У. А. Хохрякова, Т. В. Егорова, К. А. Магарян, А. В. Наумов, *Фотоника* **18**(1), 72 (2024).
46. М. Е. Степанов, У. А. Хохрякова, Т. В. Егорова, К. А. Магарян, А. В. Наумов, *Фотоника* **18**(2), 166 (2024).
47. S. I. Kudryashov, P. A. Danilov, M. P. Smaev, A. E. Rupasov, A. S. Zolot'ko, A. A. Ionin, and R. A. Zakoldaev, *JETP Lett.* **113**(8), 493 (2021).
48. П. А. Данилов, С. И. Кудряшов, К. П. Мигдал, А. С. Ривнюк, А. А. Ионин, *Письма в ЖЭТФ* **113**(5), 299 (2021) [P. A. Danilov, S. I. Kudryashov, K. P. Migdal, A. S. Rivnyuk, and A. A. Ionin, *JETP Lett.* **113**(5), 297 (2021)].
49. M. S. Kovalev, I. M. Podlesnykh, G. K. Krasin, A. Y. Dunaev, and S. I. Kudryashov, *Bull. Russ. Acad. Sci.: Phys.* **87**(S1), S116 (2023).
50. A. Balachandran, S. P. Sreenilayam, K. Madanan, S. Thomas, and D. Brabazon, *Results in Engineering* **16**, 100646 (2022).
51. E. Gordon, A. Karabulin, V. Matyushenko, V. Sizov, and I. Khodos, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**(46), 25229 (2014).
52. E. B. Gordon, A. V. Karabulin, V. I. Matyushenko, V. D. Sizov, and I. I. Khodos, *JETP* **112**(6), 1061 (2011).
53. P. B. Johnson and R. W. Christy, *Phys. Rev. B* **6**(12), 4370 (1972).
54. P. E. Ciddor, *Appl. Opt.* **35**(9), 1566 (1996).

Корреляционная теория флуктуаций флуоресценции одинокных молекул, случайно движущихся в наноклодце

В. В. Климов¹⁾

Физический институт им. П. Н. Лебедева РАН, 119991 Москва, Россия

Институт спектроскопии РАН, 108840 Троицк, Москва, Россия

Поступила в редакцию 24 июня 2024 г.

После переработки 22 июля 2024 г.

Принята к публикации 23 июля 2024 г.

Предложен регулярный способ количественного описания флуоресценции молекул, случайно движущихся в наноклодце. Найдены корреляционные функции флуоресценции одиночных молекул в зависимости от геометрии наноклодца и глубины проникновения в него возбуждающего поля. Полученные результаты позволят не только количественно анализировать свойства молекул, но и извлекать информацию о параметрах наноклодца.

DOI: 10.31857/S0370274X24080135, EDN: LFPGNG

1. Введение. В настоящее время важным экспериментальным инструментом исследования динамических свойств молекул, макромолекул и наночастиц в различных средах и химических реакций между ними является метод флуоресцентной корреляционной спектроскопии (Fluorescence Correlation Spectroscopy, FCS, см., например, [1–3]), в котором экспериментально измеряется и потом анализируется автокорреляционная функция интенсивности флуоресценции

$$G(\tau) = \frac{\langle I(t)I(t+\tau) \rangle}{\langle I \rangle^2} - 1, \quad G(\infty) = 0, \quad (1)$$

где $I(t)$ обозначает сигнал фотодетектора, а угловые скобки обозначают усреднение по времени.

Обычно FCS используется в контексте оптической микроскопии [1–3]. В этих методах свет фокусируется на образце, и измеренные флуктуации интенсивности флуоресценции (из-за диффузии молекул, физических или химических факторов, агрегации и т.л.) анализируются с помощью автокорреляционной функции интенсивности флуоресценции.

Современные нанотехнологии привели к развитию нанооптики, в которой оптические поля можно локализовать на наномасштабах, т.е. на масштабах, много меньших длины волны света в вакууме. В нанооптике особенно интересны эффекты, связанные с локализацией света в одиночных нанодоверстиях [4] и с влиянием нанодоверстий на излучение молекул [5–9]. В упорядоченных решетках нанодовер-

стий в металлических нанопленках возникают экстраординарное прохождение света [10–12] и гигантская асимметрия прохождения света [13], невозможные для одиночных отверстий.

Нанодоверстия в металлических нанопленках могут иметь объемы на порядки меньшие, чем объемы, достигаемые с помощью конфокальной микроскопии. В силу этого в таких нанодоверстиях не может распространяться оптическое излучение, и потому их сейчас часто называют наноклодцами (Nanowell, NW) или безмодовыми волноводами (Zero-Mode Waveguide, ZMW).

ZMW открывают совершенно новые перспективы анализа динамики молекул на основе изучения флуктуаций их флуоресценции [14–30]. На рисунке 1 иллюстрируется различие динамики флуоресцирующих молекул в свободном пространстве и внутри ZMW.

Из рисунка 1 видно, что при существенно субволновых размерах ZMW адресация молекул становится существенно более точной, а шумы от окружающего пространства существенно ограничиваются.

С другой стороны, структура ZMW является очень сложной и зависит от многих параметров: от качества литографии, от материалов пленки, в которой сделаны отверстия, от того, как функционализированы дно и стенки ZMW, от природы взаимодействия молекул и стенок ZMW (гашение), от структуры поля возбуждения и т.д.

Поэтому главная проблема описания флуоресценции в ZMW заключается в сложном характере взаимодействия света и молекул с дном и стенками

¹⁾e-mail: klimovvv@lebedev.ru

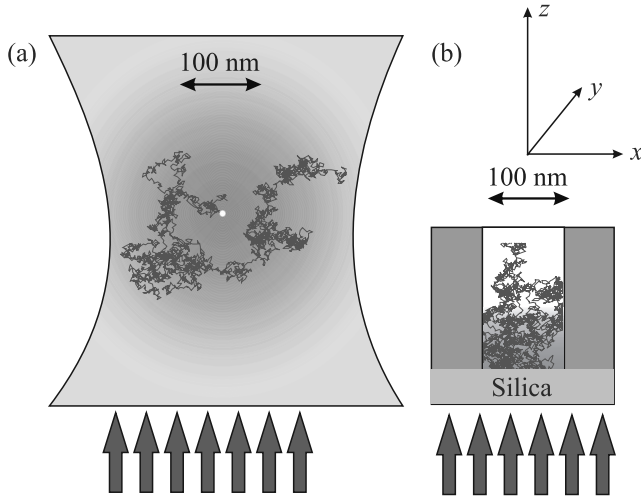


Рис. 1. (Цветной онлайн) Геометрия диффузии молекул в свободном пространстве в сфокусированном пучке (a) и в эванесцентном (экспоненциально спадающем) поле открытого ZMW (b). Красная кривая – траектория броуновского движение молекулы красителя цианин 3 (Cy3) в течение 60 мкс (временной шаг – 20 нс). Зеленые стрелки обозначают возбуждающее поле

волновода. В силу этого анализ флуоресценции молекул может помочь не только определить диффузионные свойства молекул, но и свойства ZMW: размеры, качество стенок [17] и т.д.

Эффективность FCS критически связана с наличием модели, которая связывает измеренные корреляционные функции с параметрами ZMW.

Когда известна подходящая модель, FCS может дать информацию о таких параметрах как:

- коэффициенты диффузии;
- гидродинамические радиусы;
- средние концентрации;
- скорости кинетических и химических реакций;
- синглет-триплетная динамика;
- усилении или гашение флуоресценции молекул, находящихся внутри ZMW (эффект Парселла [8, 31]);
- свойства ZMW: размеры, качество стенок (прилипание).

Флуоресценция молекулы, которая свободно диффундирует в однородной жидкости в поле гауссова пучка света, описывается корреляционной функцией (см., например, [1–3]):

$$G_N(\tau) = \frac{1}{N} (1 + \tau/\tau_{\perp})^{-1} (1 + \tau/\tau_{\parallel})^{-1/2} \quad (2)$$

$$\tau_{\perp} = w_{\perp}^2/D_0, \quad \tau_{\parallel} = w_{\parallel}^2/D_0. \quad (3)$$

В (2), (3) N обозначает среднее число молекул в объеме $V = (2\pi)^{3/2} w_{\perp}^2 w_{\parallel}$, D_0 обозначает коэффициент

диффузии молекул в растворителе, $w_{\perp}$ и $w_{\parallel}$ обозначают параметры гауссова пучка, который возбуждает флуоресценцию.

При анализе диффузии в ZMW обычно используется феноменологическое обобщение (2) (см., например, [2, 17]):

$$G_N(\tau) = \frac{1}{N} \sum_i \alpha_i (1 + \tau/\tau_{\perp,i})^{-1} (1 + \tau/\tau_{\parallel,i})^{-1/2}, \quad (4)$$

которое, очевидно, никак не связано с геометрией ZMW, и поэтому не может описать все специфичные для ZMW особенности корреляционной функции.

Целью данной работы является разработка метода нахождения автокорреляционной функции флуоресценции молекул в ZMW с учетом его геометрии. Такой подход позволяет не только глубже понять фундаментальную физику флуоресценции молекул в ZMW, но и обеспечить более полное извлечение информации из экспериментальных данных.

2. Геометрия задачи и основные уравнения. Геометрия задачи показана на рис. 2. В данной исследуется не только стандартный открытый ZMW (рис. 2a), но и родственные геометрии, которые позволяют лучше понять физику флуоресценции в ZMW (рис. 2b и 2c).

Сигнал флуоресценции молекулы зависит как от положения молекулы, так и от ее ориентации. Здесь мы будем рассматривать времена, существенно большие по сравнению с временами корреляции вращательной диффузии молекул, и поэтому сигнал флуоресценции рассматривается как результат усреднения по поляризациям возбуждающего излучения и по ориентациям молекулы. В результате, в случае монохроматического и неполяризованного возбуждающего поля сигнал флуоресценции от молекулы в точке $\mathbf{r}(t)$ может быть описан выражением:

$$I(t) = \text{const} \frac{4|\mathbf{d}_{\text{exc}}|^2 |\mathbf{E}_{\text{exc}}(\mathbf{r}(t))|^2}{\hbar^2 \Gamma_2} \times \frac{|\mathbf{d}_{\text{det}}|^2 \text{Tr}(\overleftrightarrow{G}(\mathbf{r}_{\text{det}}, \mathbf{r}(t))^2) |\mathbf{d}_{\text{em}}|^2}{\hbar^2 \omega_{\text{em}} \Gamma_{\text{tot}}} =$$

$$= \text{const} |\mathbf{E}_{\text{exc}}(\mathbf{r}(t))|^2 \text{Tr}(\overleftrightarrow{G}(\mathbf{r}_{\text{det}}, \mathbf{r}(t))^2) = P(\mathbf{r}(t)), \quad (5)$$

где $\overleftrightarrow{G}_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_{\text{det}}, \mathbf{r})$ обозначает тензорную функцию Грина уравнения Максвелла с дипольным источником [6, 8]; Γ_2 и Γ_{total} обозначают скорости спонтанного излучения молекулы на частоте возбуждения и полную скорость спонтанного распада на частоте излучения ω_{em} соответственно. $\mathbf{E}_{\text{exc}}(\mathbf{r})$ обозначает напряженность электрического поля в ZMW. $\mathbf{d}_{\text{abs}}$, $\mathbf{d}_{\text{em}}$ и $\mathbf{d}_{\text{det}}$ обозначают дипольные моменты молекулы при

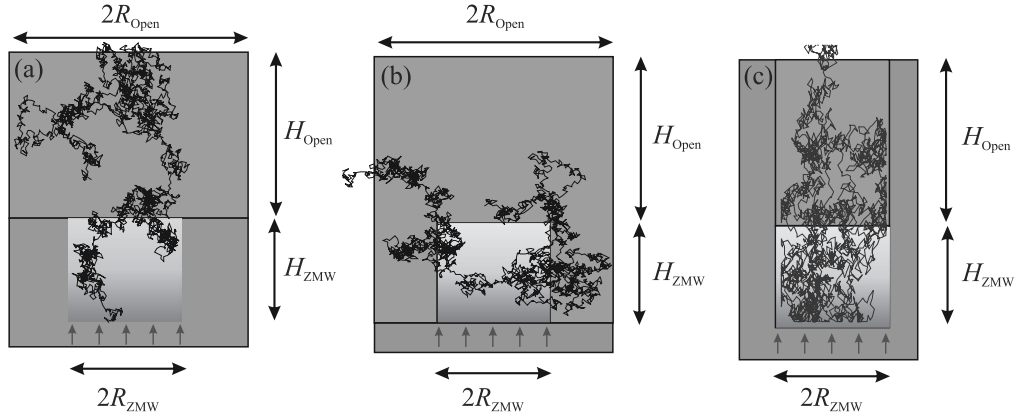


Рис. 2. (Цветной онлайн) Случайное движение молекулы в открытом ZMW (a); в свободном полупространстве ($Z > 0$), в котором возбуждающее поле такое же, как и в ZMW (b); в открытом ZMW в виде бесконечного по высоте капилляра с радиусом, равным радиусу ZMW (c). Градиентная красно-желтая заливка обозначает область возбуждающего электромагнитного поля, которое экспоненциально убывает при удалении от дна ZMW. $R_{\text{Open}} \gg R_{\text{ZMW}}$, $H_{\text{Open}} \gg H_{\text{ZMW}}$

поглощении и испускании света, и эффективный дипольный момент детектора, соответственно.

Важно заметить, что в (5) учитывается как спадание возбуждающего поля внутри наноклодда $|\mathbf{E}(\mathbf{r})|^2 \sim \exp(-z/Z_E)$, так и экспоненциально убывающая вероятность выхода фотона флуоресценции из глубины наноклодда $P_{\text{det}}(\mathbf{r}) \sim \text{Tr}(\hat{\mathbf{G}}(\mathbf{r}_{\text{det}}\mathbf{r})^2)/\Gamma_{\text{tot}} \sim \exp(-z/Z_P)$, которая может быть оценена из принципа взаимности Лоренца $\hat{\mathbf{G}}(\mathbf{r}_{\text{det}}, \mathbf{r}) = \hat{\mathbf{G}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_{\text{det}})$ [32, 33]. В дальнейшем для краткости мы будем называть $P(\mathbf{r})$ в (5) интенсивностью флуоресценции.

На рисунке 3 показано распределение интенсивности возбуждающего электрического поля $|\mathbf{E}(\mathbf{r})|^2$ в ZMW при нормальном падении циркулярно поляризованной волны.

Анализ рисунка 3 показывает, что поле спадает экспоненциально внутри ZMW и что интенсивность флуоресценции (5) от глубины z положения молекулы в ZMW может быть аппроксимирована экспоненциальной функцией:

$$P(r, z) = \begin{cases} e^{-z/L}, & r < R_{\text{ZMW}}, \\ 0, & r > R_{\text{ZMW}}, \end{cases} \quad \frac{1}{L} = \frac{1}{Z_E} + \frac{1}{Z_P}, \quad (6)$$

где $Z_E \approx Z_P$ обозначают глубину проникновения поля в ZMW и длину затухания вероятности фотона выйти из ZMW соответственно.

Наш подход позволяет рассматривать и более сложные модели пространственного распределения интенсивности флуоресценции $P(\mathbf{r})$, но в данной работе мы ограничимся выражением (6), так как это позволит получить аналитические выражения для

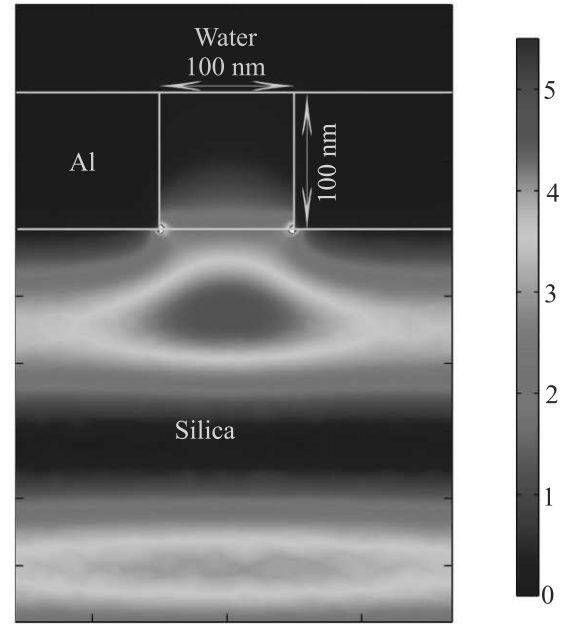


Рис. 3. (Цветной онлайн) Распределение $|\mathbf{E}|^2$ в ZMW в Al пленке на кварцевой подложке, $\lambda = 532$ нм. Циркулярно поляризованная волна падает снизу; видна интерференционная картина, возникающая при отражении света от Al пленки с ZMW

корреляционных функций и лучше понять физику процессов.

Предполагая, что процесс диффузии стационарный, корреляционную функцию флуоресценции одиночной молекулы (1) можно выразить через вероятность $\text{Prob}(\mathbf{r}', t | \mathbf{r}, t + \tau)$ обнаружения молекулы в момент времени $t + \tau$ в точке $\mathbf{r}$, при условии, что в момент времени t молекула находилась в точке $\mathbf{r}'$:

$$G(\tau) = \frac{\int_V d\mathbf{r} \int_V d\mathbf{r}' P(\mathbf{r}) P(\mathbf{r}') \frac{1}{V} \text{Prob}(\mathbf{r}', t | \mathbf{r}, t + \tau)}{\left(\frac{1}{V} \int_V d\mathbf{r} P(\mathbf{r}) \right)^2} - 1. \quad (7)$$

В (7) и далее $V \rightarrow \infty$ обозначает объем, в котором случайно блуждает молекула (см. рис. 2). Используя теорему Фейнмана–Каца [34, 35] $\text{Prob}(\mathbf{r}', t | \mathbf{r}, t + \tau)$ может быть выражена через функцию Грина уравнения диффузии:

$$\begin{aligned} \text{Prob}(\mathbf{r}', t | \mathbf{r}, t + \tau) &= G_{\text{diff}}(\tau, \mathbf{r}, \mathbf{r}'), \\ \frac{\partial G_{\text{diff}}(\tau, \mathbf{r}, \mathbf{r}')}{\partial \tau} &= D_0 \Delta G_{\text{diff}}(\tau, \mathbf{r}, \mathbf{r}'), \quad \mathbf{r} \in V, \end{aligned} \quad (8)$$

$$(\mathbf{n} \nabla) G_{\text{diff}}(\tau, \mathbf{r}, \mathbf{r}') = 0, \quad \mathbf{r} \in S;$$

$$G_{\text{diff}}(0, \mathbf{r}, \mathbf{r}') = \delta^{(3)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}').$$

В (8) и ниже S обозначает непроницаемую для молекул поверхность наноклодда, D_0 – коэффициент диффузии и $\mathbf{n}$ обозначает внешнюю нормаль к поверхности.

3. Результаты и их обсуждение. Выражение (7) точное и описывает корреляционную функцию ZMW для любых времен и любых геометрий ZMW. В области малых времен ($\tau \ll L^2/D_0$), разлагая функцию Грина уравнения диффузии по τ и интегрируя по частям, можно найти, что для любой геометрии ZMW

$$\begin{aligned} G(\tau) &= 1 - \tau D_0 \frac{\int_V d\mathbf{r} (\nabla P(\mathbf{r}))^2}{\int_V d\mathbf{r} P^2(\mathbf{r})} \approx \\ &\approx \exp \left(-\tau D_0 \frac{\int_V d\mathbf{r} (\nabla P(\mathbf{r}))^2}{\int_V d\mathbf{r} P^2(\mathbf{r})} \right), \end{aligned} \quad (9)$$

если использовать нормировку на 1 частицу в объеме $V^* = 2\pi L R_{ZMW}^2$, т.е. для концентрации молекул в растворе $n = 1/V^*$. В дальнейшем мы будем рассматривать именно такой случай. Асимптотика (9) весьма замечательна, так как она показывает, что при малых временах корреляционная функция не чувствует форму ZMW, а чувствует только распределение интенсивности флуоресценции (5).

В случае произвольных времен задержки τ аналитические решения можно найти в случае очень тонких пленок $H_{ZMW} \ll L$ (рис. 2b) или очень глубоких $H_{ZMW} \gg L$ наноклодцев (рис. 2c).

Случай очень тонких пленок $H_{ZMW} \ll L$ (рис. 2b) эквивалентен задаче о диффузии молекул в полупространстве $z > 0$, в котором интенсивность флуоресценции описывается уравнением (6). В этом

случае уравнение диффузии решается методом отражения от плоскости $z = 0$ и имеет вид:

$$\begin{aligned} G_{\text{diff}}(\tau, \mathbf{r}, \mathbf{r}') &= \frac{1}{\pi^{3/2} \Delta^3} \times \\ &\times \exp \left(-\frac{(\mathbf{r} - \mathbf{r}')^2}{\Delta^2} \right) \left(1 + \exp \left(-\frac{4zz'}{\Delta^2} \right) \right), \end{aligned} \quad (10)$$

$$\Delta = \sqrt{4D_0\tau}$$

и корреляционную функцию можно записать в виде

$$\begin{aligned} G(\tau) &= \frac{2}{\pi^{1/2}} R^{*2} IR(R^*) L^* IZ(L^*), \\ R^* &= \frac{R_{ZMW}}{\Delta}; \quad L^* = \frac{L}{\Delta}. \end{aligned} \quad (11)$$

В (11)

$$IR(R^*) = \frac{4}{R^{*4}} \int_0^{R^*} \rho d\rho \int_0^{R^*} \rho' d\rho' I_0(2\rho\rho') \exp(-(\rho^2 + \rho'^2)),$$

$$IR(0) \approx 1 - R^{*2}, \quad IR(R^* \rightarrow \infty) = \frac{1}{R^{*2}} - \frac{1}{\sqrt{\pi} R^{*3}}. \quad (12)$$

$$\begin{aligned} IZ(L^*) &= \frac{1}{2L^{*2}} + \frac{e^{\frac{1}{4L^{*2}}(-1+2L^{*2})} \sqrt{\pi} \text{erfc}(\frac{1}{2L^*})}{4L^{*3}}, \\ IZ(0) &= 2, \end{aligned} \quad (13)$$

$$IZ(L^* \rightarrow \infty) = \frac{\sqrt{\pi}}{2L^*} \left(1 - \frac{1}{4L^{*2}} \right) + \dots$$

В предельном случае очень глубокого ZMW, $H_{\text{Open}} \rightarrow \infty$, т.е. для 1D бесконечного цилиндра (рис. 2c) аналитическое выражение для корреляционной функции имеет вид

$$G_{1D}^{\text{Inf}}(\tau) = \frac{2L^*}{\sqrt{\pi}} IZ(L^*). \quad (14)$$

При произвольных соотношениях между L и H в качестве хорошего приближения можно взять решение уравнения диффузии для замкнутого ZMW, в котором диффузия молекул из ZMW в свободное пространство $z > H_{ZMW}$ учитывается при помощи условия полного поглощения молекул на верхней границе ZMW при $z = H_{ZMW}$. В этом случае корреляционная функция (7) принимает вид:

$$\begin{aligned} G_{\text{appr}}(\tau) &= \frac{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\lambda_n^2 D_0 \tau} a_n^2}{\sum_{n=0}^{\infty} a_n^2}; \quad \lambda_n = \frac{(2n+1)\pi}{2H_{ZMW}}; \\ a_n &= \frac{1 + (-1)^n e^{-\frac{H_{ZMW}}{L}} L \lambda_n}{1 + L^2 \lambda_n^2}. \end{aligned} \quad (15)$$

Для точного нахождения корреляционной функции при произвольных параметрах ZMW мы численно решали уравнение диффузии (8) во временной области с начальным значением $G_{\text{diff}}(\mathbf{r}, t = 0) = P(\mathbf{r})$, и потом интегрировали полученное решение для нахождения корреляционной функции

$$G(\tau) = \int_V G_{\text{diff}}(\mathbf{r}, \tau) P(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (16)$$

Для численного решения (8) мы использовали систему COMSOL Multiphysics интерфейс Mathematics > PDE Interfaces > Coefficient Form PDE и прямой MUMPS алгоритм с относительной точностью (relative tolerance) 0.01. Объем области интегрирования выбирался существенно больше объема ZMW, $V_{\text{Open}} = \pi R_{\text{Open}}^2 H_{\text{Open}} \sim 100 V_{\text{ZMW}}$, $V_{\text{ZMW}} = \pi R_{\text{ZMW}}^2 H_{\text{ZMW}}$, размер ячейки сетки в ZMW был равен 0.05 нм. Всего для решения задачи использовалось около 5000000 конечных элементов. В такой конфигурации норма решения сохранялась с точностью лучше 5 знаков на интервале до 10 с.

Аналитические результаты и результаты численного интегрирования показаны на рис. 4 сплошными кривыми. Пунктирными линиями того же цвета показывают результаты приближенных вычислений с помощью (15).

Из рисунка 4 видно, что время корреляции в наноклодде с пространственным распределением интенсивности флуоресценции (6) всегда на один-два порядка больше, чем в свободном полупространстве (рис. 2b), т.е. ZMW оказывает существенное влияние на флуоресценцию молекул. Очевидно, это связано с тем, что движение в полупространстве в основном трехмерное, в то время как внутри ZMW движение ближе к одномерному. При временах $\tau < H_{\text{ZMW}}^2/(4D_0)$ корреляционная функция хорошо описывается корреляционной функцией бесконечно глубокого наноклодда (14), так как за эти времена молекула не успевают выйти из ZMW. При произвольных временах и при произвольной геометрии ZMW приближение (15) неплохо описывает точное решение (7), причем точность возрастает при увеличении глубины наноклодда по сравнению с глубиной проникновения поля L и радиусом ZMW R_0 . При $\tau \gg H_{\text{ZMW}}^2/(4D_0)$ асимптотика корреляционной функции стремится к корреляционной функции в свободном пространстве (левая черная кривая), т.е. $G(\tau) \sim \tau^{-3/2}$, что конечно согласуется как с (11)–(13), так и с (2), так при достаточно больших временах задержки молекула определенно выйдет из ZMW, а вернуться обратно определенно не сможет из-за трехмерности пространства [34].

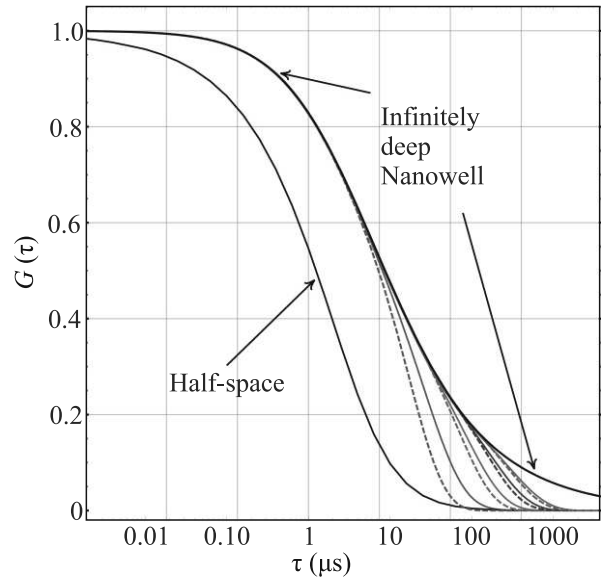


Рис. 4. (Цветной онлайн) Корреляционные функции флуоресценции молекул в наноклодде с различными геометриями. Сплошная черная кривая слева – аналитическое решение для полупространства (11). Сплошная черная кривая справа – аналитическое решение для глубокого ZMW (14). Цветные линии между ними – результаты численного интегрирования при $H_{\text{ZMW}} = 100$ нм (красная), 200 нм (зеленая), 300 нм (синяя), 400 нм (сиреневая). Штриховые цветные кривые – аппроксимация (15). Радиус ZMW во всех случаях 50 нм, коэффициент диффузии $D_0 = 2.4 \times 10^{-4}$ мкм² мкс⁻¹ (Су3 краситель), параметр спада интенсивности флуоресценции (6) $L = 25$ нм

4. Заключение. В данной работе впервые разработана корреляционная теория флуктуаций флуоресценции молекул, случайно блуждающих в открытом наноклодде, и найдены аналитические решения для корреляционной функции флуоресценции. Показано, что в наноклодде времена корреляции флуоресценции на несколько порядков больше времен корреляции в свободном пространстве. Это связано с тем, что диффузия молекул в ZMW существенно ограничена его геометрией. Полученные аналитические выражения определенно будут весьма востребованными при анализе экспериментальных данных при секвенировании ДНК [26, 27] и при решении аналогичных задач, например, при анализе пространственной траектории отдельной молекулы, измеренной с помощью трехмерной флуоресцентной наноскопии [36].

В данной работе рассмотрены наноклодды в металлических пленках с однородным в пространстве распределением коэффициентов диффузии, но разработанные методы могут быть применены и к более

общим случаям, когда дно или стенки функционализированы, и коэффициенты диффузии вблизи них существенно отличаются от коэффициентов диффузии в основном объеме жидкости. Если вблизи стенок существенны эффекты гашения флуоресценции, то это также может быть учтено в нашем подходе путем модификации функции $P(\mathbf{r})$, описывающей интенсивность флуоресценции в точке $\mathbf{r}$ (см. (6)). Пространственная неоднородность коэффициентов диффузии приводит к новым интересным эффектам, которые заслуживают специального исследования.

Флуоресценция и диффузия макромолекул и наночастиц в наноклодах в диэлектрических пленках (трековые мембраны) также представляют значительный интерес [37], однако в этом случае возбуждающее поле не убывает экспоненциально, а проникает на всю глубину наноклода, и описание флуктуаций флуоресценции в такой постановке задачи требует отдельного исследования.

Финансирование. Автор благодарен Российскому научному фонду за финансовую поддержку данной работы (грант # 23-42-00049).

Конфликт интересов. Автор данной работы заявляет, что у него нет конфликта интересов

1. O. Krichevsky and G. Bonnet, Rep. Prog. Phys. **65**, 251 (2002).
2. J. Widengren, U. Mets, and R. Rigler, J. Phys. Chem. **99**, 13368 (1995).
3. S. R. Aragón and R. Pecora, J. Chem. Phys. **64**, 1791 (1976).
4. V. V. Klimov and V. S. Letokhov, Opt. Commun. **106**, 151 (1994).
5. V. V. Klimov, D. V. Guzatov, and I. V. Treshin, Phys. Rev. A **91**, 023834 (2015).
6. V. Klimov, *Nanoplasmonics*, Pan Stanford Publishing, Singapore (2014), 586 p.
7. V. V. Klimov, Phys. Rev. Appl. **12**, 014049 (2019).
8. V. V. Klimov, Phys.-Uspekhi **64**, 990 (2021).
9. V. V. Klimov, M. Ducloy, and V. S. Letokhov, Quantum Electron. **31**, 569 (2001).
10. T. W. Ebbesen, H. J. Lezec, H. F. Ghaemi, T. Thio, and P. A. Wolff, Nature **391**, 667 (1998).
11. A. A. Zyablovskii, A. A. Pavlov, V. V. Klimov, A. A. Pukhov, A. V. Dorofeenko, A. P. Vinogradov, and A. A. Lisyanskii, JETP **125**, 175 (2017).
12. I. V. Treshin, V. V. Klimov, P. N. Melentiev, and V. I. Balykin, Phys. Rev. A **88**, 023832 (2013).
13. V. V. Klimov, I. V. Treshin, A. S. Shalin, P. N. Melentiev, A. A. Kuzin, A. E. Afanasiev, and V. I. Balykin, Phys. Rev. A **92**, 063842 (2015).
14. S. Yang, N. Klughammer, A. Barth, M. E. Tanenbaum, and C. Dekker, ACS Nano **17**, 20179 (2023).
15. F. H. C. van Loenhout, *Designing zero-mode waveguides for fluorescence experiments on α -synuclein and DNA*, Masters' thesis Education and Communication in the Beta Sciences July 2022; <https://purl.utwente.nl/essays/95017>.
16. J. M. Chandler and H. Xu, AIP Adv. **11**, 065112 (2021).
17. S. Patra, M. Baibakov, J.-B. Claude, and J. Wenger, Sci. Rep. **10**, 5235 (2020).
18. G. M. Crouch, D. Han, and P. W. Bohn, J. Phys. D Appl. Phys. **51**, 193001 (2018).
19. J.-B. Claude, S. Patra, N. Bonod, and J. Wenger, Nano Lett. **19**, 7434 (2019).
20. S. Patra, J.-B. Claude, J.-V. Naubron, and J. Wenger, Nucleic Acids Res. **49**, 12348 (2021).
21. M. Baibakov, A. Barulin, P. Roy, J.-B. Claude, S. Patra, and J. Wenger, Nanoscale Adv. **2**, 4153 (2020).
22. J. Larkin, R. Y. Henley, V. Jadhav, J. Korlach, and M. Wanunu, Nat. Nanotechnol. **12**, 1169 (2017).
23. M. Baibakov, S. Patra, J.-B. Claude, A. Moreau, J. Lumeau, and J. Wenger, ACS Nano **13**, 8469 (2019).
24. V. Jadhav, D. P. Hoogerheide, J. Korlach, and M. Wanunu, Nano Lett. **19**, 921 (2019).
25. P. Ponzellini, X. Zambrana-Puyalto, N. Maccaferri, L. Lanzanò, F. De Angelis, and D. Garoli, Nanoscale **10**, 17362 (2018).
26. J. Chena, R. V. Dalal, A. N. Petrov, and J. D. Puglisi, PNAS **111**(2), 664 (2014).
27. A. Rhoads and K. F. Au, Genomics Proteomics Bioinformatics **13**, 278 (2015).
28. A. Al Masud, S. M. N. Arefin, F. Fairouz, X. Fu, F. Moonschi, B. R. Srijanto, K. R. Neupane, S. Aryal, R. Calabro, D.-Y. Kim, C. P. Collier, M. H. Chowdhury, and C. I. Richards, J. Phys. Chem. Lett. **12**, 3303 (2021).
29. A. Barulin and I. Kim, Opt. Express **31**, 12162 (2023).
30. A. Barulin, Y. Kim, D. K. Oh, J. Jang, H. Park, J. Rho, and I. Kim, Nat. Commun. **15**, 26 (2024).
31. E. M. Purcell, Phys. Rev. **69**, 681 (1946).
32. R. J. Potton, Rep. Prog. Phys. **67**, 717 (2004).
33. H. A. Lorentz, *Het theorema van Poynting over de energie in het electromagnetisch veld en een paar algemeene stellingen over de voortplanting van het licht*, Verslagen der Afdeeling Natuurkunde van de Koninklijke Akademie van Wetenschappen **4**, 176 (1895).
34. М. Кац, *Вероятность и смежные вопросы в физике*, Мир, М. (1965) [M. Kac, *Probability and Related Topics in Physical Sciences. With special lectures by G. E. Uhlenbeck, A. R. Hibbs, and Balth. van del' Pol*, Lectures in Applied Mathematics, Interscience Publishers, Inc.; Interscience Publishers, Ltd., N.Y., London (1959), v. 1, XIII + 266 p.
35. R. M. Mazo, *Brownian Motion: Fluctuations, Dynamics, and Applications*, Clarendon, Oxford (2002), 289 p.

36. И. Ю. Ерёмчев, Д. В. Проконова, Н. Н. Лосевский, И. Т. Мынжасаров, С. П. Котова, А. В. Наумов, УФН **192**, 663 (2022).
37. С. И. Кулик, И. Ю. Ерёмчев, П. Ю. Апель, Д. Л. Загорский, А. В. Наумов, Журнал прикладной спектроскопии **85**, 814 (2018).

Modified Bridgman formula for the thermal conductivity of complex (dusty) plasma fluids

S. A. Khrapak¹⁾, A. G. Khrapak

Joint Institute for High Temperatures, Russian Academy of Sciences, 125412 Moscow, Russia

Submitted 17 May 2024

Resubmitted 11 July 2024

Accepted 19 July 2024

A simple and popular Bridgman's formula predicts a linear correlation between the thermal conductivity coefficient and the sound velocity of dense liquids. Unfortunately, it cannot be applied to strongly coupled plasma-related fluids, because the sound velocity can greatly increase as screening weakens. We propose a modification of the Bridgman formula by correlating the thermal conductivity coefficient with the transverse (shear) sound velocity. This approach is demonstrated to work reasonably well in screened Coulomb (Yukawa) fluids and can be useful in the context of complex (dusty) plasmas.

DOI: 10.31857/S0370274X24080146, EDN: LLMCVJ

About a century ago Bridgman proposed a simple formula relating the coefficient of thermal conductivity with the sound velocity and density of dense liquids [1],

$$\Lambda = \frac{2c_s}{\Delta^2}, \quad (1)$$

where Λ is the coefficient of thermal conductivity, c_s is the sound velocity, $\Delta = \rho^{-1/3}$ is the mean separation between the molecules, and ρ is the liquid number density. Bridgman's expression was apparently the first theoretical formula applied to explain the thermal conductivity of dense fluids, but it still remains a useful simple reference correlation often discussed in contemporary literature [2–5]. One of the present authors has recently performed a systematic analysis of correlations between the thermal conductivity coefficients and sound velocities in several model and real liquids [6]. It has been demonstrated that linear correlations are well reproduced for model fluids as well as real monatomic and diatomic liquids, but seem less convincing in polyatomic molecular liquids. Even if not truly universal, Bridgman's formula remains quite appealing, because the information about the sound velocity in various liquids is either easily accessible or can be relatively easily measured experimentally.

However, there is a serious deficiency in the Bridgman's approach. It cannot be applied to strongly coupled plasma-related fluids with soft screened Coulomb interactions, because the sound velocity can greatly increase as screening weakens. To be concrete, let us concentrate on complex (dusty) plasmas – systems of

charged particles immersed in a neutralizing plasma medium [7]. In the first approximation, the particles in complex plasmas are interacting with the screened Coulomb (Debye–Hückel or Yukawa) potential of the form

$$\phi(r) = \frac{Q^2}{r} \exp\left(-\frac{r}{\lambda}\right), \quad (2)$$

where Q is the particle charge and λ is the screening length. The properties of Yukawa systems are described by the two dimensionless parameters: the Coulomb coupling parameter $\Gamma = Q^2/aT$ and the screening parameter $\kappa = a/\lambda$, where $a = (4\pi\rho/3)^{-1/3}$ is the Wigner–Seitz radius.

To explain why the original Bridgman's formula cannot be applied to plasma-related systems, let us consider the weakly screened regime $\kappa \lesssim 1$. In this regime the sound velocity is virtually independent of the coupling strength and tends to the conventional dust acoustic wave (DAW) velocity [8]. Using the definition of the DAW velocity [9] we get

$$c_s \simeq c_{\text{DAW}} = \omega_p \lambda \propto \kappa^{-1}, \quad (3)$$

where $\omega_p = \sqrt{4\pi Q^2 \rho/m}$ is the plasma frequency and m is the particle mass. The sound velocity increases indefinitely when κ approaches zero. Therefore, Eq. (1) is clearly irrelevant.

The purpose of this Letter is to modify Eq. (1) in such a way that it becomes applicable to plasma-related systems with soft pairwise interactions. The idea is very simple, we propose to substitute the conventional sound velocity in Eq. (1) by the *transverse sound velocity* c_t . The transverse sound velocity does not exhibit divergence for soft interaction potentials, as c_s

¹⁾e-mail: Sergey.Khrapak@gmx.de

does. The reduced transverse sound velocity increases monotonously with the coupling parameter and reaches a quasi-universal value at the fluid-solid phase transition [10]. So does the reduced thermal conductivity coefficient of simple fluids in the high density regime [11, 12]. There are several physical grounds to believe that this approach can be successful.

To verify a correlation between the thermal conductivity coefficient and the transverse sound velocity, it is convenient to use appropriate system-independent reduced units. For the thermal conductivity coefficient we use

$$\Lambda_R = \Lambda \frac{\Delta^2}{v_T}, \quad (4)$$

where $v_T = \sqrt{T/m}$ is the thermal velocity. This normalization is essential in the Rosenfeld's excess entropy scaling approach [13], and this is reflected by the subscript "R". The sound velocity is naturally expressed in units of the thermal velocity v_T . For the Yukawa fluid, the reduced transverse sound velocity is a quasi-universal function of the coupling parameter Γ divided by its value at freezing Γ_{fr} [14]:

$$\frac{c_t}{v_T} \simeq \left(1 + 22.3 \frac{\Gamma}{\Gamma_{fr}}\right)^{1/2}. \quad (5)$$

The values of Γ_{fr} for various values of κ (≤ 5) can be found in [15], or estimated from a simple analytical fit of [16].

The dependence of the reduced thermal conductivity coefficient of the Yukawa fluid with different κ values on the reduced transverse sound velocity is shown in Fig. 1. The thermal conductivity coefficient diverges at $c_t/v_T = 1$ and drops quickly as c_t/v_T increases. The minimum is reached at $c_t/v_T \simeq 1.4$. Then the thermal conductivity Λ_R increases monotonously with c_t/v_T . At the freezing point we expect quite generally $c_t/v_T \sim 5$ [10, 14] and $\Lambda_R \sim 10$ for monatomic fluids [6]. The OCP fluid data from [17] clearly support this. In the dense fluid regime a linear correlation between Λ_R and c_t can be described by a simple linear fit

$$\Lambda_R \simeq 2.8 \left(\frac{c_t}{v_T} - 1 \right). \quad (6)$$

To conclude, we propose a modification of the Bridgman formula by correlating the thermal conductivity coefficient with the transverse (shear) sound velocity. This approach is demonstrated to work reasonably well in the screened Coulomb (Yukawa) fluid and can be useful in the context of complex (dusty) plasmas.

Funding. This work was supported by ongoing institutional funding. No additional grants to carry out or direct this particular research were obtained.

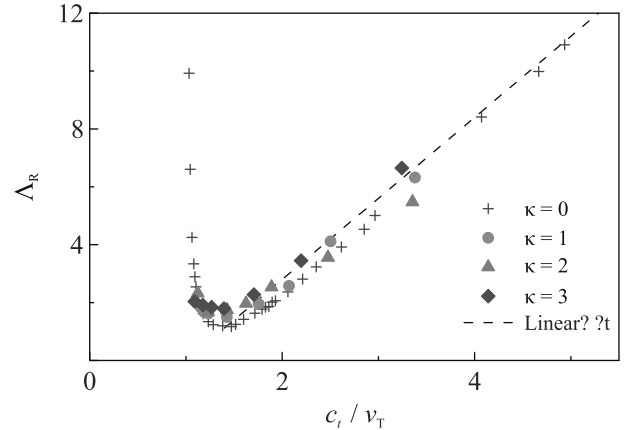


Fig. 1. (Color online) Reduced thermal conductivity coefficient Λ_R versus the reduced transverse sound velocity c_t/v_T in the Yukawa fluid. The symbols correspond to numerical results from [17, 18]. The dashed curve is a linear fit of Eq. (6)

Conflict of interest. The authors of this work declare that they have no conflicts of interest.

1. P. W. Bridgman, PNAAS **59**, 141 (1923).
2. A. Z. Zhao, M. C. Wingert, R. Chen, and J. E. Garay, J. Appl. Phys. **129**, 235101 (2021).
3. Q. Xi, J. Zhong, J. He, X. Xu, T. Nakayama, Y. Wang, J. Liu, J. Zhou, and B. Li, Chin. Phys. Lett. **37**, 104401 (2020).
4. S. A. Khrapak, Phys. Rev. E **103**, 013207 (2021).
5. G. Chen, J. Heat Transf. **144**, 010801 (2021).
6. S. A. Khrapak, J. Mol. Liq. **381**, 121786 (2023).
7. V. E. Fortov and G. E. Morfill, *Complex and Dusty Plasmas – From Laboratory to Space*, CRC Press LLC, Boca Raton (2019).
8. S. A. Khrapak, Phys. Plasmas **26**, 103703 (2019).
9. N. N. Rao, P. K. Shukla, and M. Y. Yu, Planet. Space Sci. **38**, 543 (1990).
10. S. A. Khrapak, Phys. Rev. Research **2**, 012040 (2020).
11. S. A. Khrapak and A. G. Khrapak, Phys. Fluids **34**, 027102 (2022).
12. S. A. Khrapak and A. G. Khrapak, J. Chem. Phys. **157**, 014501 (2022).
13. Y. Rosenfeld, J. Phys.: Condens. Matter **11**, 5415 (1999).
14. N. Yu, D. Huang, S. Lu, S. Khrapak, and Y. Feng, Phys. Rev. E **109**, 035202 (2024).
15. S. Hamaguchi, R. T. Farouki, and D. H. E. Dubin, Phys. Rev. E **56**, 4671 (1997).
16. O. S. Vaulina and S. A. Khrapak, JETP **90**, 287 (2000).
17. B. Scheiner and S. D. Baalrud, Phys. Rev. E **100**, 043206 (2019).
18. Z. Donkó and P. Hartmann, Phys. Rev. E **69**, 016405 (2004).

Сверхпроводящие состояния в металлах с тороидальным порядком

В. П. Минеев¹⁾

Институт теоретической физики имени Л. Д. Ландау, 142432 Черноголовка, Россия

Поступила в редакцию 9 июля 2024 г.

После переработки 9 июля 2024 г.

Принята к публикации 18 июля 2024 г.

В работе развита теория сверхпроводящих состояний в металлах с тороидальной симметрией.

DOI: 10.31857/S0370274X24080157, EDN: NKKEYU

I. Введение. На возможность магнитоэлектрического эффекта в некоторых антиферромагнетиках впервые было указано в первом издании “Электродинамики сплошных сред” Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшица [1]. Это явление обусловлено специфической кристаллической симметрией данного материала, не включающей операции обращения времени R и пространственной инверсии I , но содержащей произведение этих операций RI . Термодинамический потенциал такого вещества должен включать члены, пропорциональные произведениям первых степеней компонент электрического и магнитного поля ($\Phi \sim EH$). И. Е. Дзялошинским было замечено [2], что такими свойствами обладает Cr_2O_3 – антиферромагнетик, в котором, в отличие от обычных двух или более подрешеточных антиферромагнетиков, противоположно направленные магнитные моменты хрома находятся в одной и той же кристаллографической элементарной ячейке. Точечная группа симметрии Cr_2O_3 $\mathbf{D}_{3d}(\mathbf{D}_3) = (E, C_3, C_3^2, 3\sigma_d, 3C_2, 2S_6, RI)$ включает произведение RI , но не содержит операции обращения времени и инверсии по отдельности. Немного погодя Д. Н. Астров [3] открыл магнитоэлектрический эффект в этом соединении.

Несмотря на отсутствие полной намагниченности некоторые из антиферромагнитных магнитоэлектриков обладают магнитооптическим свойством вращения плоскости поляризации при отражении линейно поляризованного света (эффект Керра) [4, 5]. В Cr_2O_3 этот эффект наблюдался в работах Б. Б. Кричевцова с соавторами [6, 7]. Новый интерес к этому типу явлений возник после экспериментов по рассеянию нейтронов с переворотом спина на недодопированном высокотемпературном сверхпроводящем соединении $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ [8], в котором было обнаружено нарушение симметрии по отношению к обращению времени без возник-

новения спонтанной намагниченности и нарушения трансляционной инвариантности. Затем на том же соединении группой А. Капитульника был продемонстрирован эффект Керра [9]. Эксперименты были интерпретированы С. Varma в развитой им модели “кольцевых токов” (см. недавний обзор [10]).

В то же время в результате указанных наблюдений возникла необходимость описания сверхпроводящего состояния в веществах с нарушенной пространственной и временной четностью, но обладающих симметрией по отношению к произведению этих преобразований, которые нынче принято называть соединениями с тороидальным порядком [11]. Некоторые аспекты этой проблемы обсуждались в работах [12–14] в рамках однозонной 2D модели в приложении к сверхпроводящему состоянию с d -спариванием, а также в модели одномерного металла, развитой в работе S. Sumita и Y. Yanase [15]. В настоящей работе представлен более общий подход к описанию сверхпроводимости в антиферромагнитных материалах со структурой подобной Cr_2O_3 , т.е. с магнитными моментами, расположенными в пределах одной кристаллографической элементарной ячейки таким образом, что кристалл не обладает пространственной и временной четностью, но инвариантен относительно произведения этих преобразований. Несколько примеров структур такого типа рассматривались в работе J. Orenstein’a [16] в связи с возможными типами упорядочения магнитных моментов, создаваемых кольцевыми токами в YBCO .

Сверхпроводящие соединения с такой структурой в настоящее время неизвестны, хотя имеется некоторое количество проводящих веществ с тороидальным порядком, например, UNi_4B [17] и Mn_2Au [18]. С надеждой на будущие открытия здесь развит симметричный подход к описанию сверхпроводящих состояний в материалах этого типа. Это проделано на примере орторомбического антиферромагнетика (см. рис. 1) с точечной группой симметрии $\mathbf{D}_{2h}(\mathbf{D}_2)$, позволяющем продемонстрировать особенности тео-

¹⁾e-mail: mineev@itp.ac.ru

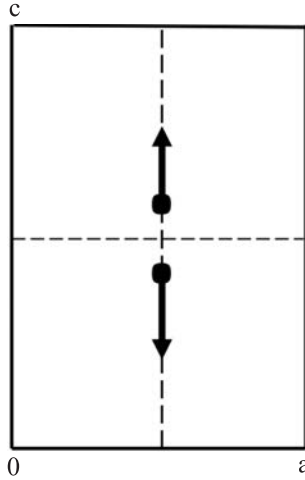


Рис. 1. Магнитные моменты антиферромагнетика с точечной группой симметрии $D_{2h}(D_2)$ расположены в элементарной ячейке в плоскости $y = b/2$

рии сверхпроводящих состояний в веществах с тороидальным порядком. Примеры тороидальных антиферромагнетиков с другой симметрией приведены в Приложении.

Статья имеет следующую структуру. Общие симметричные свойства тороидальных сверхпроводящих состояний перечислены в следующем разделе. Затем в третьем разделе описаны модификации стандартного БКШ подхода для металлов с тороидальным порядком. В Заключение перечислены результаты работы и указаны возможные дальнейшие обобщения развитого подхода. В Приложении разобраны несколько примеров тороидальных антиферромагнетиков с точечной симметрией, отличной от рассмотренной в основной части.

II. Структура сверхпроводящих состояний.

Точечная группа симметрии антиферромагнетика с орторомбической кристаллической симметрией $D_{2h}(D_2)$ включает следующие элементы:

$$E, C_{2x}, C_{2y}, C_{2z}, R\sigma_x, R\sigma_y, R\sigma_z, RI. \quad (1)$$

В металле с такой симметрией зависимость энергии от волнового вектора $\mathbf{k}$ в каждой энергетической зоне представляет сумму четной и нечетной функций

$$\varepsilon_{\mathbf{k}} = \varepsilon_{\mathbf{k}}^e + \varepsilon_{\mathbf{k}}^o, \quad \varepsilon_{\mathbf{k}}^e = f(k_x^2, k_y^2, k_z^2), \quad (2)$$

$$\varepsilon_{\mathbf{k}}^o = \gamma \sin k_x a \sin k_y b \sin k_z c, \quad (3)$$

инвариантных относительно всех операций точечной группы $D_{2h}(D_2)$. Соответствующая Ферми поверхность, определяемая уравнением

$$\varepsilon_{\mathbf{k}} = \varepsilon_F, \quad (4)$$

несимметрична ввиду того, что $\varepsilon_{\mathbf{k}} \neq \varepsilon_{-\mathbf{k}}$.

Гамильтониан в уравнении Шредингера для электрона в таком металле коммутирует с произведением операций пространственной и временной инверсии RI . Из чего следует, что каждой энергии $\varepsilon_{\mathbf{k}}$ соответствует две спинорные собственные функции $\psi_{\mathbf{k}\alpha}(\mathbf{r})$ и $RI\psi_{\mathbf{k}\alpha}(\mathbf{r})$, ортогональные друг другу.

Магнитоэлектрическая часть термодинамического потенциала имеет вид

$$\Phi_{ME} = -\alpha_x E_x H_x - \alpha_y E_y H_y - \alpha_z E_z H_z.$$

Орторомбическая группа $D_{2h}(D_2)$ имеет четыре одномерных представления. Отсутствие симметрии в отношении пространственной инверсии означает, что все сверхпроводящие состояния состоят из суммы синглетного и триплетного состояний. Соответствующие параметры порядка имеют вид

$$\Delta_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = \Delta \Phi_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = \Delta \left[\phi_{\mathbf{k}}^s i\sigma_{\alpha\beta}^y + (\phi_{\mathbf{k}}^t \sigma_{\alpha\gamma}^t) i\sigma_{\gamma\beta}^y \right]. \quad (5)$$

Здесь, $\hat{\sigma} = (\hat{\sigma}^x, \hat{\sigma}^y, \hat{\sigma}^z)$ – матрицы Паули. Функции $\phi_{\mathbf{k}}^s$ и $\phi_{\mathbf{k}}^t$ для всех четырех представлений $\Gamma = A, B_3, B_2, B_1$ выписаны в таблице:

Γ	$\phi_{\mathbf{k}}^s$	$\phi_{\mathbf{k}}^t$
A	$a\hat{k}_x^2 + b\hat{k}_y^2 + c\hat{k}_z^2$	$i(\hat{k}_x\hat{x} + \hat{k}_y\hat{y} + \hat{k}_z\hat{z})$
B_3	$i\hat{k}_y\hat{k}_z$	$\hat{k}_z\hat{y} + \hat{k}_y\hat{z}$
B_2	$i\hat{k}_x\hat{k}_z$	$\hat{k}_z\hat{x} + \hat{k}_x\hat{z}$
B_1	$i\hat{k}_x\hat{k}_y$	$\hat{k}_y\hat{x} + \hat{k}_x\hat{y}$

Здесь необходимо иметь в виду, что каждый член в каждой клетке таблицы может включать некоторую амплитуду (вещественный численный множитель или вещественную функцию квадратов компонент единичного волнового вектора $\hat{\mathbf{k}} = \mathbf{k}/|\mathbf{k}|$). Например, векторная функция для триплетного состояния A имеет вид $i(f\hat{k}_x\hat{x} + g\hat{k}_y\hat{y} + h\hat{k}_z\hat{z})$, где $f = f(\hat{k}_x^2, \hat{k}_y^2, \hat{k}_z^2)$ и т.д.

III. Теория БКШ для ферроэлектрических металлов.

Гамильтониан, включающий взаимодействие электронов с противоположными импульсами, имеет вид

$$H = H_0 + H_{\text{int}} = \sum_{\mathbf{k}} (\xi_{\mathbf{k}} + \varepsilon_{\mathbf{k}}^o) a_{\mathbf{k}\alpha}^+ a_{\mathbf{k}\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} V_{\alpha\beta, \lambda\mu}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') a_{-\mathbf{k}\alpha}^+ a_{\mathbf{k}\alpha}^+ a_{\mathbf{k}'\lambda} a_{-\mathbf{k}'\mu}, \quad (6)$$

где

$$\xi_{\mathbf{k}} = \varepsilon_{\mathbf{k}}^e - \mu, \quad (7)$$

и в парном взаимодействии

$$V_{\alpha\beta, \lambda\mu}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = -V_{\Gamma} \Phi_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) \Phi_{\lambda\mu}^{\dagger}(\mathbf{k}') \quad (8)$$

оставлен только член, относящийся к неприводимо-
му представлению Γ , соответствующему сверхпрово-
дящему состоянию с максимальной критической тем-
пературой. Нормальная часть гамильтониана может
быть переписана как

$$H_0 = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} (\xi_{\mathbf{k}} + \varepsilon_{\mathbf{k}}^o) a_{\mathbf{k}\alpha}^+ a_{\mathbf{k}\alpha} - \quad (9)$$

$$- \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} (\xi_{-\mathbf{k}} + \varepsilon_{-\mathbf{k}}^o) a_{-\mathbf{k}\alpha} a_{-\mathbf{k}\alpha}^+ + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}\alpha} (\xi_{-\mathbf{k}} + \varepsilon_{-\mathbf{k}}^o) \cdot$$

После стандартного преобразования взаимодей-
ствия, соответствующего приближению среднего
поля, гамильтониан приобретает вид

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} (\xi_{\mathbf{k}} + \varepsilon_{\mathbf{k}}^o) a_{\mathbf{k}\alpha}^+ a_{\mathbf{k}\alpha} - \quad (10)$$

$$- \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} (\xi_{-\mathbf{k}} + \varepsilon_{-\mathbf{k}}^o) a_{-\mathbf{k}\alpha} a_{-\mathbf{k}\alpha}^+ +$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \Delta_{\mathbf{k},\alpha\beta} a_{\mathbf{k}\alpha}^+ a_{-\mathbf{k}\beta}^+ + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \Delta_{\mathbf{k},\alpha\beta}^\dagger a_{-\mathbf{k}\alpha} a_{\mathbf{k}\beta} +$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}\alpha} (\xi_{-\mathbf{k}} + \varepsilon_{-\mathbf{k}}^o) + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \Delta_{\mathbf{k},\alpha\beta} F_{\mathbf{k},\beta\alpha}^+,$$

где матрица параметра порядка

$$\Delta_{\mathbf{k},\alpha\beta} = - \sum_{\mathbf{k}'} V_{\beta\alpha,\lambda\mu}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') F_{\mathbf{k}',\lambda\mu} \quad (11)$$

выражается через “аномальное среднее”

$$F_{\mathbf{k},\alpha\beta} = \langle a_{\mathbf{k}\alpha} a_{-\mathbf{k}\beta} \rangle.$$

Здесь угловые скобки $\langle \dots \rangle$ означают последователь-
ные квантовомеханическое и тепловое усреднение.

Вводя операторы

$$A_{\mathbf{k},i}^+ = (a_{\mathbf{k}\alpha}^+, a_{-\mathbf{k}\alpha}), \quad A_{\mathbf{k},i} = \begin{pmatrix} a_{\mathbf{k}\alpha} \\ a_{-\mathbf{k}\alpha}^+ \end{pmatrix}, \quad (12)$$

перепишем уравнение (10) в более компактном виде

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k},ij} A_{\mathbf{k},i}^+ A_{\mathbf{k},j} + \quad (13)$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}\alpha} (\xi_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}}^o) + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \Delta_{\mathbf{k},\alpha\beta} F_{\mathbf{k},\beta\alpha}^+.$$

Здесь

$$\varepsilon_{\mathbf{k},ij} = \begin{pmatrix} (\xi_{\mathbf{k}} + \varepsilon_{\mathbf{k}}^o) \delta_{\alpha\beta} & \Delta_{\mathbf{k},\alpha\beta} \\ \Delta_{\mathbf{k},\alpha\beta}^\dagger & (-\xi_{\mathbf{k}} + \varepsilon_{\mathbf{k}}^o) \delta_{\alpha\beta} \end{pmatrix}. \quad (14)$$

Диагонализуя гамильтониан посредством преобразо-
вания Боголюбова

$$A_{\mathbf{k},i} = U_{ij} B_{\mathbf{k},j}, \quad U_{ij} = \begin{pmatrix} u_{\mathbf{k},\alpha\beta} & v_{\mathbf{k},\alpha\beta} \\ v_{\mathbf{k},\alpha\beta}^\dagger & -u_{\mathbf{k},\alpha\beta} \end{pmatrix}, \quad (15)$$

$$u_{\mathbf{k},\alpha\beta} = \frac{\xi_{\mathbf{k}} + E_{\mathbf{k}}^e}{\sqrt{(\xi_{\mathbf{k}} + E_{\mathbf{k}}^e)^2 + \Delta_{\mathbf{k}}^2}} \delta_{\alpha\beta}, \quad (16)$$

$$v_{\mathbf{k},\alpha\beta} = \frac{\Delta_{\alpha\beta}(\mathbf{k})}{\sqrt{(\xi_{\mathbf{k}} + E_{\mathbf{k}}^e)^2 + \Delta_{\mathbf{k}}^2}}, \quad (17)$$

$$E_{\mathbf{k}}^e = \sqrt{\xi_{\mathbf{k}}^2 + \Delta_{\mathbf{k}}^2}, \quad \Delta_{\mathbf{k}}^2 = \frac{1}{2} \text{Tr} \hat{\Delta}^\dagger(\mathbf{k}) \hat{\Delta}(\mathbf{k}), \quad (18)$$

получим

$$\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k},ij} A_{\mathbf{k},i}^+ A_{\mathbf{k},j} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} E_{\mathbf{k},ij} B_{\mathbf{k},i}^+ B_{\mathbf{k},j}, \quad (19)$$

где

$$E_{\mathbf{k},ij} = \begin{pmatrix} (\varepsilon_{\mathbf{k}}^o + E_{\mathbf{k}}^e) \delta_{\alpha\beta} & 0 \\ 0 & (\varepsilon_{\mathbf{k}}^o - E_{\mathbf{k}}^e) \delta_{\alpha\beta} \end{pmatrix}. \quad (20)$$

Таким образом, энергия возбуждений дается выра-
жением

$$E_{\mathbf{k}} = \varepsilon_{\mathbf{k}}^o + E_{\mathbf{k}}^e. \quad (21)$$

Соответствующая плотность состояний определяет-
ся выражением

$$N(E) = 2 \int \frac{d^3 \mathbf{k}}{(2\pi)^3} \delta(E - E_{\mathbf{k}}). \quad (22)$$

$N(E = 0) = 0$ на поверхности Ферми равна нулю
только для А состояний. Все остальные сверхпрово-
дящие состояния **бесщелевые** $N(E = 0) \neq 0$, т.е.
со спектром возбуждений без энергетической щели.
Последнее свойство, в частности, означает, что для
таких состояний отношение теплоемкости к темпе-
ратуре $(C(T)/T)_{T \rightarrow 0} \neq 0$ не обращается в нуль в со-
вершенно чистом металле без примесей и дефектов
упаковки.

Параметр порядка определяется уравнением (11)

$$\Delta_{\mathbf{k},\alpha\beta} = - \sum_{\mathbf{k}'} V_{\beta\alpha,\lambda\mu}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \langle a_{\mathbf{k}\lambda} a_{-\mathbf{k}\mu} \rangle. \quad (23)$$

Применяя к этому выражению боголюбовское преоб-
разование, получим

$$\Delta_{\mathbf{k},\alpha\beta} = \quad (24)$$

$$= - \int \frac{d^3 \mathbf{k}'}{(2\pi)^3} V_{\beta\alpha,\lambda\mu}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \frac{1 - f_{\mathbf{k}'} - f_{-\mathbf{k}'}}{2E_{\mathbf{k}'}} \Delta_{\lambda\mu}(\mathbf{k}') =$$

$$= - \int \frac{d^3 \mathbf{k}'}{(2\pi)^3} V_{\beta\alpha,\lambda\mu}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \frac{\tanh \frac{E_{\mathbf{k}'}}{2T} + \tanh \frac{E_{-\mathbf{k}'}}{2T}}{4E_{\mathbf{k}'}} \Delta_{\lambda\mu}(\mathbf{k}').$$

Здесь были использованы симметричные свойства
параметра порядка и выражение для чисел запол-
нения возбуждений $\langle b_{\mathbf{k}\alpha}^+ b_{\mathbf{k}\beta} \rangle = f_{\mathbf{k}} \delta_{\alpha\beta}$ через фермиев-
скую функцию распределения

$$f_{\mathbf{k}} = f(E_{\mathbf{k}}) = \frac{1}{\exp((\varepsilon_{\mathbf{k}}^o + E_{\mathbf{k}}^e)/T) + 1}. \quad (25)$$

При $T \rightarrow T_c$ можно пренебречь $\Delta_{\mathbf{k}}^2$ в $E_{\mathbf{k}}^e$ в уравнении (24). Оценивая интеграл в логарифмическом приближении, приходим к выражению для критической температуры, похожее на обычную формулу БКШ

$$T_c \approx \varepsilon_0 \exp\left(-\frac{1}{N_0 V_\Gamma}\right). \quad (26)$$

Здесь ε_0 – энергия обрезания для парного взаимодействия и N_0 – плотность состояний, усредненная по Ферми поверхности с весом, соответствующим угловой зависимости функций для данного неприводимого представления.

IV. Заключение. В работе представлена теория сверхпроводимости в металлах с тороидальным упорядочением с точечными группами симметрии с одномерными представлениями. Разработанный подход допускает обобщения на случаи многозонных структур и сверхпроводящих состояний, соответствующих многомерным представлениям, а также веществ с более сложным мультипольным порядком.

Приложение. Сверхпроводящие параметры порядка в тороидальных металлах

Антиферромагнитные структуры, соответствующие точечным группам симметрии $\mathbf{D}_{2h}(\mathbf{C}_{2v})$, $\mathbf{C}_{2h}(\mathbf{C}_2)$, $\mathbf{C}_{2h}(\mathbf{C}_{\sigma_x})$, изображены на рис. 2. Ниже приведены функции неприводимых представлений соответствующих сверхпроводящих состояний.

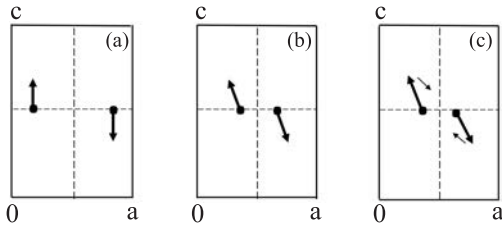


Рис. 2. (a) – Плоскость $y = b/2$ элементарной ячейки антиферромагнетика с точечной группой симметрии $\mathbf{D}_{2h}(\mathbf{D}_2)$; (b) – Плоскость $y = b/2$ элементарной ячейки антиферромагнетика с точечной группой симметрии $\mathbf{C}_{2h}(\mathbf{C}_2)$; (c) – Плоскость $y = b/2$ элементарной ячейки антиферромагнетика с точечной группой симметрии $\mathbf{C}_{2h}(\mathbf{C}_{\sigma_x})$. Направление моментов отклонено от плоскости рисунка $y = b/2$ в противоположных направлениях

1. Группа $\mathbf{D}_{2h}(\mathbf{C}_{2v})$. Эта группа состоит из элементов

$$E, C_{2y}, \sigma_x, \sigma_z, RC_{2x}, RC_{2z}, R\sigma_y, RI. \quad (A.1)$$

Нечетная часть зонной энергии электронов имеет вид

$$\varepsilon_{\mathbf{k}}^o = \gamma \sin k_y b. \quad (A.2)$$

Магнитоэлектрическая часть термодинамического потенциала суть

$$\Phi_{ME} = -\alpha_{xz} E_x H_z - \alpha_{zx} E_z H_x.$$

Ниже перечислены функции неприводимых представлений для сверхпроводящих состояний данной группы:

Γ	$\phi_{\mathbf{k}}^s$	$\phi_{\mathbf{k}}^t$
A	$a\hat{k}_x^2 + b\hat{k}_y^2 + c\hat{k}_z^2$	$i(\hat{k}_z\hat{x} + \hat{k}_x\hat{z})$
B ₃	$\hat{k}_y\hat{k}_z$	$i(k_y\hat{x} + k_x\hat{y})$
B ₂	$\hat{k}_x\hat{k}_z$	$i(\hat{k}_x\hat{x} + \hat{k}_y\hat{y} + \hat{k}_z\hat{z})$
B ₁	$\hat{k}_x\hat{k}_y$	$i(\hat{k}_z\hat{y} + \hat{k}_y\hat{z})$

Напомним, что каждый член в каждой клетке таблицы может включать некоторую амплитуду (вещественный численный множитель или вещественную функцию квадратов компонент единичного волнового вектора $\hat{\mathbf{k}} = \mathbf{k}/|\mathbf{k}|$).

2. Группа $\mathbf{C}_{2h}(\mathbf{C}_2)$. Эта группа является подгруппой группы, рассмотренной в предыдущем разделе. Она состоит из элементов

$$E, C_{2y}, R\sigma_y, RI. \quad (A.3)$$

Нечетная часть зонной энергии электронов и магнитоэлектрическая часть термодинамического потенциала даются формулами

$$\varepsilon_{\mathbf{k}}^o = \gamma \sin k_y b + \delta \sin k_x a \sin k_y b \sin k_z c. \quad (A.4)$$

$$\Phi_{ME} = -\alpha_{xz} E_x H_z - \alpha_{zx} E_z H_x - \alpha_x E_x H_x - \alpha_y E_y H_y - \alpha_z E_z H_z.$$

Функции неприводимых представлений для сверхпроводящих состояний данной группы перечислены в таблице:

Γ	$\phi_{\mathbf{k}}^s$	$\phi_{\mathbf{k}}^t$
A	$a\hat{k}_x^2 + b\hat{k}_y^2 + c\hat{k}_z^2 + d\hat{k}_x\hat{k}_z$	$i(\hat{k}_z\hat{x} + \hat{k}_x\hat{z} + \hat{k}_x\hat{y} + \hat{k}_y\hat{z})$
B	$a\hat{k}_x\hat{k}_y + b\hat{k}_y\hat{k}_z$	$i(\hat{k}_z\hat{y} + \hat{k}_y\hat{z} + \hat{k}_y\hat{x} + \hat{k}_x\hat{y})$

Еще раз подчеркнем, что каждый член в каждой клетке таблицы может включать некоторую амплитуду.

3. Группа $\mathbf{C}_{2h}(\mathbf{C}_{\sigma_x})$. Это другая подгруппа группы $\mathbf{D}_{2h}(\mathbf{C}_{2v})$. Она состоит из элементов

$$E, \sigma_x, RC_{2x}, RI. \quad (A.5)$$

Нечетная часть зонной энергии электронов суть

$$\varepsilon_{\mathbf{k}}^o = \gamma \sin k_y b. \quad (A.6)$$

Магнитоэлектрическая часть термодинамического потенциала имеет вид

$$\Phi_{ME} = -\alpha_{xy}E_xH_y - \alpha_{yx}E_yH_x - \alpha_{xz}E_xH_z - \alpha_{zx}E_zH_x.$$

Функции неприводимых представлений для сверхпроводящих состояний данной группы перечислены в таблице:

Γ	$\phi_{\mathbf{k}}^s$	$\phi_{\mathbf{k}}^t$
A	$a\hat{k}_x^2 + b\hat{k}_y^2 + c\hat{k}_z^2 + d\hat{k}_y\hat{k}_z$	$i(\hat{k}_y\hat{x} + \hat{k}_x\hat{y} + \hat{k}_z\hat{x} + \hat{k}_x\hat{z})$
B	$a\hat{k}_x\hat{k}_y + b\hat{k}_x\hat{k}_z$	$i(\hat{k}_z\hat{y} + \hat{k}_y\hat{z} + \hat{k}_x\hat{x} + \hat{k}_y\hat{y} + \hat{k}_z\hat{z})$

Каждый член в каждой клетке таблицы может включать некоторую амплитуду.

Финансирование работы. Данная работа финансировалась за счет средств бюджета института. Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.

Конфликт интересов. Автор данной работы заявляет, что у него нет конфликта интересов.

1. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Электродинамика сплошных сред*, Гостехиздат, М. (1958).
2. I. E. Dzyaloshinskii, JETP **37**, 881 (1959) [Soviet Phys. JETP **10**, 628 (1960)].
3. D. N. Astrov, ZhETF **40**, 1035 (1961) [Sov. Phys. JETP **13**, 729 (1961)].
4. W. F. Brown, Jr., S. Shtrikman, and D. Treves, J. Appl. Phys. **34**, 1233 (1963).

5. R. M. Hornreich and S. Shtrikman, Phys. Rev. **171**, 1065 (1968).
6. B. B. Krichevstov, V. V. Pavlov, R. V. Pisarev, and V. N. Gridnev, J. Phys. Condens. Matter **5**, 8233 (1993).
7. B. B. Krichevstov, V. V. Pavlov, R. V. Pisarev, and V. N. Gridnev, Phys. Rev. Lett. **76**, 4628 (1996).
8. B. Fauqué, Y. Sidis, V. Hinkov, S. Pailhès, C. T. Lin, X. Chaud, and P. Bourges, Phys. Rev. Lett. **96**, 197001 (2006).
9. J. Xia, E. Schemm, G. Deutscher, S. A. Kivelson, D. A. Bonn, W. N. Hardy, R. Liang, W. Siemons, G. Koster, M. M. Fejer, and A. Kapitulnik, Phys. Rev. Lett. **100**, 127002 (2008).
10. C. M. Varma, Rev. Mod. Phys. **92**, 031001 (2020).
11. S. Hayami, H. Kusunose, and Y. Motome, Phys. Rev. B **90**, 024432 (2014).
12. E. Berg, C.-C. Chen, and S. A. Kivelson, Phys. Rev. Lett. **100**, 027003 (2008).
13. A. Allais and T. Senthil, Phys. Rev. B **86**, 045118 (2012).
14. A. Amin, H. Wu, T. Shishidou, and D. F. Agterberg, Phys. Rev. B **109**, 024502 (2024).
15. S. Sumita and Y. Yanase, Phys. Rev. B **93**, 224507 (2016).
16. J. Orenstein, Phys. Rev. Lett. **107**, 067002 (2011).
17. H. Saito, K. Uenishi, N. Miura, Ch. Tabata, H. Hidaka, T. Yanagisawa, and H. Amitsuka, J. Phys. Soc. Jpn. **87**, 033702 (2018).
18. O. Fedchenko, L. Smejkal, M. Kallmayer, Y. Lytvynenko, K. Medjanik, S. Babenkov, D. Vasilyev, M. Klaeui, J. Demsar, G. Schönhense, M. Jourdan, J. Sinova, and H. J. Elmers, J. Phys. Condens. Matter **34**, 425501 (2022).

Магнитные свойства наносвитков состава $(\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x)_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ и нанокомпозитов на их основе

Н. А. Бельская⁺¹⁾, Е. К. Храпова⁺¹⁾, А. А. Иванова⁺, Р. М. Еремина^{*}, Р. Г. Батулин[×], Д. С. Чикуров⁺,
П. Н. Дегтяренко[°], А. Ю. Цветков[∇], Д. А. Кириленко⁺, А. А. Красилин⁺

⁺ Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе, 194021 С.-Петербург, Россия

^{*} Казанский физико-технический институт им. Е. К. Завойского, 420029 Казань, Россия

[×] Казанский (Приволжский) федеральный университет, 420008 Казань, Россия

[°] Объединенный институт высоких температур РАН, 125412 Москва, Россия

[∇] Физический институт им. П. Н. Лебедева РАН, 119991 Москва, Россия

Поступила в редакцию 7 июня 2024 г.

После переработки 12 июля 2024 г.

Принята к публикации 17 июля 2024 г.

Для ряда слоистых гидросиликатов характерно самопроизвольное сворачивание благодаря размерному несоответствию между подслоями. Допирование слоев ионами переходных металлов открывает возможности для придания наносвиткам магнитных свойств. В работе исследовалось магнитное поведение синтетических гидросиликатов состава $(\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x)_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ($x = 0.2, 0.4, \dots 1$) со структурой хризотила до и после частичного восстановления водородом. Выявлено доминирующее ферромагнитное поведение всех составов. Ансамбли металлических наночастиц кобальта в силикатной матрице продемонстрировали коллективный магнитный отклик при комнатной температуре с узкой петлей гистерезиса и быстрым выходом на насыщение.

DOI: 10.31857/S0370274X24080164, EDN: PUPGQI

1. Введение. Синтетические наносвитки гидросиликатов с общей стехиометрической формулой $\text{Me}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ (структурные аналоги хризотила) наряду с родственными соединениями привлекают внимание ученых благодаря своим каталитическим [1–4] и адсорбционным [5] свойствам. Слои со структурой хризотила образованы двумя ковалентно связанными подслоями – тетраэдрическим SiO_4 и октаэдрическим MgO_6 , – и скреплены между собой сеткой водородных связей. Размерное несоответствие подслоев приводит к изгибу и формированию наносвитков. Замещение магния на катионы металлов с неспаренными электронами, например на Ni^{2+} [6–9], Co^{2+} [1], Fe^{2+} [10, 11], Fe^{3+} [12–14], способно вызывать магнитный отклик гидросиликатов, что позволяет расширить области применения материалов на их основе.

На данный момент среди наносвитков гидросиликатов наиболее изученным оказался $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ [15, 16], который претерпевает фазовый магнитный переход в ферромагнитное состояние при $T_C = 24\text{ K}$ [15]. Интересным ока-

залось то, что ферромагнитное упорядочение в наносвитках $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ происходит легче, чем в других слоистых силикатах никеля, что объяснено большим межслоевым расстоянием (0.73 нм) между двумя ближайшими подслоями NiO_6 [15]. Еще одной особенностью никель-содержащего гидросиликата является то, что для полного выравнивания магнитных моментов никеля (при $T = 5\text{ K}$) требуется приложить меньшее по величине магнитное поле – всего 20 кЭ. В литературе также встречаются работы по внедрению магнитных наночастиц Fe_3O_4 в немагнитную матрицу $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ [9]. Авторы продемонстрировали примагничивание всего объема композитного порошка к магниту, что свидетельствует о связи магнитной составляющей композита Fe_3O_4 с гидросиликатными наночастицами. Однако, систематические магнитные исследования не проводились. Похожая демонстрация встречалась и в работе [16], где рассматривалось влияние условий гидротермального восстановления металлических частиц Ni^0 в $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ на изотермическое поведение намагниченности при комнатной температуре. Несмотря на небольшую коэрцитивную силу, нанокомпозиты демонстрировали ферромагнитное

¹⁾ e-mail: nbelsk@mail.ioffe.ru; e.k.khrapova@mail.ioffe.ru

поведение с коэрцитивной силой до 100 Э [16]. Отсутствие систематического анализа и сравнения магнитного поведения гидросиликатных слоев со способностью к сворачиванию и нанокompозитов на их основе определяет интерес к новому направлению исследования физических свойств таких соединений.

В представленном исследовании рассматриваются особенности магнитного поведения наносвитков состава $(\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x)_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ($x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$). Для соединений кобальта известно много примеров интересных магнитных явлений [17–20], а ряд соединений Co^{2+} при температурах выше 70 К обладает спиновым магнетизмом ($S = 3/2$) с сильным орбитальным вкладом. Помимо этого, в работе рассматриваются нанокompозиты на основе гидросиликатов $(\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x)_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ с частично восстановленным кобальтом в виде металлических наночастиц.

2. Синтез и методы исследования.

Нанотубулярные гидросиликаты состава $(\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x)_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, где $x = 0, 0.2, \dots, 1$ были получены методом обратного соосаждения. Для этого 1 г аморфного SiO_2 (марки Аэросил А-300) добавляли к 0.1 М водного раствора NaOH объемом 0.5 л. Полученную суспензию перемешивали до полного растворения SiO_2 в течение 48 ч. Затем исходя из заданного соотношения $(\text{Mg} + \text{Co})/\text{Si} = 1.5$ при непрерывном перемешивании на воздухе по каплям добавляли 0.5 л водного раствора, содержащего $0.5(1-x)$ М CoCl_2 и $0.5x$ М MgCl_2 . Полученный осадок отмывали дистиллированной водой путем центрифугирования для удаления хлорид-ионов, а степень промывки проверяли качественной реакцией с раствором AgNO_3 . После промывки осадок высушивали при 80 °С под вакуумом и измельчали в агатовой ступке. Гидротермальную обработку проводили при 200 °С и 2.5 МПа в течение 168 ч в сосудах высокого давления из нержавеющей стали с тефлоновыми вкладышами объемом 25 мл. В качестве гидротермальной среды использовали 0.15 М водный раствор Na_2SO_3 для удаления растворенного кислорода и предотвращения окисления кобальта до 3+. После гидротермальной обработки полученные образцы снова отмывали центрифугированием дистиллированной водой и высушивали под вакуумом при температуре 80 °С, затем измельчали в агатовой ступке для проведения дальнейшей характеристики и термической обработки.

Для частичного восстановления кобальта из массива наносвитков с сохранением нанотубулярной морфологии была выбрана температура 550 °С на основании данных работы [1]. Термическую обработку

образцов проводили в корундовых тиглях в трубчатой печи в динамической атмосфере аргон-водорода (5 об. % H_2). Скорость нагрева составляла 10 °С/мин, а время изотермической выдержки – 5 ч. Образцы охлаждались вместе с печью при той же восстановительной атмосфере. Частичному восстановлению и дальнейшему исследованию магнитных свойств подвергались два состава с $x = 0.6$ и $x = 1$, представляющие случаи наличия или отсутствия ионов магния Mg^{2+} (помимо Co^{2+}) в октаэдрических позициях, соответственно.

Образцы исследовались методом порошковой рентгеновской дифрактометрии на приборе Rigaku SmartLab 3 (Япония) с кобальтовым анодом ($\lambda = 1.789 \text{ \AA}$) и K_β -фильтром в геометрии Брэгга–Брентано по углу $\theta - 2\theta$ в диапазоне 5°–80° с шагом 0.01° и скоростью 1°/мин. Ток накала нити катода составлял 35 мА, ускоряющее напряжение – 40 кВ. Логнормальное распределение кристаллитов по размерам было получено с помощью метода фундаментальных параметров.

Элементный состав полученных образцов проводили методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) с использованием рентгеновского $\text{Si}(\text{Li})$ микроанализатора EDAX на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) FEI Quanta 200 (США). Результаты анализа усреднялись на основании измерений по пяти областям размером 270×270 мкм каждая. Морфологию образцов изучали на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) JEM 2100-F Jeol (Япония). Распределение по размерам восстановленных металлических частиц определялось при помощи программного пакета ImageJ [21] на основании измерения 200 частиц для каждого образца.

Измерения намагниченности проводились с помощью системы для измерения физических свойств PPMS-9 (Quantum Design) в диапазоне температур 4.2–300 К и при внешних полях до 9 Тл. Температурные зависимости намагниченности измерялись в режимах нагрева в магнитном поле после предварительного охлаждения в нулевом поле (ZFC) и охлаждения в поле (FC). Учитывая случайную ориентацию частиц по отношению к приложенному магнитному полю, измеренные намагниченность и магнитная восприимчивость были взяты как случайное среднее.

3. Результаты и обсуждение. Дифрактограммы полученных гидросиликатов приведены на рис. 1б. Все образцы являлись однофазными и представляли собой гидросиликаты (рис. 1а) со структурой, подобной структуре хризотила.

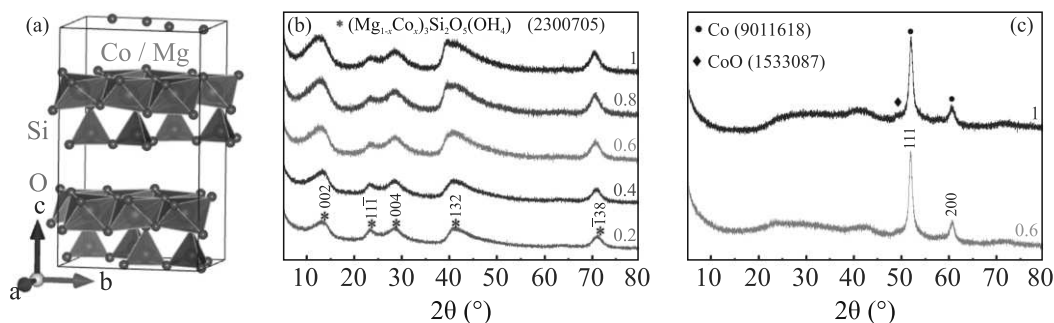


Рис. 1. (Цветной онлайн) (а) – Визуализация структуры хризотила по данным работы [23], а также порошковые рентгеновские дифрактограммы образцов $(\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x)_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ после гидротермальной обработки (b) и нанокompозитов на их основе для $x = 0.6$ и 1, полученных путем частичного восстановления в токе аргон-водорода при 550°C (c)

Увеличение концентрации Na_2SO_3 (по сравнению с работой [22]) во время гидротермальной обработки способствовало получению однофазных нанотубулярных Co-содержащих гидросиликатов со структурой, подобной структуре хризотила, во всем диапазоне содержания кобальта. Смещение в область меньших углов и уширение пика (002) при увеличении содержания кобальта могло быть связано с увеличением параметра элементарной ячейки c и уменьшением средней толщины стенок из-за формирования двустенных наносвитков, как было показано в работе [22].

По данным ЭДС во всех образцах присутствовало незначительное количество серы, других примесных элементов обнаружено не было. Это могло быть связано с частичным сульфатированием наносвитков (замена OH- группы группой SO_4^{2-}), так как по данным рентгенофазового анализа примесных кристаллических фаз в образцах не наблюдалось (рис. 1b). Заданное по синтезу соотношение $(\text{Co} + \text{Mg})/\text{Si} = 1.5$ выдерживалось в пределах погрешности во всех образцах.

Дифрактограммы $(\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x)_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, где $x = 0.6$ и 1, после термической обработки в среде аргон-водорода при $T = 550^\circ\text{C}$ представлены на рис. 1c. В образцах наблюдалось присутствие металлического кобальта, а также незначительного количества CoO. Кроме того, на всех дифрактограммах присутствовала слабо окристаллизованная гидросиликатная фаза из-за разрушения хризотилоподобной структуры, что могло быть связано как с частичным дегидроксигированием наносвитков из-за высокой температуры термической обработки, так и с частичным восстановлением кобальта из массива наносвитков и нарушением соотношения $(\text{Co} + \text{Mg})/\text{Si}$.

ПЭМ-микрофотографии образцов с $x = 0.6$ и 1 после частичного восстановления в аргон-водородной среде при 550°C приведены на рис. 2a

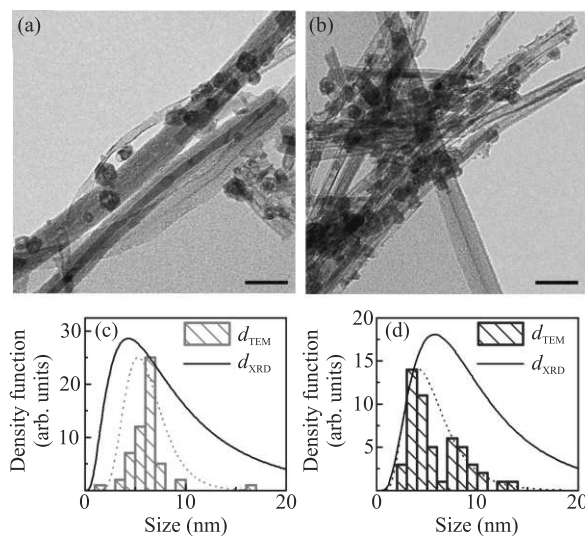


Рис. 2. (Цветной онлайн) ПЭМ-микрофотографии образцов $(\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x)_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ (a) $x = 0.6$ и (b) $x = 1$ после частичного восстановления в атмосфере аргон-водорода при 550°C , микронмаркер равен 50 нм; распределения частиц по размерам по данным ПЭМ (d_{TEM} , столбцы и пунктирная линия) и распределение кристаллитов по размерам по данным порошковой рентгеновской дифрактометрии (d_{XRD} , сплошная линия) по пику (111) для образцов (c) $x = 0.6$ и (d) $x = 1$

и b, соответственно. Нанотубулярная морфология преимущественно сохранялась после проведения термической обработки в восстановительной среде. Некоторые металлические частицы кобальта имели структуру типа ядро-оболочка $\text{Co}@\text{CoO}_y$ с металлическим ядром и аморфной оболочкой, представлявшей собой частично окисленный на воздухе металлический кобальт [1]. Также происходило частичное восстановление кобальта внутри канала наносвитков. На рисунке 2c и d для образцов после частичного восстановления $x = 0.6$ и 1, соответственно, приведены распределения частиц и кристаллитов металлического кобальта по размерам.

В рамках одного состава максимумы распределений оказались близки друг к другу, что говорит о совпадении размеров частиц и кристаллитов. Для образца $x = 1$ распределение было сравнительно более широким из-за меньшей термической стабильности наносвитков и меньших пространственных ограничений со стороны магний-силикатной матрицы, что могло приводить к более активному формированию металлических частиц и их последующей перекристаллизации. Средневзвешенный размер частиц металлического кобальта для образца $x = 1$ составил 5.7 ± 1.6 нм, что несколько меньше по сравнению с образцом $x = 0.6$ (6.1 ± 1.1 нм). Это могло быть вызвано более однородным распределением кобальта в массиве наносвитков и, следовательно, увеличением количества центров зародышеобразования металлического кобальта. Максимальные значения размеров частиц металлического кобальта по данным ПЭМ и размеров кристаллитов по данным порошковой рентгеновской дифрактометрии для обоих образцов совпадали из-за отсутствия спекания частиц при данной температуре: частица металлического кобальта состояла из одного кристаллита.

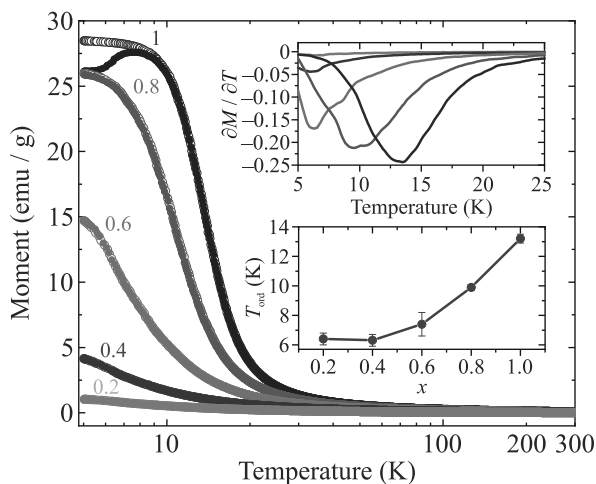


Рис. 3. (Цветной онлайн) Температурные зависимости намагниченности при $H = 1$ кЭ для каждого состава $(\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x)_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ($x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$), измеренные в режиме FC (выколотые символы) и ZFC (закрашенные символы). На верхней вставке к рисунку показана первая производная намагниченности для каждого состава, на нижней вставке к рисунку показана концентрационная зависимость предполагаемой температуры магнитного перехода

На рисунке 3 в логарифмическом масштабе показаны температурные зависимости намагниченности для каждого состава, измеренные во внешнем магнитном поле 1 кЭ. Интенсивный рост намагни-

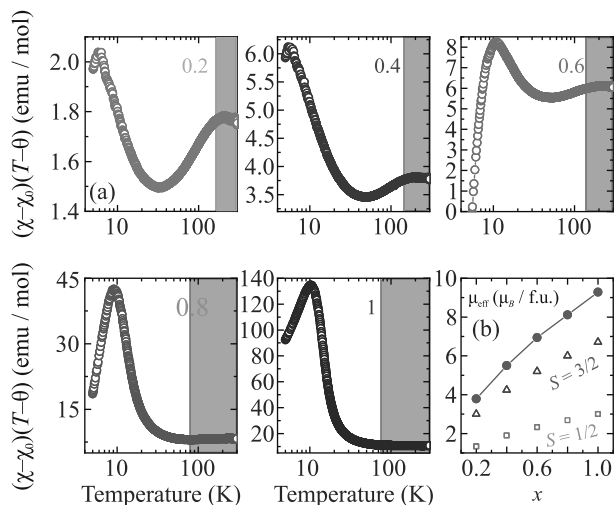


Рис. 4. (Цветной онлайн) (a) – Температурные зависимости $(\chi - \chi_0)(T - \theta)$ ($T \in [4; 300]$ K) для каждого состава $(\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x)_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ($x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$) в логарифмическом масштабе, серым цветом обозначен диапазон обработки данных по модифицированному закону Кюри-Вейсса и (b) концентрационная зависимость экспериментальной (закрашенные круглые символы, соединенные линией) и теоретического (полые треугольные символы для $S = 3/2$ и полые квадратные символы для $S = 1/2$) эффективного магнитного момента

ченности в области низких температур говорит о преобладании ферромагнитных корреляций магнитных моментов кобальта. В то же время, для состава $x = 1$ было замечено расщепление режимных кривых FC (выколотые символы) и ZFC (закрашенные символы), рис. 3, которое можно связать как с замораживанием спинов при критической температуре (состояние спинового стекла), так и с блокировкой движения доменных стенок. Ранее подобное расщепление наблюдалось для гидрогерманата кобальта $\text{Co}_3\text{Ge}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ [24] и гидросиликата никеля $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ [15], являющихся структурными аналогами гидросиликатов $(\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x)_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ($x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$). Как правило, блокировка может быть вызвана наличием дефектов и внутренних напряжений внутри кристалла [25, 26]. Поскольку изгиб и сворачивание гидросиликатных слоев происходит как следствие компенсации внутренних напряжений, возникающих в результате соединения несоразмерных металл-кислородного и кремний-кислородного подслоев (рис. 1a)), то именно этот фактор может затруднять движение доменных стенок. Также, по данным [27], расщепление режимных кривых FC и ZFC более ярко выражено для сравнительно менее симметричных кристаллов.

Высокотемпературная часть намагниченности подчиняется закону Кюри–Вейса вне зависимости от x . Для каждого состава x были определены температуры магнитного упорядочения (T_{ord}) по минимуму первой производной магнитной восприимчивости (верхняя вставка к рис. 3). Значения температуры фазового магнитного перехода T_{ord} для каждого x лежат в диапазоне температур 5–14 К и хорошо коррелируют со значениями, полученными для других гидросиликатов с нанотубулярной морфологией [15] и для гидрогерманата кобальта со слоистой структурой [24] (табл. 1). На нижней вставке к рис. 3 приведена концентрационная зависимость $T_{\text{ord}}(x)$, численные значения приведены в табл. 1. С увеличением содержания кобальта температура магнитного перехода возрастала, при этом температура магнитного упорядочения для $\text{Co}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ оказалась почти в два раза ниже, чем для чисто никелевого гидросиликата $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ [15]. Также следует отметить, что для наносвитков переменного состава минимум $\partial M/\partial T$ обладал более сложной структурой по сравнению с образцом $x = 1$. Данная особенность могла быть следствием распределения катионов кобальта между наносвитками в соответствии с их индивидуальной кривизной, что отмечалось ранее в ряде исследований аналогичных по структуре и морфологии гидросиликатов [7, 14, 28–30]. Таким образом, в рамках заданного по синтезу x могли возникнуть частицы, обедненные или, наоборот, обогащенные ионами кобальта относительно заданного по синтезу x , обладающие несколько различными температурами магнитного фазового перехода.

Используя модифицированный закон Кюри–Вейса (формула (1)), были определены парамагнитные параметры для каждого состава гидросиликатов (табл. 1). Модифицированный закон Кюри–Вейса позволил использовать широкий диапазон обработки экспериментальных данных – от 100 до 300 К.

$$\chi(T) = \chi_0 + C/(T - \theta), \quad (1)$$

где χ – магнитная восприимчивость, C – константа Кюри, θ – парамагнитная температура Кюри–Вейса, χ_0 – температурно-независимый член, включающий в себя χ_0 два вклада – диамагнитный вклад и парамагнитный вклад Ван-Флека: $\chi_0 = \chi_{\text{dia}} + \chi_{\text{vF}}$ [31]. Диамагнитный вклад связан с внутренними электронными оболочками и определялся суммой констант Паскаля (табл. 1) [32]. На рисунке 4 приведены температурные зависимости величины $(\chi - \chi_0)(T - \theta)$ для каждого состава. Для $x = 0.8, 1$ в широкой области температур (от 50 до 300 К) экспериментальная кривая не отклонялась от горизон-

тального поведения, в отличие от составов с меньшим содержанием магнитных ионов кобальта. Так, для составов $x < 0.8$ по мере уменьшения температуры зависимость $(\chi - \chi_0)(T - \theta)$ от T проходила через минимум в области 30–50 К. Такие отклонения от закона Кюри–Вейса могут свидетельствовать о небольших антиферромагнитных связях ближнего порядка, ранее обнаруженных в гидрогерманате кобальта $\text{Co}_3\text{Ge}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ [24]. Ниже 50 К для всех x наблюдался характерный скачок зависимости $(\chi - \chi_0)(T - \theta)$ от T , а ниже критической температуры зависимость стремилась к нулю. Резкое увеличение, магнитной восприимчивости указывало на преобладание ферромагнитных взаимодействий в гидросиликатах $(\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x)_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ($x = 0, 0.2, \dots, 1$). Ферромагнитная составляющая в обменных взаимодействиях обусловлена взаимодействием Co^{2+} внутри октаэдрических подслоев. На преимущественно ферромагнитные связи магнитных моментов указывало и положительное значение парамагнитной температуры Кюри–Вейсса θ (табл. 1). При рассмотрении магнитных свойств гидрогерманата кобальта $\text{Co}_3\text{Ge}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ было показано, что слабые антиферромагнитные корреляции могут возникать из-за межслоевой антиферромагнитной связи, которая подавляется в магнитном поле около 1 кЭ [24]. Поскольку $\text{Co}_3\text{Ge}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ и $(\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x)_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ являются структурными аналогами, то межслоевое антиферромагнитное взаимодействие, скорее всего, также имеет место для всех смешанных составов гидросиликатов магния и кобальта. Отметим, что внешнее магнитное поле в 1 кЭ для таких соединений, по-видимому, является достаточно большим для преодоления слабых антиферромагнитных связей и для установления, в конечном счете, ферромагнитного порядка.

На правой нижней панели рис. 4b представлена концентрационная зависимость экспериментально полученных значений эффективного магнитного момента (μ_{eff}) для каждого состава в сравнении с расчетными значениями для высокоспинового ($S = 3/2$) и низкоспинового ($S = 1/2$) состояния двухвалентного Co^{2+} . Вследствие замещения немагнитного Mg^{2+} на магнитный Co^{2+} эффективный магнитный момент возрастал, равно как возрастала и разность между экспериментально определенным эффективным моментом и теоретически рассчитанным. Такую разницу можно объяснить неполным замораживанием орбитального момента кристаллическим полем решетки. Рассчитанный эффективный магнитный момент около $5.4 \pm 0.15 \mu_B/\text{Co}^{2+}$ для $x = 1$ (табл. 1) несколько больше спинового $3.87 \mu_B$ для иона Co^{2+}

Таблица 1. Параметры модифицированного закона Кюри-Вейсса (см. формулу (1)) соединений $(\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x)_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ($x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$), полученные из обработки температурных зависимостей намагниченности, и значение температуры магнитного перехода T_{ord} в сравнении с $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ [15] и $\text{Co}_3\text{Ge}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ [24]

x	χ_0 , Гс · см ³ /моль	C , Гс · см ³ /моль	θ , К	$\chi_{\text{dia}} \cdot 10^{-6}$, Гс · см ³ /моль	T_{ord} , К	μ_{eff} , μ_B/Me^{2+}	g
0.2	$2.75(3) \cdot 10^{-5}$	1.7881(9)	4.8(4)	−117(1)	6.4(4)	4.87(11)	2.52(6)
0.4	$3.89(4) \cdot 10^{-4}$	3.7806(9)	13.4(2)	−120(2)	6.3(4)	5.02(7)	2.59(4)
0.6	$1.07(1) \cdot 10^{-3}$	6.0229(3)	21.2(3)	−132(2)	7.4(8)	5.17(4)	2.67(2)
0.8	$2.44(1) \cdot 10^{-3}$	8.027(2)	23.8(7)	−139(3)	9.9(2)	5.24(2)	2.74(1)
1	$4.85(2) \cdot 10^{-3}$	10.757(3)	22.8(1)	−146(3)	13.2(3)	5.35(3)	2.77(1)
[15]	$2.2 \cdot 10^{-3}$	4.54	38		24	3.48	2.46
[24]	$4.2 \cdot 10^{-3}$	10.27	6.1	−158	5.9	5.23	2.7

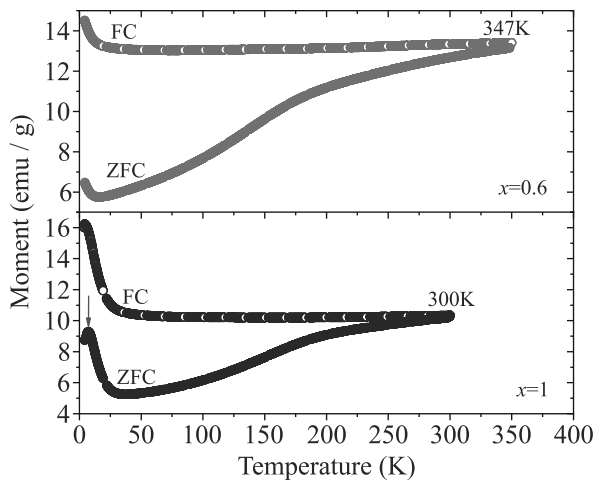


Рис. 5. (Цветной онлайн) Температурные зависимости намагниченности ($H = 1$ кЭ) нанокомпозитов на основе гидросиликатов $(\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x)_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ с $x = 0.6$ и $x = 1$, измеренные в режиме FC (выколотые символы) и ZFC (закрашенные символы), красная стрелка показывает максимум при $T = 6.7$ К, связанный с переходом в оксидных составляющих системы (низкоразмерном CoO [33] или остаточной силикатной матрице)

и находится в хорошем согласии с экспериментальными значениями, полученными для двухвалентного кобальта в октаэдрическом окружении ($4.7\text{--}5.2 \mu_B$ [31, 33, 34]). Численные значения эффективного магнитного момента в расчете на двухвалентный ион представлены в табл. 1. Используя экспериментальное значение магнитного момента, оценка g -фактора с учетом $S = 3/2$ дала значения около 2.5–2.8 для составов $(\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x)_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ($x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$) (табл. 1), что хорошо согласуется с ранее полученными данными для $\text{Co}_3\text{Ge}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ [24] и $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ [15].

Для магнитных исследований нанокомпозитов на основе $(\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x)_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ с частично восстановленным металлическим кобальтом было выбрано два состава – $x = 0.6$ и $x = 1$ (рис. 5 и 6). Тем-

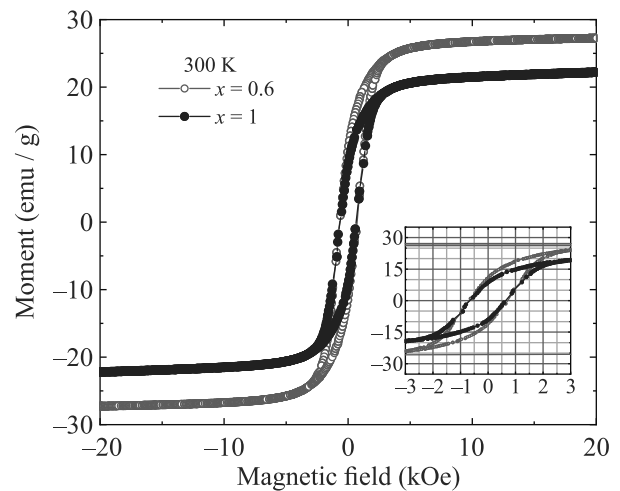


Рис. 6. (Цветной онлайн) Полевые зависимости намагниченности, измеренные при комнатной температуре (300 К) для нанокомпозитов на основе гидросиликатов $(\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x)_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ с $x = 0.6$ и $x = 1$, на вставке к рисунку показаны изотермы намагниченности в увеличенном масштабе ($H \in [-3; 3]$ кЭ)

пературные зависимости намагниченности, измеренные во внешнем магнитном поле 1 кЭ, включали в себя две основных составляющих (рис. 5). В области 20–350 К поведение кривых, измеренных в режиме охлаждения (FC), указывало на присутствие слабо зависящего от температуры магнитного момента, связанного с наночастицами металлического кобальта. Значения намагниченности в этом диапазоне составляло ~ 13 Гс · см³/г и ~ 10 Гс · см³/г для $x = 0.6$ и $x = 1$, соответственно. Ход ZFC кривых в данном интервале температур также согласовывался с ранее наблюдавшимся для наночастиц Co [35]. При понижении температуры вблизи 20 К наблюдалось увеличение магнитного момента, вызванное фазовым переходом оксидных кобальт-содержащих фаз, обнаруженных на дифрактограммах (рис. 1с). Возможными источниками здесь являются либо оксидные оболоч-

ки металлических наночастиц (подобный максимум на ZFC кривой – около 6.7 К, обозначенный красной стрелкой на рис. 5, наблюдался, например, для низкоразмерного CoO [33]), либо остаточные силикатные матрицы, содержащие невосстановленные ионы кобальта (рис. 1с). Зависимости намагниченности от приложенного магнитного поля для наноккомпозитов, измеренные для двух составов при комнатной температуре (рис. 6), представляют собой узкие петли гистерезиса с коэрцитивной силой около 650 Э. На вставке к рис. 6 показано поведение намагниченности в диапазоне внешних магнитных полей ± 3 кЭ. Намагниченность быстро достигает насыщения при $H < 8$ кЭ независимо от исходного состава гидросиликатов. Подобное поведение петли гистерезиса коррелирует с поведением изотерм намагничивания для наночастиц металлического Co , ограниченных размерами до 70 нм [35]. В большинстве случаев наночастицы Co являются суперпарамагнитными при комнатной температуре [36–38]. Узкие петли гистерезиса с малым значением коэрцитивной силы и с быстрым выходом на насыщение в сочетании с установленными с помощью ПЭМ и рентгеновской дифрактометрии (рис. 2) размерами частиц указывают на коллективное (суперферромагнитное [39, 40]) поведение ансамбля металлических наночастиц кобальта внутри канала и в объеме парамагнитной при данной температуре силикатной матрицы. При этом возникновение некогерентных спиновых мод облегчается, если наночастицы образуют агломераты [41], например, в случае наноккомпозитов на основе нанотубулярных гидросиликатов – цепочки.

4. Заключение. В работе впервые методами магнитометрии исследовано поведение температурных и полевых зависимостей намагниченности нанотубулярных гидросиликатов состава $(\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x)_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ($x = 0.2, 0.4, \dots 1$) и наноккомпозитов на их основе. Установлено, что гидросиликаты являются низкотемпературными магнетиками и обладают преимущественно ферромагнитным порядком. Температуры магнитного упорядочения для каждого состава лежат в диапазоне от 5 до 13 К. Кроме этого, для каждого состава сделаны оценки эффективного магнитного момента и определены основные парамагнитные параметры. Одним из путей создания устойчивых магнитных материалов с воспроизводимыми свойствами является введение наночастиц в немагнитные матрицы различного типа. Контролируемое частичное восстановление кобальта в наносвитках позволило сохранить исходную нанотубулярную морфологию и получить наноккомпозиты, в которых ансамбли

наночастиц металлического кобальта обладали признаками суперферромагнитного поведения.

Магнитные исследования образцов после гидротермальной обработки были выполнены в ЦКП КФУ. Магнитные исследования наноккомпозитов (образцов после частичного восстановления) выполнены в ЦКП ФИАН им. П. Н. Лебедева РАН. Исследования методом ПЭМ выполнены с использованием оборудования федерального ЦКП “Материаловедение и диагностика в передовых технологиях”, поддержанного Минобрнауки России.

Финансирование работы. Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда # 23-22-00245, <https://rscf.ru/project/23-22-00245/>

Конфликт интересов. Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

1. E. K. Khrapova, A. A. Ivanova, D. A. Kirilenko, A. A. Levin, N. A. Bert, V. L. Ugolkov, and A. A. Krasilin, *Appl. Clay Sci.* **250**, 107282 (2024).
2. E. K. Khrapova, V. L. Ugolkov, E. A. Straumal, S. A. Lermontov, V. A. Lebedev, D. A. Kozlov, T. S. Kunkel, A. Nominé, S. Bruyere, J. Ghanbaja, T. Belmonte, and A. A. Krasilin, *ChemNanoMat.* **7**, 257 (2021).
3. Z. Bian and S. Kawi, *Catal. Today.* **339**, 3 (2020).
4. A. A. Shesterkina, K. V. Vikanova, V. S. Zhuravleva, A. L. Kustov, N. A. Davshan, I. V. Mishin, A. A. Strekalova, and L. M. Kustov, *Mol. Catal.* **547**, 113341 (2023).
5. A. A. Krasilin, D. P. Danilovich, E. B. Yudina, S. Bruyere, J. Ghanbaja, and V. K. Ivanov, *Appl. Clay Sci.* **173**, 1 (2019).
6. A. A. Krasilin and E. K. Khrapova, *Russ. J. Appl. Chem.* **90**, 22 (2017).
7. A. Bloise, E. Belluso, E. Fornero, C. Rinaudo, E. Barrese, and S. Capella, *Microporous Mesoporous Mater.* **132** (1), 2239 (2010).
8. M. E. Kurguzkina, T. P. Maslennikova, and V. V. Gusarov, *Inorg. Mater.* **59**(10), 1075 (2023).
9. T. P. Maslennikova and E. N. Gatina, *Russ. J. Appl. Chem.* **91**, 286 (2018).
10. L. P. Ogorodova, I. A. Kiselev, E. N. Korytkova, T. P. Maslennikova, and V. V. Gusarov, *Russ. J. Phys. Chem. A.* **84**, 44 (2010).
11. E. N. Korytkova, L. N. Pivovarova, O. E. Semenova, I. A. Drozdova, V. F. Povinich, and V. V. Gusarov, *Russ. J. Inorg. Chem.* **52**, 338 (2007).
12. A. A. Krasilin, M. M. Khalisov, A. V. Kozhevina, D. A. Kozlov, D. P. Danilov, A. S. Loshachenko, A. N. Enyashin, and A. V. Ankudinov, *Mater. Today Commun.* **38**, 108358 (2024).
13. E. Borghi, M. Occhiuzzi, E. Foresti, I. G. Lesci, and N. Roveri, *Mater. Today Commun.* **12**, 227 (2010).

14. A. Bloise, E. Belluso, E. Fornero, C. Rinaudo, E. Barrese, and S. Capella, N. Jb. Miner. Mh. **185**(3), 297 (2009).
15. A. A. Krasilin, A. S. Semenova, D. G. Kellerman, V. N. Nevedomsky, and V. V. Gusarov, Europhys. Lett. **113**, 47006 (2016).
16. Y. Yang, O. Liang, J. Li, Yu. Zhuang, Yu. He, B. Bai, and X. Wang, Nano Res. **4**, 882 (2011).
17. N. V. Kazak, M. S. Platunov, Yu. V. Knyazev et al. (Collaboration), Phys. Rev. B **103**, 094445 (2021).
18. N. V. Kazak, N. A. Belskaya, E. M. Moshkina, L. N. Bezmaternykh, A. D. Vasiliev, J. Bartolome, A. Arauzo, D. A. Velikanov, S. Yu. Gavrilkin, M. V. Gorev, G. S. Patrín, and S. G. Ovchinnikov, J. Magn. Magn. Mater. **534**, 168056 (2021).
19. A. Shumeiko, S. Bhattacharya, and S. K. Saha, Phys. Rev. B **96**, 214433 (2017).
20. Z. Wang and M. S. Seehra, J. Phys.: Condens. Matter. **29**, 225803 (2017).
21. C. A. Schneider, W. S. Rasband, and K. W. Eliceiri, Nat. Methods. **9**, 671 (2012).
22. E. K. Khrapova, D. A. Kozlov, and A. A. Krasilin, Russ. J. Inorg. Chem. **67**, 839 (2022).
23. A. Levin, E. Khrapova, D. Kozlov, A. Krasilin, and V. Gusarov, J. Appl. Crystallogr. **55**(3), 484 (2022).
24. N. A. Belskaya, E. K. Khrapova, A. A. Ivanova, E. V. Eremin, S. I. Pavlov, and A. A. Krasilin, J. Magn. Magn. Mater. **587**, 171262 (2023).
25. V. V. Volkov and V. A. Bokov, Phys. Solid State **50**, 199 (2008).
26. Б. Ю. Соколов, Физика твердого тела **47** (9), 1644 (2005).
27. C. Moya, Ó. Iglesias-Freire, X. Batlle, A. Labarta, and A. Asenjo, Nanoscale **7**(42), 17764 (2015).
28. A. A. Krasilin, A. M. Suprun, E. V. Ubyivovk, and V. V. Gusarov, Mater. Lett. **171**, 68 (2016).
29. Ya. Kao, X. Guo, Y. Yang, Z. Liu, A. Hassanali, Q. Song, L. Wang, and D. Zhong, J. Phys. Chem. B **116**, 9130 (2012).
30. R. Perbost and M. Amouric, J. Olives, Clays Clay Miner. **51**(4), 430 (2003).
31. R. L. Carlin, *Magnetochemistry*, Springer Science & Business Media, Springer, Heidelberg (2012).
32. G. A. Bain and J. F. Berry, J. Chem. Educ. **85**, 532 (2008).
33. M. Ghosh, E. V. Sampathkumaran, and C. N. R. Rao, Chem. Mater. **17**, 2348 (2005).
34. S. Vonsovskii, *Magnetism of microparticles, Magnetizm mikrochastits*, Izdatel'stvo Nauka Glavnaya Redaktsiya Fiziko-Matematicheskoi Literatury, Moscow (1973).
35. Q. Dai and J. Tang, Nanoscale. **5**(16), 7512 (2013).
36. S. P. Gubin, Yu. I. Spichkin, Yu. A. Koksharov, G. Yu. Yurkov, A. V. Kozinkin, T. I. Nedoseikina, M. S. Korobov, and A. M. Tishin, J. Magn. Magn. Mater. **265**(2), 234 (2003).
37. P. A. Santana, C. A. Castillo, S. A. Michea, D. Venegas-Yazigi, and V. Paredes-García, RSC Adv. **10**(57), 34712 (2020).
38. Yu. Samoshkina, I. Edelman, H. Chou, D. Petrov, S. Zharkov, D. Neznakhin, E. Stepanova, and A. Stepanov, Materialia **28**, 101759 (2023).
39. O. Petravic, Superlattices Microstruct. **47**(5), 569 (2010).
40. O. Petravic, X. Chen, S. Bedanta, W. Kleemann, S. Sahoo, S. Cardoso, and P. P. Freitas, J. Magn. Magn. Mater. **300**(1), 192 (2006).
41. S. P. Gubin, Yu. A. Koksharov, G. B. Khomutov, and G. Yu. Yurkov, Russ. Chem. Rev. **74**(6), 489 (2005).

Механизм самоорганизации доменной структуры в магнитных пленках в модели Гинзбурга–Ландау

Д. С. Мехоношин¹⁾, Л. А. Памятных

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, 620002 Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 6 июня 2024 г.

После переработки 12 июля 2024 г.

Принята к публикации 14 июля 2024 г.

Методом численного моделирования в рамках феноменологической модели Гинзбурга–Ландау в тонкой ферромагнитной пленке, подвергнутой действию осциллирующего магнитного поля, выявлены процессы спонтанного формирования динамических спиральных доменов, что является одним из видов самоорганизации магнитной доменной структуры. В рамках численной модели качественно воспроизведены особенности самоорганизации доменной структуры, экспериментально наблюдавшиеся в пленках ферритов-гранатов: существование двух типов спиральных доменов (одно- и двурукавных спиральных доменов), формирование плотной упаковки спиральных доменов и их цепочек в неоднородном магнитном поле. Описан механизм образования спиральных доменов, не требующий действия гиротропной силы.

DOI: 10.31857/S0370274X24080173, EDN: QJUTSF

1. Введение. В работах [1, 2] впервые было показано, что многодоменные магнитные среды являются объектами синергетики [3]. В этих средах наблюдается самоорганизация магнитных доменных структур, в результате чего формируются динамически устойчивые структуры (спиральные, кольцевые концентрические домены, ведущие центры и др.). Возможным приложением явлений самоорганизации доменной и микромагнитной структуры является контролируемое создание магнитных текстур с заданными свойствами для использования в устройствах обработки информации, основанных на принципах магноники [4]. Носителями информации в таких устройствах являются спиновые волны, а вычисления выполняются в результате их взаимодействия со спиновыми текстурами. Топологические дефекты магнитных структур, такие как доменные границы, магнитные скирмионы [5], магнитные дислокации [6, 7] и дисклинации [8–10] рассматриваются как строительные блоки для этих устройств, а контролируемое создание требуемых структур является важной научно-технической задачей. Так, например, в работах [11, 10] методами деформационной инженерии формировали упорядоченные доменные структуры в виде полосовых, спиральных, кольцевых доменов микро/наномасштаба и их решеток.

Данная работа посвящена исследованию зарождения магнитных спиральных доменов (СД) в пере-

менном магнитном поле в магнитных пленках. Экспериментальные исследования проведены на монокристаллической пленке феррита-граната.

Устойчивость спиральных доменов в постоянных и переменных полях теоретически рассматривалась в работах [12–15], неисследованным остается вопрос условий зарождения СД в неупорядоченной доменной структуре. Применение микромагнитного подхода к исследованию процессов самоорганизации магнитной доменной структуры ферромагнитной пленки с параметрами, близкими к параметрам экспериментально исследованных пленок ферритов-гранатов, затруднено в связи с необходимостью рассмотрения динамики областей большого размера (десятки и сотни периодов доменной структуры) на больших временных интервалах (десятки периодов магнитного поля). Феноменологическая модель доменной структуры тонкой магнитной пленки с перпендикулярной анизотропией, подходящая для численного моделирования больших областей, была предложена в работах [16, 17]. В модели вводится скалярный параметр порядка, которому придается смысл перпендикулярной к плоскости пленки компоненты вектора намагниченности. Использование только одной компоненты вектора намагниченности делает использование данной модели вычислительно более эффективным, чем полный микромагнитный расчет.

Ранее модель [16] применялась для исследования условий возникновения концентрических кольцевых

¹⁾e-mail: dmitry.mehonoshin@urfu.ru

доменов вокруг точечного дефекта [18] и поступательного смещения неупорядоченного массива доменов в переменном магнитном поле [19], анализа распределения скачков Баркгаузена при перемагничивании тонкой пленки с учетом структурных дефектов [20], исследования обменного смещения в системе ферромагнетик/антиферромагнетик [21], движения доменных границ в режиме крипа и депиннинга [22].

2. Описание модели. Используемая модель может быть описана как модифицированная модель Гинзбурга–Ландау для динамики намагниченности пленки с перпендикулярной анизотропией [23]. В модели учитывается обменное взаимодействие, перпендикулярная магнитная анизотропия и взаимодействие с внешним магнитным полем и полями рассеяния, а существование магнитной доменной структуры является результатом конкуренции между действующим на коротких расстояниях обменным взаимодействием и дальнедействующим диполь-дипольным взаимодействием [24, 25]. Рассматривается тонкая ферромагнитная пленка толщиной L , вводится двумерная скалярная переменная $\phi(\mathbf{r})$, которая отождествляется с нормальной компонентой приведенного вектора намагниченности пленки: $\phi(\mathbf{r}) = m_z(\mathbf{r}) = M_z(\mathbf{r})/M_s$, где M_s — намагниченность насыщения. Переменная $\phi(\mathbf{r})$ принимает непрерывный спектр значений в диапазоне $[-1, 1]$. Свободная энергия системы имеет вид

$$F[\phi(\mathbf{r})] = F_{\text{ex}} + F_{\text{an}} + F_e + F_{\text{ms}}, \quad (1)$$

где F_{ex} , F_{an} , F_e и F_{ms} соответствуют энергиям обменного взаимодействия, перпендикулярной одноосной анизотропии, взаимодействия с внешним магнитным полем $H(t)$, перпендикулярным плоскости пленки, и магнитостатического взаимодействия. Слагаемые, входящие в (1), могут быть выражены следующим образом [17, 26]:

$$F_{\text{ex}} = \frac{a}{2} \int |\nabla \phi(\mathbf{r})|^2 d^2 \mathbf{r}, \quad (2)$$

$$F_{\text{an}} = -k \int \frac{\phi(\mathbf{r})^2}{2} d^2 \mathbf{r}, \quad (3)$$

$$F_e = - \int h(t) \phi(\mathbf{r}) d^2 \mathbf{r}, \quad (4)$$

$$F_{\text{ms}} = \frac{1}{4\pi} \iint G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \phi(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{r}') d^2 \mathbf{r} d^2 \mathbf{r}', \quad (5)$$

где

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} - \frac{1}{\sqrt{(\mathbf{r} - \mathbf{r}')^2 + 1}}.$$

Интегрирование в выражениях (2)–(5) выполняется в плоскости пленки. Безразмерные параметры a , k , $h(t)$, входящие в (2)–(4), могут быть связаны с реальными параметрами пленки следующим образом [26]: $k = 2K_u/(\mu_0 M_s^2)$, $a = 2A/(\mu_0 M_s^2 L^2)$, $h(t) = H(t)/M_s$, где K_u — константа одноосной анизотропии, A — обменный параметр, $H(t)$ — напряженность внешнего магнитного поля, μ_0 — магнитная постоянная СИ. Время и длина в используемой модели являются безразмерными, единица длины соответствует толщине пленки L , единица времени — величине $\Delta\tau = 1/(\alpha\gamma\mu_0 M_s)$, где α — параметр затухания Гильберта, γ — гиромагнитное отношение [26]. Уравнение динамики имеет следующий вид [17, 26]:

$$\frac{\partial \phi(\mathbf{r})}{\partial t} = (1 - \phi(\mathbf{r})^2) B + a \nabla^2 \phi(\mathbf{r}), \quad (6)$$

где

$$B = h(t) + k\phi(\mathbf{r}) - \frac{1}{2\pi} \int G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \phi(\mathbf{r}') d^2 \mathbf{r}'.$$

На уравнение (6) накладывались периодические граничные условия, уравнение решалось с использованием псевдоспектрального метода, было получено следующее уравнение в пространстве Фурье:

$$\frac{\partial \phi(\mathbf{k})}{\partial t} = \mathcal{F} \{ (1 - \phi(\mathbf{r})^2) B_N \} - a |\mathbf{k}|^2 \phi(\mathbf{k}), \quad (7)$$

где

$$B_N = h(t) + k\phi(\mathbf{r}) - \mathcal{F}^{-1} \left\{ \frac{1 - e^{-|\mathbf{k}|}}{|\mathbf{k}|} \phi(\mathbf{k}) \right\},$$

$\mathcal{F}\{\cdot\}$, $\mathcal{F}^{-1}\{\cdot\}$ — прямое и обратное преобразования Фурье соответственно, $\phi(\mathbf{k}) = \mathcal{F}\{\phi(\mathbf{r})\}$, $\mathbf{k}$ — волновой вектор в пространстве Фурье. Для решения уравнения (7) использовалась схема экспоненциальной временной разности (*exponential time differencing*) первого порядка [27]. Размер рассматриваемой области составлял 1024×1024 ячеек, шаг пространственной сетки был выбран $\Delta x = \Delta y = 0.04$, временной шаг составлял $\Delta t = 0.25$. Значения параметров модели имели следующие значения: $a = 3.2 \cdot 10^{-3}$, $k = 2.5$. Пленки ферритов-гранатов, исследованные в [2], характеризовались фактором качества $Q = 2K_u/(\mu_0 M_s^2)$; в данном случае $Q = k = 2.5$, т.е. рассматривается пленка с умеренной величиной одноосной анизотропии.

3. Результаты и обсуждение. В работе исследовалось зарождение спиральных динамических доменов в неупорядоченной (лабиринтной) доменной структуре в результате воздействия однородного поля накачки $h(t) = h_0 \sin(\omega t)$. На первом этапе моделирования задавались исходные неупорядоченные

доменные структуры. Для этого использовалось известное явление потери устойчивости формы цилиндрического домена в постоянном магнитном поле и его дальнейшее ветвление [24, 16]. Исходно в системе с однородным распределением переменной $\phi(\mathbf{r}) = 1$ создавалось небольшое количество цилиндрических доменов с $\phi(\mathbf{r}) = -1$ (рис. 1а). При отсутствии магнитного поля $h = 0$ с течением времени размер домена начинает увеличиваться (рис. 1б), форма цилиндрического домена искажается (рис. 1с) и вся исследуемая область заполняется лабиринтной доменной структурой (рис. 1д–ф). Метастабильное состояние (рис. 1ф), возникшее после завершения переходных процессов, использовалось как исходное состояние для приложения переменного поля.

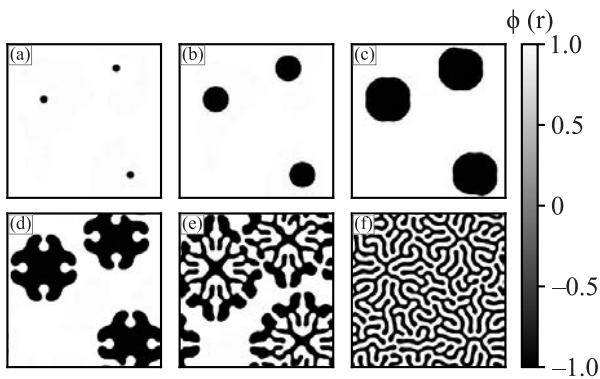


Рис. 1. Распределение фазовой переменной $\phi(\mathbf{r})$ в процессе развития лабиринтной структуры в различные моменты времени t : (а) – 0; (б) – $0.25 \cdot 10^3$; (с) – $0.75 \cdot 10^3$; (д) – $1.25 \cdot 10^3$; (е) – $2.0 \cdot 10^3$, (ф) – $25 \cdot 10^3$

В эпитаксиальных пленках ферритов-гранатов в переменном магнитном поле наблюдаются два типа спиральных доменов: однорукавные и двурукавные СД [28]. Отличие заключается в устройстве ядра СД: у однорукавного СД в ядре находится один конец домена со значением перпендикулярной компоненты приведенного вектора намагниченности $m_z = +1$ и один конец домена с $m_z = -1$, тогда как у двурукавного СД в ядре находится два конца домена с одинаковым значением m_z и ни одного конца домена с противоположным значением m_z . Изображения однорукавных и двурукавных СД, которые наблюдались нами в эпитаксиальной пленке феррита-граната $(\text{YLuBi})_3(\text{FeGa})_5\text{O}_{12}$ с фактором качества $Q = 73$ в осциллирующем магнитном поле $H(t) = H_0 \sin(2\pi ft)$ с помощью магнитооптического эффекта Фарадея с применением стробоскопической методики, приведены на рис. 2: однорукавный (рис. 2а) и двурукавный (рис. 2б) спиральные домены.

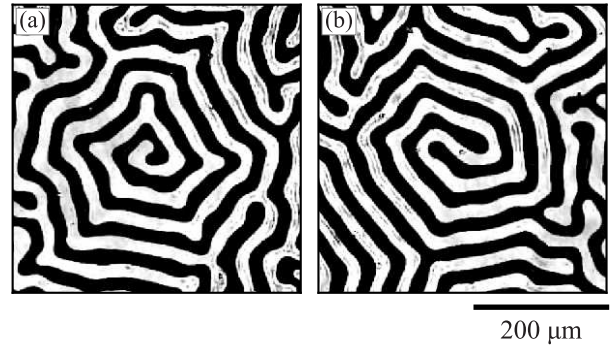


Рис. 2. Магнитооптические изображения однорукавного (а) и двурукавного (б) спиральных доменов, существующих в пленке феррита-граната $(\text{YLuBi})_3(\text{FeGa})_5\text{O}_{12}$ в переменном магнитном поле $H(t) = H_0 \sin(2\pi ft)$ с частотой $f = 4.8$ кГц, амплитудой H_0 : (а) – 2.7 кА/м, (б) – 2.5 кА/м, температура пленки $T = 297$ К

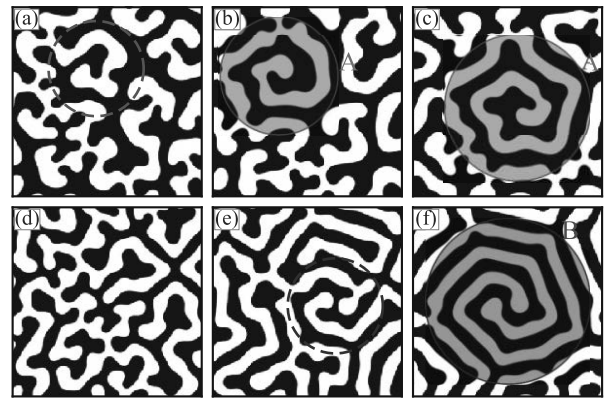


Рис. 3. (Цветной онлайн) Мгновенные распределения переменной $\phi(\mathbf{r})$ в осциллирующем магнитном поле $h(t) = h_0 \sin(\omega t)$ при $\omega = 7.9 \cdot 10^{-4}$, $h_0 = 0.45$ (а)–(с), и при $\omega = 6.3 \cdot 10^{-4}$, $h_0 = 0.41$ (д)–(ф). Размер области 600×600 точек. Моменты времени после начала приложения поля t : (а) – T ; (б) – $5T$; (с) – $35T$; (д) – T ; (е) – $25T$; (ф) – $125T$, где $T = 2\pi/\omega$. А – однорукавный спиральный домен, В – двурукавный спиральный домен

В рамках используемой численной модели в гармоническом магнитном поле $h(t) = h_0 \sin(\omega t)$ нами наблюдались процессы спонтанного зарождения СД обоих типов. Примеры возникновения однорукавных СД при параметрах магнитного поля $\omega = 7.9 \cdot 10^{-4}$ и $h_0 = 0.45$ приведены на рис. 3а–с. На рисунке 3а показана лабиринтная доменная структура пленки через один период $T = 2\pi/\omega$ после начала приложения переменного поля $h(t)$, видно, что в результате воздействия поля доменная структура приобретает более искаженный вид, чем исходная (рис. 1ф), в ней возникает зародыш СД (отмечен пунктиром

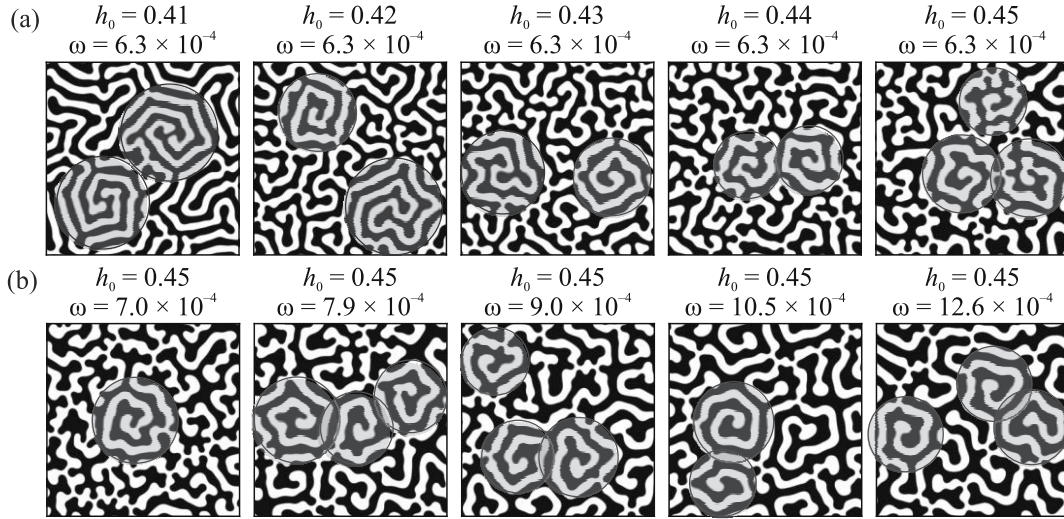


Рис. 4. (Цветной онлайн) Мгновенные изображения моделируемых доменных структур при различных амплитудах h_0 и частотах ω переменного магнитного поля: (a) – при фиксированной частоте $\omega = 6.3 \cdot 10^{-4}$ и изменении амплитуды h_0 в диапазоне 0.41–0.45; (b) – при фиксированной амплитуде $h_0 = 0.45$ и изменении частоты ω в диапазоне $(7.0\text{--}12.6) \cdot 10^{-4}$. Размер области на приведенных рисунках 1024×1024 , изображения доменных структур приведены в моменты времени t , соответствующие мгновенному значению поля $h(t) = 0$. Примеры двурукавных спиральных доменов выделены синим цветом, однорукавных спиральных доменов – красным

на рис. 3а). В момент времени $t = 5T$ в системе доменов существует маловитковый однорукавный спиральный домен А в окружении лабиринтной доменной структуры (рис. 3b). Возникший СД существует в течение как минимум 30 периодов магнитного поля (рис. 3с), при этом его размер увеличивается, а сам спиральный домен смещается относительно его начального положения. Пример возникновения двурукавного СД в осциллирующем поле с $\omega = 6.3 \cdot 10^{-4}$, $h_0 = 0.41$ показан на рис. 3d–f. Зародыш двурукавного СД возникает после приложения поля в течение 25 периодов (рис. 3е, выделен пунктирной линией), в момент времени $t = 125T$ в системе существует крупный двурукавный СД (рис. 3f). Следует отметить, что форма спиральных доменов часто искажена и отличается от идеализированной архимедовой спирали, в структуре спирали имеются отростки полосовых доменов, подобные экспериментально наблюдавшимся в [29].

Формирование одно- и двурукавных СД возможно в ограниченном диапазоне амплитуд h_0 и частот ω осциллирующего поля. При частоте $\omega = 6.3 \cdot 10^{-4}$ двурукавные СД возникают в диапазоне амплитуд $h_0 = (0.41\text{--}0.43)$ (см. рис. 4а), а однорукавные СД существует в более широком диапазоне $h_0 = (0.42\text{--}0.52)$. Возможность существования однорукавных СД при более высоких амплитудах поля, чем двурукавные, ранее была экспериментально продемонстрирована в [28]. На рисунке 4b показаны од-

норукавные СД, формирующиеся при фиксированной амплитуде поля $h_0 = 0.45$ при вариации частоты ω , при этом для данного значения амплитуды при частотах $\omega > 12.6 \cdot 10^{-4}$ СД не возникают. Следует отметить, что при увеличении амплитуды поля или уменьшении частоты форма СД и окружающей их лабиринтной доменной структуры становится более искаженной с большим числом отростков (рис. 4а, b). Общий амплитудный диапазон существования СД обоих типов, выраженный через статическое поле насыщения h_s , имеющее значение $h_s = 0.50$ для выбранных значений параметров модели a и k , составляет $h_0 = (0.82\text{--}1.04)h_s$, что качественно соответствует диапазону амплитуд формирования СД $H_0 = (0.87\text{--}0.95)H_s$, установленному экспериментально в высокоанизотропных пленках ферритов-гранатов [1, 2].

При определенных значениях параметров магнитного поля зарождение СД происходит почти во всей моделируемой области, таким образом образуются плотная упаковка спиральных доменов (рис. 5а), подобная исследованной экспериментально решеткам СД [30]. Плотные упаковки СД можно использовать для контролируемого зарождения СД при наложении пространственных ограничений на область существования доменной структуры. На рисунке 5b показана доменная структура, возникающая в результате одновременного воздействия постоянного неоднородного поля h_{inh} и однородного осциллирующего

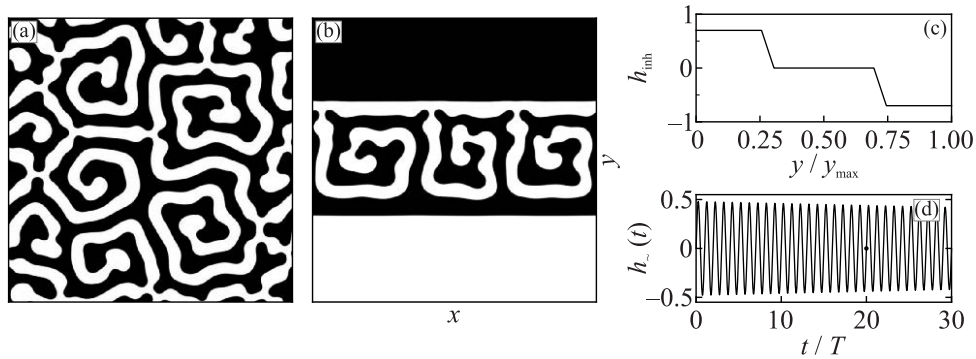


Рис. 5. (а) – Пример плотной упаковки спиральных доменов, частота поля $\omega = 1.05 \cdot 10^{-3}$, амплитуда поля $h_0 = 0.45$. (б) – Цепочка спиральных доменов в результате воздействия постоянного неоднородного поля h_{inh} и переменного поля с убывающей амплитудой $h_{\sim}(t)$ с частотой $\omega = 7.9 \cdot 10^{-4}$; (с) – зависимость неоднородного поля h_{inh} от y -координаты; (д) – временная зависимость переменного поля с убывающей амплитудой $h_{\sim}(t)$, точкой отмечен момент времени, соответствующий состоянию, показанному на рисунке (б). Размер области на рисунках (а), (б) 1024×1024 точек

поля $h_{\sim}(t)$ с линейно убывающей с течением времени амплитудой (рис. 5d). Неоднородное поле h_{inh} не зависит от x -координаты в плоскости, но зависит от y -координаты как показано на рис. 5с, а его величины в верхней и нижней части области на рис. 5b достаточно для насыщения. Таким образом, доменная структура может существовать лишь в узкой средней части моделируемой области, где в результате воздействия переменного поля $h_{\sim}(t)$ возникает цепочка СД, подобная наблюдавшимся экспериментально в [31] в пленках ферритов-гранатов под действием поля с линейным градиентом напряженности.

В [2, 32] в качестве возможного механизма формирования СД в переменном поле указывалось действие гиротропной силы $\mathbf{F}_g$ на конец движущегося полосового домена [33]:

$$\mathbf{F}_g = \frac{\mu_0 M_s}{\gamma} [\mathbf{G} \times \mathbf{V}], \quad (8)$$

$$\mathbf{G} = - \int \sin \theta (\nabla \theta) \times (\nabla \varphi) dV,$$

где $\mathbf{G}$ – гиротропный вектор, θ, φ – полярный и азимутальный углы ориентации вектора намагниченности, $\mathbf{V}$ – скорость движения некоторого распределения намагниченности. В рамках модели, используемой в настоящей работе, действия гиротропной силы не возникает вследствие того, что параметр порядка $\phi(\mathbf{r})$ является скалярной величиной (в рамках данной модели нет аналога азимутального угла φ в (8)). Формирование СД в данной модели связано с неустойчивостями формы доменов, вызываемых магнитостатическим взаимодействием. Для иллюстрации данных процессов было рассмотрено изменение формы СД в течение одного периода магнитного поля (рис. 6). В момент времени $t = 0.25T$ (рис. 6а),

что соответствует максимальному мгновенному значению поля $h(t)$ за период (см. рис. 6g) ширина домена с $\phi(\mathbf{r}) = -1$ (темный домен на рис. 6) близка к минимальной, при этом длина домена сокращается и конец домена движется в направлении, обозначенном стрелкой, и останавливается в положении, изображенном на рис. 6b. К моменту времени $t = 0.4T$ на конце домена появляется утолщение (рис. 6с), которое с течением времени резко увеличивается, формируя следующий виток спирали (рис. 6d–f). Подобные процессы имеют место на начальных этапах формирования СД из уединенного полосового домена.

Следует подчеркнуть отличия механизма образования спиральных доменов, рассматриваемого в настоящей статье, от описанных в литературе механизмов. Известны аналитические модели возникновения спиральных доменов [12], спиральных вихрей и их решеток в ферромагнетиках [34–37], спиральных спиновых текстур в геликоидальных магнетиках [38, 39], однако в большинстве перечисленных работ не учитывалось магнитостатическое взаимодействие, которое является необходимым для описанных выше неустойчивостей формы доменов. СД наблюдались в [9] в перфорированных тонких пленках NdCo, имеющих вид сотовых структур, однако их возникновение связывалось авторами [9] с существованием вихревой структуры для плоскостной компоненты намагниченности, тогда как в рамках используемой в настоящей статье модели плоскостная компонента намагниченности не учитывается.

4. Заключение. В рамках модели Гинзбурга–Ландау дано объяснение причины одного из видов самоорганизации магнитной доменной структуры – формирования спиральных магнитных доменов в пленке с перпендикулярной магнитной ани-

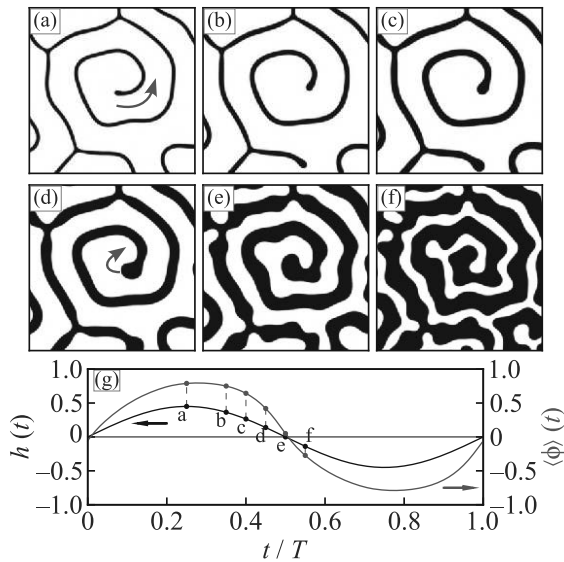


Рис. 6. (Цветной онлайн) Эволюция спирального домена в течение периода T магнитного поля $h(t)$. Параметры поля: $\omega = 7.8 \cdot 10^{-4}$, $h_0 = 0.45$, моменты времени t : (a) – $0.25T$; (b) – $0.35T$; (c) – $0.40T$; (d) – $0.45T$; (e) – $0.50T$; (f) – $0.55T$; (g) – временные зависимости магнитного поля $h(t)$ и усредненного по моделируемой области значения переменной $\phi(\mathbf{r})$. Размер области на рис. (a)–(f) 500×500 ячеек

зотропией в осциллирующем магнитном поле. Показано, что самоорганизация доменной структуры связана с магнитостатической неустойчивостью формы динамических доменов, а действие гиротропных сил не является необходимым для зарождения спиральных доменов. Качественно воспроизведены закономерности самоорганизации магнитной доменной структуры, наблюдавшиеся экспериментально в пленках ферритов-гранатов: существование двух видов динамических спиральных доменов (одно- и двурукавных), плотная упаковка спиральных доменов, формирование цепочек спиральных доменов при одновременном воздействии однородного осциллирующего и неоднородного постоянного поля. Диапазон амплитуд поля существования спиральных доменов качественно соответствует установленному экспериментально.

Финансирование работы. Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Программы развития Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина в соответствии с программой стратегического академического лидерства «Приоритет-2030».

Конфликт интересов. Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

1. Г. С. Кандаурова, А. Э. Свицерский, Письма в ЖЭТФ **47**, 410 (1988).
2. Г. С. Кандаурова, УФН **172**, 1165 (2002).
3. А. Лоскутов, А. Михайлов, *Введение в синергетику*, Наука, М. (1990).
4. H. Yu, J. Xiao, and H. Schultheiss, Phys. Rep. **905**, 1 (2021).
5. A. Fert, N. Reyren, and V. Cros, Nat. Rev. Mater. **2**, 1 (2017).
6. L. A. Pamyatnykh, B. N. Filippov, L. Y. Agafonov, and M. S. Lysov, Sci. Rep. **7**, 18084 (2017).
7. L. Pamyatnykh, M. Lysov, S. Pamyatnykh, and G. Shmatov, JMMM **542**, 168561 (2022).
8. P. Schoenherr, J. Müller, L. Köhler, A. Rosch, N. Kanazawa, Y. Tokura, M. Garst, and D. Meier, Nat. Phys. **14**, 465 (2018).
9. F. Valdes-Bango, M. Velez, L. M. Alvarez-Prado, and J. Martin, New J. Phys. **20**, 113007 (2018).
10. L. Zhao, H. Huang, X. Wang, T. Lei, G. Bo, S. Dong, J. Guo, X. Liu, D. Chen, L. Ji, R. Zhao, J. Zhang, X. Zhang, and Y. Jiang, Acta Mater. **265**, 119579 (2024).
11. J. Zhang, W.-K. Lee, R. Tu, D. Rhee, R. Zhao, X. Wang, X. Liu, X. Hu, X. Zhang, T. W. Odom, and M. Yan, Nano Lett. **21**, 5430 (2021).
12. А. Б. Борисов, Ю. И. Ялышев, ФММ **79**, 18 (1995).
13. В. Н. Мальцев, Г. С. Кандаурова, Л. Н. Картагулов, ФТТ **45**, 658 (2003).
14. В. Н. Мальцев, А. А. Нестеренко, ФММ **117**, 233 (2016).
15. К. В. Ламонова, Ю. А. Мамалуй, ФТВД **7**, 82 (1997).
16. E. A. Jagla, Phys. Rev. E **70**, 046204 (2004).
17. E. A. Jagla, Phys. Rev. B **72**, 094406 (2005).
18. K. Kudo, Phys. Rev. E **80**, 016209 (2009).
19. K. Kudo and K. Nakamura, Phys. Rev. E **76**, 036201 (2007).
20. A. Benassi and S. Zapperi, Phys. Rev. B **84**, 214441 (2011).
21. A. Benassi, M. A. Marioni, D. Passerone, and H. J. Hug, Sci. Rep. **4**, 4508 (2014).
22. N. B. Caballero, E. E. Ferrero, A. B. Kolton, J. Curiale, V. Jeudy, and S. Bustingorry, Phys. Rev. E **97**, 062122 (2018).
23. P. C. Guruciaga, N. Caballero, V. Jeudy, J. Curiale, and S. Bustingorry, J. Stat. Mech.: Theory Exp. **2021**, 033211 (2021).
24. M. Seul and D. Andelman, Science **267**, 476 (1995).
25. D. Andelman and R. E. Rosensweig, J. Phys. Chem. B **113**, 3785 (2009).
26. A. Benassi, Model. Simul. Mater. Sci. Eng. **22**, 025004 (2014).

27. S. M. Cox and P. C. Matthews, J. Comput. Phys. **176**, 430 (2002).
28. О. П. Щетников, Л. Ю. Агафонов, Д. С. Мехоношин, Л. А. Памятных, Изв. РАН. Сер. физ. **78**, 1194 (2014).
29. М. В. Логунов, М. В. Герасимов, ФТТ **44**, 1627 (2002).
30. Y. A. Mamalui and E. N. Soika, Physica Status Solidi (a) **184**, 437 (2001).
31. A. G. Pashko, R. Bareev, V. Osadchenko, N. Lobasheva, and G. Kandaurova, Solid State Phenomena **168**, 227 (2011).
32. В. Е. Иванов, Г. С. Кандаурова, ФММ **87**, 57 (1999).
33. A. P. Malozemoff and J. C. Slonczewski, *Magnetic domain walls in bubble materials: advances in materials and device research*, Academic Press, N.Y. (1979).
34. A. G. Shagalov, Phys. Lett. A **235**, 643 (1997).
35. A. G. Shagalov, Phys. Met. Metallogr. **84**, 471 (1997).
36. А. Б. Борисов, Письма в ЖЭТФ **73**, 279 (2001).
37. А. Б. Борисов, И. Г. Бострем, А. С. Овчинников, Письма в ЖЭТФ **80**, 112 (2004).
38. А. Б. Борисов, Ф. Н. Рыбаков, Письма в ЖЭТФ **96**, 572 (2012).
39. А. Б. Борисов, УФН **190**, 291 (2020).

Об определении твердотельных кластеров в кристаллизующейся системе Юкавы

Б. А. Клумов¹⁾

Объединенный институт высоких температур РАН, 125412 Москва, Россия

Поступила в редакцию 3 июля 2024 г.

После переработки 17 июля 2024 г.

Принята к публикации 21 июля 2024 г.

На примере системы Юкавы рассматривается кристаллизация систем с мягким взаимодействием. Детально рассмотрен маршрут (pathway) кристаллизации на плоскости вращательных инвариантов q_4 и q_6 . Впервые для исследования кристаллизации применены недавно предложенные инварианты bcc_1 и bcc_2 , вычисленные с использованием 12-ти ближайших соседей. Показано, что объединение метода вращательных инвариантов и метода многогранников Вороного позволяет достаточно просто идентифицировать все типы твердотельных кластеров, образующихся при затвердевании системы, включая кластеры ОЦК, трудно определяемые обычными методами.

DOI: 10.31857/S0370274X24080182, EDN: KCGXHY

Понимание того, как кристаллизуются жидкости или расплавы вещества при их охлаждении — одна из важнейших проблем физики конденсированного состояния (например, [1]). Особенно важно уметь определять образующиеся в таких системах кристаллические кластеры, которые являются зародышами роста новой, твердотельной фазы. Для этого нужно знать координаты каждой частицы в пространстве. В контексте коллоидной [2] и комплексной плазмы [3] — это уже практически решенная задача, но и в реальных веществах за последнее время достигнут существенный прогресс. Начиная с работы [4] доступны методы экспериментального определения положений отдельных атомов в аморфных веществах (металлических стеклах). В [4] число наблюдаемых кластеров из атомов исчислялось десятками, в настоящее время уже возможно определить координаты нескольких десятков тысяч атомов [5], т.е. твердые аморфные вещества уже сегодня можно изучать на самом детальном уровне — на уровне поведения отдельных атомов. Значительный прогресс наблюдается и в вычислительном эксперименте, значение которого в изучении свойств конденсированного вещества неуклонно растет.

Особый интерес представляют свойства систем с дальнедействующим взаимодействием между частицами. К ним относятся кулоновские системы, системы мягких сфер и системы Юкавы с малых параметром экранировки. Такие системы, как правило, кристаллизуются с образованием ОЦК решетки (или

bcc, body centered cubic); такие кластеры, будучи часто сильно искаженными, довольно сложно идентифицировать из-за наличия близко лежащей второй координационной сферы (например, [6]).

Целью настоящей работы является исследование свойств кристаллических кластеров, образующихся при охлаждении жидкостных систем с мягким взаимодействием между атомами и определение структурных особенностей таких систем в области перехода жидкость–кристалл. В качестве примера подобной системы используется модельная система Юкавы.

Для получения трехмерных конфигураций атомов используется метод классической молекулярной динамики, реализованный для канонического ансамбля (NVT) с термостатом Нозе–Хувера (Nose–Hoover) и периодическими граничными условиями [7]. Типичное число частиц в исследуемом ансамбле $N \sim 10^5$. Взаимодействие между частицами описывается потенциалом Дебая–Хюккеля (Юкавы) ($U(r) = (Q/r) \exp(-r/\lambda)$, где Q — заряд частицы, а λ — длина экранирования). Вычисления проводились для разных значений параметра экранировки $\kappa = 0.5 \div 5$. Основные черты кристаллизации при таких значениях κ те же самые; поэтому для представления результатов был выбран случай $\kappa = 1$. Здесь $\kappa \equiv D/\lambda$, а D — среднее межчастичное расстояние в системе. В термодинамическом пределе твердотельной фазе таких систем соответствует bcc решетка [8].

Основное внимание в статье уделяется поиску ОЦК-подобных (bcc-like) кластеров. Идентификация таких кластеров часто бывает затруднена вследствие

¹⁾e-mail: klumov@ihed.ras.ru

теплового искажения, когда вторая координационная оболочка объединяется с первой. Такое искажение бсс решетки требует специальных методов для ее идентификации [9]. Напомним, что вторая оболочка у бсс кристалла состоит из 6 атомов (в первой находится 8 атомов) и она находится на расстоянии $\sqrt{4/3}D \simeq 1.15D$ от первой.

Для описания ближнего ориентационного порядка и определения типа различных кристаллических кластеров используются метод вращательных инвариантов (ВИ) [10–13] и метод многогранников Вороного (МВ) [14]. ВИ широко используются для количественного описания ближнего и среднего ориентационных порядков в самых разных системах, начиная от простых модельных систем (Леннарда–Джонса, Юкавы, твердых сфер) [15–19] до коллоидной и комплексной плазмы [20–22], металлических стекол [23–25], гранулированных сред [26–28] и др. МВ часто используется при исследовании свойств ближнего порядка в металлических стеклах [29–32].

В рамках метода ВИ для каждой i -й частицы сначала определяется число $n_{nn}(i)$ ближайших соседей (NN). Вектора $\mathbf{r}_{ij}$, соединяющие i -частицу с ближайшими соседями ($j = 1, n_{nn}$), позволяют определить локальный ориентационный параметр $q_{lm}(i)$ для каждого атома или частицы согласно:

$$q_{lm}(i) = \frac{1}{N_b(i)} \sum_{j=1}^{N_b(i)} Y_{lm}(\theta_j, \phi_j), \quad (1)$$

где $Y_{lm}(\theta, \phi)$ – сферические гармоники, θ, ϕ – угловые координаты j -й частицы, определяемые вектором $\mathbf{r}_{ij}$. Для каждой частицы, используя $q_{lm}(i)$, можно вычислить вращательные инварианты второго $q_l(i)$ и третьего $w_l(i)$ рода:

$$q_l(i) = \left(\frac{4\pi}{(2l+1)} \sum_{m=-l}^{m=l} |q_{lm}(i)|^2 \right)^{1/2} \quad (2)$$

$$w_l(i) = \sum_{\substack{m_1, m_2, m_3 \\ m_1+m_2+m_3=0}} \begin{pmatrix} l & l & l \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} q_{lm_1}(i) q_{lm_2}(i) q_{lm_3}(i), \quad (3)$$

где $\begin{pmatrix} l & l & l \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix}$ – вигнеровские $3j$ -символы; в последнем уравнении суммирование производится по всем индексам $m_i = -l, \dots, l$, которые удовлетворяют условию: $(m_1 + m_2 + m_3) = 0$. Определенные таким образом вращательные инварианты и являются численной характеристикой ближнего ориентационного порядка. При таком определении каждый тип кристаллической решетки имеет свой уникальный набор ВИ q_l и w_l . Это дает возможность определить

наблюдаемую в эксперименте или численном моделировании упорядоченную структуру, сравнивая наблюдаемые значения q_l, w_l с величинами ВИ идеальных решеток. Если изучаются системы с плотной упаковкой, то удобно выбирать фиксированное для всех частиц $NN = 12$, при этом на распределениях атомов по различным инвариантам $P(q_i, w_i)$ легко увидеть кластеры fcc-like, hcp-like и икосаэдрическую фазу (ico-like). Важно отметить, что NN является параметром и меняется в зависимости от изучаемой системы. В качестве NN удобно использовать среднее число частиц в первой координационной сфере. В таблице 1 приведены ВИ для ряда совершенных кристаллических кластеров с разным числом ближайших соседей NN . Часто для количественного описания ближнего порядка используют величину q_6 . Для полностью неупорядоченной системы (газ частиц) среднее значение $q_6 \simeq 0.29$ (при $NN = 12$), а значение q_6 у твердотельных кластеров значительно выше. Максимальная величина $q_6 \simeq 0.66$ у икосаэдра, который является важным структурным элементом переохлажденных жидкостей и стекол (например, [29]). Важное свойство инварианта q_6 заключается в том, что любое искажение решетки приводит к его уменьшению.

В [9] было показано, что у идеальной бсс решетки для $NN = 12$ существует только два набора инвариантов (в которые вырождаются 15 возможных комбинаций положений 6-ти атомов второй координационной сферы). Они указаны в табл. 1 как бсс₁ и бсс₂. Инварианты бсс₁ присутствует только в 3 из 15 комбинаций – им соответствуют конфигурации атомов из 12 частиц, в которой отсутствуют две частицы из второй оболочки, расположенные друг напротив друга. Вращательные инварианты с бсс₂ – присутствует же в 12 комбинациях. Таким образом, вычисляя ВИ с фиксированным $NN = 12$, определяют не только все атомы с плотной упаковкой (fcc-like, hcp-like), ico-like, но и бсс-like частицы. Это является сильным упрощением поиска твердотельных кластеров по сравнению с другими методами. Добавим, что используя $NN = 8$ очень трудно различить бсс-like и fcc-like кластеры, а с $NN = 14$ даже слабые искажения бсс решетки приводят к сильному разбросу значений ВИ, что затрудняет поиск бсс-like частиц.

При моделировании сначала была подготовлена равновесная жидкость Юкавы с плотностью $\rho^* = 1$ и температурой $T^* = 3$ (в редуцированных единицах LJ), затем система охлаждалась до $T^* = 1.5$ с темпом 3×10^{-4} (вариант Q_1) и 1.5×10^{-4} (вариант Q_2), так что $Q_1/Q_2 = 2$. Это потребовало примерно $\sim 10^7$ временных шагов δt^* ($\delta t^* = 10^{-3}$) на каждый рас-

Таблица 1. Вращательные инварианты q_l и w_l ($l = 4, 6$) ряда идеальных кристаллических структур, вычисленные для фиксированного числа ближайших соседей (NN, Nearest Neighbors), которые указаны для каждого типа симметрии. Представлены значения q_4, q_6, w_4, w_6 для следующих решеток: гексагональная плотная упаковка (ГПУ, hcp), гранецентрированная кубическая (ГЦК, fcc), икосаздрическая (ico), объемноцентрированная кубическая (ОЦК, bcc), простая кубическая (ПК, sc) и алмазоподобная (dia)

Тип кристаллической решетки	q_4	q_6	w_4	w_6
ГПУ (hcp) (NN = 12)	0.097	0.485	0.134	-0.012
ГЦК (fcc) (NN = 12)	0.19	0.575	-0.159	-0.013
Икосаздрическая (ico) (NN = 12)	1.4×10^{-4}	0.663	-0.159	-0.169
ОЦК (bcc)(NN=8)	0.5	0.628	-0.159	0.013
ОЦК (bcc)(NN=14)	0.036	0.51	0.159	0.013
ОЦК (bcc ₁)(NN=12)	0.137	0.559	-0.138	0.0043
ОЦК (bcc ₂)(NN=12)	0.1	0.542	-0.089	0.01
ПК (sc) (NN = 6)	0.76	0.35	0.159	0.013
Алмазная (dia) (NN = 4)	0.51	0.628	-0.159	0.013

чет. При температуре $T_c^* \simeq 1.7$ в обоих случаях наблюдался переход кристалл–жидкость со значением параметра неидеальности $\Gamma \equiv E_p/E_k \simeq 650$, где E_p и E_k – потенциальная и кинетическая энергии системы. Напомним, что фазовое состояние системы Юкавы полностью определяется двумя параметрами κ и Γ . Для полученных конфигураций атомов были вычислены различные структурные индикаторы, такие как парная корреляционная функция и ее производные, вращательные инварианты, многогранники Вороного, которые будут обсуждаться ниже.

На рисунке 1 показан ряд характеристик кристаллизующейся системы Юкавы. Показана температурная зависимость потенциальной энергии системы U_p для двух темпов охлаждения Q_1 (красная кривая) и Q_2 (зеленая кривая) ($Q_1/Q_2 = 2$). Хорошо видно резкое падение U_p в узком диапазоне температур, что соответствует переходу жидкость–кристалл. Видно, что этот переход зависит от темпа охлаждения. В случае более быстрого охлаждения (Q_1) область перехода значительно шире. Вставки на рис. 1 показывают поведение при разных температурах парной корреляционной функции (ПКФ) $g(r)$ при кристаллизации (вставка (а)) и ассоциированных с ней структурных индикаторов $g_{\max}$ и $g_{\min}$ (вставка (б)). Вместе с функцией $g(r)$ на вставке (а) также показана соответствующая кумулятивная ПКФ $N(< r)$, определяемая из:

$$N(< r) \equiv \int_0^r 4\pi r^2 g(r) dr. \quad (4)$$

Функция $N(< r)$ определяет среднее число частиц в сфере радиусом r . Цвет кривых на вставке (а) определяется температурой и меняется от красного к синему при ее уменьшении. Хорошо видно, что в твердотельной фазе среднее координационное число (т.е.

значение $N(< r)$ при первом ненулевом минимуме $g(r)$) $CN \simeq 14$, что говорит в пользу образования bcc-like кластеров в системе. Об этом же говорит и вид функции $g(r)$ в этой фазе: ее первый пик сильно асимметричен, что объясняется объединением двух первых координационных сфер в bcc-like кластерах. На вставке (б) показано, как в области перехода ведут себя простые структурные индикаторы: первый пик ПКФ $g_{\max}$ (сплошные линии) и первый ненулевой минимум ПКФ $g_{\min}$ (пунктирные линии) для двух темпов охлаждения Q_1 (красные кривые) и Q_2 (зеленые кривые). Оба индикатора резко меняются в области фазового перехода, что делает их простыми и удобными параметрами, характеризующими процесс кристаллизации. Ранее они применялись для описания плавления [6].

Для определения же различных типов кристаллитов необходимо определить ближний ориентационный порядок у каждого атома. Такие данные приведены на рис. 2, где показана плотность распределения вращательных инвариантов частиц системы Юкавы на плоскости инвариантов q_4 – q_6 на разных стадиях кристаллизации. Подобное представление успешно использовалось для описания плазменных кристаллов, наблюдаемых на борту МКС [33] и для идентификации кластеров в стекольной фазе [4, 5].

Панели (а), (б), (с), (д) рис. 2 характеризуют жидкость вблизи перехода (а), начальную стадию кристаллизации (б), образование крупных bcc-like кластеров (с) и практически полную кристаллизацию системы (д). Такое описание демонстрирует маршрут (pathway) от жидкости к кристаллу и то, как в такой системе и из каких частиц появляются кристаллиты bcc. Все инварианты вычислялись с фиксированным числом ближайших соседей (NN = 12). Для

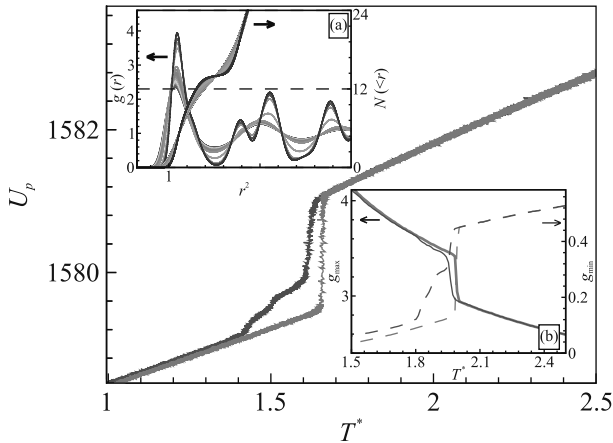


Рис. 1. (Цветной онлайн) Кристаллизация системы Юкавы. Показана потенциальная энергия системы U_p в зависимости от приведенной температуры T^* для двух темпов охлаждения Q_1 (красная кривая) и Q_2 (зеленая кривая), причем $Q_1/Q_2 = 2$. Хорошо видно резкое падение U_p в узком диапазоне температур, что соответствует переходу жидкость–кристалл. Видно, что этот переход зависит от темпа охлаждения. На вставке (а) показаны парные корреляционные функции (ПКФ) $g(r)$ и кумулятивные ПКФ $N(<r)$ (функция $N(<r) \equiv \int_0^r 4\pi r'^2 g(r') dr'$ и определяет среднее число частиц в сфере радиусом r). Цвет кривых зависит от температуры и меняется от красного к синему при ее уменьшении. Видно, что в твердотельной фазе среднее координационное число (т.е. значение $N(<r)$ при первом ненулевом минимуме функции $g(r)$) $CN \simeq 14$, что говорит в пользу образования bcc-like кластеров в системе. Об этом же говорит и вид функции $g(r)$ в этой фазе: ее первый пик сильно асимметричен, что отражает объединение двух первых координационных сфер. На вставке (b) показана температурная зависимость структурных индикаторов, ассоциированных с функцией $g(r)$. Представлены параметры: первый пик ПКФ $g_{\max}$ (сплошные линии) и первый ненулевой минимум ПКФ $g_{\min}$ (пунктирные линии) для двух темпов охлаждения Q_1 (красные кривые) и Q_2 (зеленые кривые) в зависимости от T^* . Хорошо видна область фазового перехода для обоих случаев. Параметр экранировки $\kappa = 1$. Число частиц в системе $N \simeq 10^5$

сравнения на каждом графике приведены соответствующие инварианты идеальных кристаллических кластеров (ico/fcc/hcp/bcc) (см. табл. 1.).

На стадии образования крупных кластеров (с) и (d) (рис. 2) видно формирование максимумов плотности указанного распределения вблизи значений инвариантов bcc₁ и bcc₂ при практически полном отсутствии частиц с fcc типом симметрии. На панели (d) на вставке (рис. 2) для сравнения показано характерное распределение инвариантов для кристаллизующейся системы LJ (как пример системы с жестким

взаимодействием между атомами и которая кристаллизуется в fcc фазу). Видно, что в системе LJ доминируют fcc-like и hcp-like кластеры при полном отсутствии bcc-like фазы.

Соответствующее пространственное распределение bcc-like частиц показано под каждым распределением частиц на плоскости ВИ. Видно, что ВИ дают прекрасную возможность идентифицировать каждый bcc-like атом, находящийся в системе. Нижняя панель демонстрирует одномерные распределения $P(q_4)$ и $P(q_6)$ для рассмотренных конфигураций. Такие распределения удобны для качественного анализа ближнего ориентационного порядка и определения возможных типов симметрии у образующихся кристаллитов. Видно также заметное количество hcp-like частиц в системе на всех рассмотренных стадиях, однако можно показать, что в отличие от bcc-like кластеров, которые растут в размере в процессе кристаллизации, hcp-like кластеры практически не объединяются друг с другом и остаются на стадии почти полной кристаллизации точечными дефектами.

Для определения bcc-like и ico-like частиц дополнительно к вращательным инвариантам крайне полезно использовать также и метод многогранников Вороного [34]. Напомним, что для идентификации fcc-like и hcp-like частиц метод МВ непригоден (например, [6]) из-за неустойчивости разбиения Вороного для таких кристаллитов по отношению к слабым смещениям атомов. В МВ топология кластеров характеризуется индексами Вороного $\langle n_3, n_4, n_5, n_6 \rangle$, где n_i равно числу граней в многограннике Вороного с числом сторон 3, 4, 5 и 6 соответственно. Идеальные кластеры bcc и ico характеризуются индексами $\langle 0, 6, 0, 8 \rangle$ (для bcc) и $\langle 0, 0, 12, 0 \rangle$ (для ико-саэдра). На рисунке 3. представлена концентрация таких кластеров при кристаллизации системы Юкавы. Дополнительно показано поведение доминирующего в жидкой фазе кластера с топологией $\langle 0, 4, 4, 6 \rangle$. Видно, что кристаллизация системы сопровождается резким ростом концентрации bcc-like кластеров и резким падением доли ico-like частиц; ее можно использовать как один из индикаторов кристаллизации в системе. Также при кристаллизации наблюдается рост концентрации кластеров $\langle 0, 4, 4, 6 \rangle$, которые, вероятно, связаны с образованием bcc фазы, но в отличие от bcc-like кластеров не объединяются в крупные агломераты, а остаются в области перехода точечными кластерами. Среди кластеров $\langle 0, 6, 0, 8 \rangle$ довольно значительна доля сильно искаженных кластеров, которые на плоскости ВИ находятся вдали от идеальных кристаллитов. Это означает, что объ-

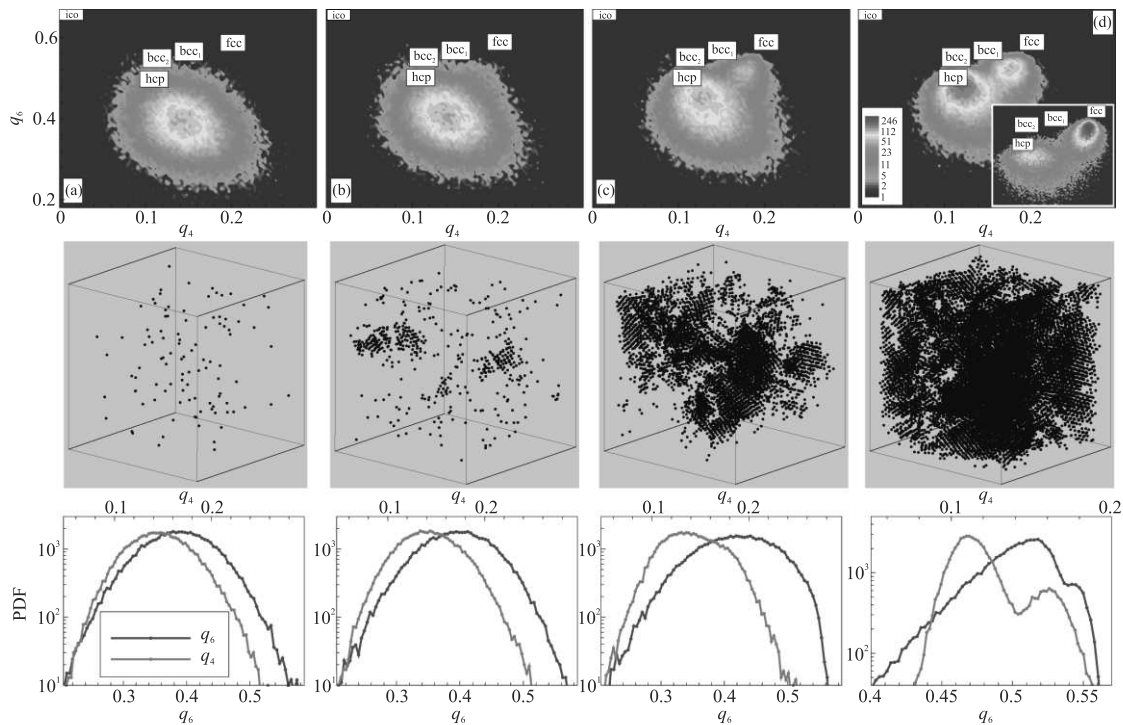


Рис. 2. (Цветной онлайн) Кристаллизация системы Юкавы. Верхняя панель показывает плотность распределения вращательных инвариантов частиц на плоскости q_4 – q_6 при разных температурах T^* , демонстрируя маршрут (pathway) кристаллизации и то, как в такой системе появляются кристаллические кластеры. Для сравнения показаны инварианты идеальных решеток (см. табл. 1). Инварианты вычислялись с фиксированным числом ближайших соседей ($NN = 12$). Панели (a), (b), (c), (d) характеризуют жидкость вблизи перехода (a), начальную стадию кристаллизации (b), образование крупных bcc-like кластеров (c) и практически полную кристаллизацию системы (d). На панели (d) на вставке для сравнения показано характерное распределение инвариантов для кристаллизующейся системы LJ, где доминируют fcc-like и hcp-like кластеры при полном отсутствии bcc-like фазы. Под указанными распределениями представлены соответствующие пространственные распределения bcc-like частиц. Нижняя панель демонстрирует одномерные распределения $P(q_4)$ и $P(q_6)$ для данных конфигураций. Видно заметное количество hcp-like кластеров в системе, а также отсутствие fcc-like кластеров на всех рассмотренных стадиях кристаллизации. В жидкой фазе присутствует небольшая доля икосаэдрической фазы, которая исчезает при кристаллизации

единение метода инвариантов и Вороного наиболее продуктивный путь поиска кристаллических кластеров в системах с мягким взаимодействием, которые кристаллизуются с образованием ОЦК фазы. МВ определяет ico-like и bcc-like кластеры, а использование метода инвариантов оставляет из них только слабо искаженные кристаллиты и дополнительно определяет все твердотельные кластеры с плотной упаковкой.

В настоящей работе на примере кристаллизующейся системы Юкавы с малым параметром экранировки определен маршрут частиц (pathway) при переходе жидкость–кристалл на плоскости вращательных инвариантов q_4 – q_6 и показано, как можно относительно просто определять образующиеся в такой системе твердотельные кластеры. Впервые показано, что наиболее эффективно определять bcc-like атомы с помощью вращательных инвариантов bcc_1

и bcc_2 . Помимо этого ВИ, вычисляемые с фиксированным числом ближайших соседей ($NN = 12$) позволяет дополнительно идентифицировать наиболее распространенные типы кристаллических кластеров, которые встречаются в плотных системах с мягким и жестким взаимодействием (такие как, например, fcc-like, hcp-like, bcc-like, ico-like атомы и др). При определении bcc-like частиц объединение метода ВИ с методом Вороного, позволяет удалять из рассмотрения сильно искаженные bcc-like кластеры $\langle 0, 6, 0, 8 \rangle$ и тем самым аккуратно вычислять кристаллиты с указанным типом решетки.

Финансирование работы. Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (государственное задание # 075-00270-24-00). Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.

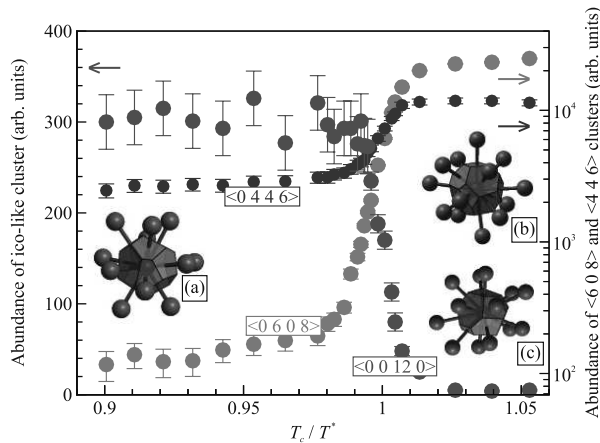


Рис. 3. (Цветной онлайн) Кристаллизация системы Юкавы. Концентрация многогранников Вороного с индексами $\langle 0, 6, 0, 8 \rangle$, $\langle 0, 4, 4, 6 \rangle$ и $\langle 0, 0, 12, 0 \rangle$ в зависимости от безразмерной температуры T_c/T^* , где T_c – температура кристаллизации системы. Резкий рост концентрации bcc-like кластеров (с индексами Вороного $\langle 0, 6, 0, 8 \rangle$) при кристаллизации системы сопровождается резким падением доли ico-like кластеров (с индексами Вороного $\langle 0, 0, 12, 5 \rangle$). Также при кристаллизации наблюдается рост концентрации кластеров $\langle 0, 4, 4, 6 \rangle$, которые доминируют в жидкой фазе. Типичный вид данных кластеров представлен на вставках: ico-like (a), bcc-like (b) и кластер $\langle 0, 4, 4, 6 \rangle$ (c)

Конфликт интересов. Автор данной работы заявляет, что у него нет конфликта интересов.

1. G.E. Abrosimova, D.V. Matveev, and A.S. Aronin, Phys. Usp. **65**, 227 (2022).
2. U. Gasser, E.R. Weeks, A. Schofield, P.N. Pusey, and D.A. Weitz, Science **292**, 5515, (2001).
3. V.E. Fortov and G.E. Morfill, *Complex and dusty plasmas: From Laboratory to Space*, CRC Press (2010).
4. A. Hirata, L. J. Kang, T. Fujita, B. Klumov, K. Matsue, M. Kotani, A. R. Yavari, and M. W. Chen, Science **341**, 376 (2013).
5. Y. Yang, J. Zhou, F. Zhu et al. (Collaboration), Nature **592**, 1 (2021).
6. B. A. Klumov, Phys.-Uspekhi **66**, 288 (2023).
7. S. Plimpton and J. Comput. Phys. **117**(1), 1 (1995).
8. S. Hamaguchi, R. T. Farouki, and D. H. E. Dubin, J. Chem. Phys. **105**, 7641 (1996).
9. B. A. Klumov, JETP Lett. **114**, 406 (2021).

10. P. J. Steinhardt, D. Nelson, and M. Ronchetti, Phys. Rev. Lett. **47**, 1297 (1981).
11. P. J. Steinhardt, D. R. Nelson, and M. Ronchetti, Phys. Rev. B **28**, 784 (1983).
12. A. C. Mitus and A. Z. Patashinskii, Phys. Lett. A **87**, 179 (1982).
13. A. C. Mitus and A. Z. Patashinskii, Phys. Lett. A **88**, 31 (1983).
14. G. I. Voronoi, Reine Angew. Math. **134**, 198 (1908).
15. P. R. ten Wolde, R. J. Ruiz-Montero, and D. Frenkel, J. Chem. Phys. **104**, 9932 (1996).
16. J. R. Errington, P. G. Debenedetti, and S. Torquato, J. Chem. Phys. **118**, 2256 (2003).
17. S. Torquato, T. M. Truskett, and P. G. Debenedetti, Phys. Rev. Lett. **84**, 2064 (2000).
18. Y. Jin and H. A. Makse, Physica A **98**, 5362 (2010).
19. B. A. Klumov, Y. Jin, and H. A. Makse, J. Phys. Chem. B **118**, 10761 (2014).
20. A. Blaaderen and P. Wiltzius, Science **270**, 1177 (1995).
21. J. Hernandez-Guzman and E. R. Weeks, PNAS **106**, 15198 (2009).
22. B. A. Klumov, Phys.-Uspekhi **53**, 1053 (2010)].
23. R. Xu, C. C. Chen, L. Wu et al. (Collaboration), Nat. Mater. **14**, 1099 (2015).
24. Y. Yang, C. C. Chen, M. C. Scott et al. (Collaboration), Nature **542**, 75 (2017).
25. H. W. Sheng, W. K. Luo, F. M. Alamgir, J. M. Bai, and E. Ma, Nature **439**, 419 (2006).
26. A. Baule, F. Morone, H. J. Herrmann, and H. A. Makse, Rev. Mod. Phys. **90**(1), 015006 (2018).
27. M. Hanifpour, N. Francois, S. M. V. Allaei, T. Senden, and M. Saadatfar, Phys. Rev. Lett. **113**, 148001 (2014).
28. Yu. D. Fomin, V. N. Ryzhov, B. A. Klumov, and E. N. Tsiok, J. Chem. Phys. **141**, 034508 (2014).
29. Y. Q. Cheng, E. Ma, and H. W. Sheng, Phys. Rev. Lett. **102**, 245501 (2009).
30. Y. Q. Cheng and E. Ma, Prog. Mater. Sci. **56**(4), 379 (2011).
31. T. C. Hufnagel, C. A. Schuh, and M. L. Falk, Acta Mater. **109**, 375 (2016).
32. J. Ding, Y. Q. Cheng, H. Sheng, M. Asta, R. O. Ritchie, and E. Ma, Nat. Commun. **7**, 13733 (2016).
33. S. A. Khrapak, B. A. Klumov, P. Huber, V. I. Molotkov, A. M. Lipaev, V. N. Naumkin, H. M. Thomas, A. V. Ivlev, G. E. Morfill, O. F. Petrov, V. E. Fortov, Yu. Malentschenko, and S. Volkov, Phys. Rev. Lett. **106**, 205001 (2011).
34. S. P. Pan, S. D. Feng, J. W. Qiao, W. M. Wang, and J. Y. Qin, Sci. Rep. **5**, 16956 (2015).

Моделирование процесса формирования нанопроводов Ir на поверхности Ge(001)

А. Г. Сыромятников, А. М. Салецкий, А. Л. Клавсюк¹⁾

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, 119991 Москва, Россия

Поступила в редакцию 27 июня 2024 г.

После переработки 22 июля 2024 г.

Принята к публикации 22 июля 2024 г.

Впервые формирование нанопроводов иридия на поверхности Ge(001) было исследовано с использованием теории функционала плотности и кинетического метода Монте-Карло. Выявлено, что адатомы иридия погружаются в поверхностный слой, в котором и происходит их диффузия. Были выявлены основные диффузионные события, определяющие формирование атомных проводов и их форму. Обнаружена анизотропия диффузии атома иридия в поверхностном слое Ge(001). Выявлено, что отталкивание между атомом иридия и димером иридия приводит к формированию нанопроводов, состоящих из димеров, расположенных через один атомный ряд. Полученные результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными.

DOI: 10.31857/S0370274X24080192, EDN: AJJZVF

Развитие технологий создания металлических атомных проводов и изучение их свойств в последнее время стало одним из приоритетных направлений фундаментальных и прикладных исследований [1–3]. Привлекательность атомных проводов связана с их свойствами, к которым можно отнести: квантовую проводимость [1], “краевые” электронные состояния [4], волны спиновой и электронной плотности [5], гигантский эффект Рашбы [6]. Поэтому изучение условий формирования, упорядочения и стабильности атомных проводов является сегодня одной из актуальных задач.

Существует множество способов получения атомных проводов [2, 7–10]. Однако для промышленного производства электронных устройств наиболее подходящим способом создания металлических атомных проводов на различных поверхностях является их эпитаксиальный рост. Ранее было продемонстрировано, что таким образом можно получить упорядоченные и однородные по размерам атомные провода с высокой плотностью [2, 8–15]. Существует два эффективных способа формирования атомных проводов: использование ступенчатых металлических поверхностей [2] и поверхностей полупроводников, обладающих низкими индексами Миллера [2, 8–10]. Первым способом атомные провода формируются при низких концентрациях и в узком интервале температур, а вторым — формирование проводов возможно и при больших концентрациях, и в широком

интервале температур [2]. Поэтому предпочтительным является второй способ. Например, ранее было показано, что такие металлы, как Na [11], Au [12, 13], Pt [14, 15] хорошо формируют атомные провода на поверхности Ge(001).

Среди множества теоретических подходов исследования механизма роста атомных проводов можно выделить компьютерное моделирование, которое в последнее время стало одним из важных направлений современной физики [1, 2]. Для моделирования формирования проводов обычно используют следующий протокол: сначала рассчитывают базу данных энергетических барьеров для всех событий, входящих в модель, далее с использованием кинетического метода Монте-Карло моделируют процесс самоорганизации атомных проводов. Подобным образом наиболее широко проводились исследования процессов формирования атомных проводов на металлических ступенчатых поверхностях [2]. Примеров, в которых бы применялся кинетический метод Монте-Карло для исследования процессов самоорганизации атомных проводов на поверхностях полупроводников с низкими индексами Миллера, нами в литературе найдено не было. В большинстве работ в основном исследуются структурные и электронные свойства атомных проводов на поверхности полупроводников в рамках теории функционала плотности [2, 3].

Главной целью данной работы является исследование процесса формирования нанопроводов на поверхности полупроводников. В качестве исследуемой системы были выбраны нанопровода иридия на по-

¹⁾e-mail: klavsyuk@physics.msu.ru

верхности Ge(100), формирование которых было ранее показано экспериментально [9, 10].

Прежде чем перейти к описанию методов и параметров моделирования, которые были использованы, необходимо описать, при каких условиях в эксперименте формируются нанопровода иридия на поверхности Ge(100). В эксперименте [10, 16] на поверхность германия, которая состояла из нескольких широких террас, напылялось при комнатной температуре 0.1–0.3 монослоя иридия. Далее образец отжигался при температуре 500–650 К. Длина нанопроводов и их свойства определялась уже при температуре 77 К.

Стоит отметить, что кристалл германия имеет алмазоподобную решетку, а его поверхность (001) имеет тенденцию к реконструкции [17]. Это приводит к формированию на ней параллельных рядов димеров из атомов германия в направлении, обозначенном на рис. 1 синими линиями. Под поверхностью

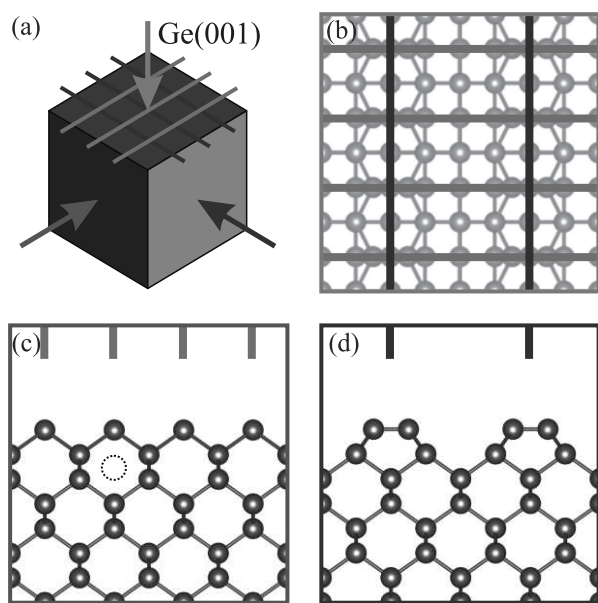


Рис. 1. (Цветной онлайн) Поверхностный слой кристалла германия, стереометрический вид (а) и виды сверху (б), сбоку (с) и спереди (д). Цвет стрелки совпадает с цветом рамки для выбранного направления. Пунктирным кругом на (с) отмечено возможное место для движения погруженного атома

(001) есть два взаимно перпендикулярных направления, вдоль которых в приповерхностных слоях есть место для движения погруженных атомов. Эти направления отмечены на рис. 1 оранжевыми и синими линиями. Слой, в котором возможно движение погруженных атомов отмечен на рис. 1с пунктирным кругом.

Для исследования формирования нанопроводов и их эволюции был использован кинетический метод Монте-Карло. Его основные положения звучат так: одновременно может происходить только одно событие, а частоты событий определяются энергетическими барьерами. Энергетические барьеры для Ir/Ge(100) были рассчитаны в рамках теории функционала электронной плотности с помощью программного пакета Vienna Ab initio Simulating Package (VASP) [18–22]. Использовались обобщенное градиентное приближение (GGA) и обменно-корреляционный функционал PBE [23]. Расчетная суперячейка содержала 161 атом. При вычислении полной энергии системы проводилось интегрирование в импульсном пространстве по сетке k -точек $3 \times 3 \times 1$, сгенерированной по схеме [24]. Положения атомов оптимизировались с помощью реализованной в VASP молекулярной динамики. Силы, действующие на атомы, вычислялись в скалярно-релятивистском приближении. Оптимизация проводилась до тех пор, пока силы не становились меньше 0.01 эВ/Å. Для нахождения энергетических барьеров был применен метод упругой ленты. Аналогичная методика для вычислений нами была использована и в других работах [16–27]. Параметры численного эксперимента, такие как поток напыляемых атомов, доза, температура, были взяты из экспериментальных работ [10, 16]. Поток напыляемых атомов иридия был выбран равным 0.2 атома в секунду. Напыление велось при комнатной температуре до заранее определенной дозы атомов иридия, после чего включался отжиг при температуре 500 К.

После того, как энергетические барьеры были найдены, частоты атомных процессов были определены из уравнения Аррениуса, а предэкспоненциальный множитель был положен равным 10^{12} Гц [28, 29]. Размеры поверхности образца были выбраны 20 × 20 нм. Наиболее значимые события в нашей модели показаны на рис. 2. К ним относятся: 1 – движение адатома Ir по чистой поверхности, 2–6 – движение в одном ряду с нанопроводом Ir одиночной ширины, 7–9 – движение в соседнем ряду с таким нанопроводом, 10–14 – движение в одном ряду с нанопроводом Ir двойной ширины, 15–17 – движение в соседнем ряду с таким нанопроводом, 18 – прыжок в направлении медленной диффузии. Величины энергетических барьеров для этих событий приведены в табл. 1.

В целях ускорения работы алгоритма частоты низкобарьерных событий повышались со временем, что позволяло чаще происходить событиям с высоким энергетическим барьером [30, 31].

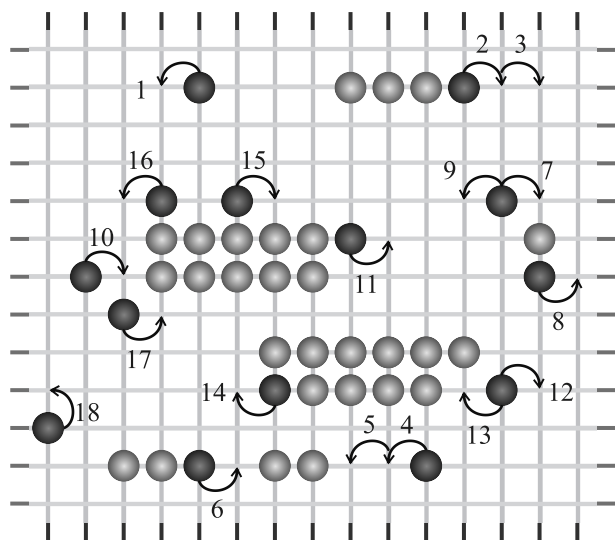


Рис. 2. (Цветной онлайн) Различные события, возможные в предложенной модели. Величины диффузионных барьеров для пробного атома (темные круги) в имеющемся окружении (светлые круги) даны в табл. 1

Таблица 1. Энергетические барьеры, показанные на рис. 2 для Ir/Ge(100). Номер барьера совпадает с нумерацией на рисунке. Значения даны в эВ

ΔE_1	0.68	ΔE_{11}	1.53
ΔE_2	0.92	ΔE_{12}	1.29
ΔE_3	0.68	ΔE_{13}	0.30
ΔE_4	0.68	ΔE_{14}	2.02
ΔE_5	0.44	ΔE_{15}	0.48
ΔE_6	0.70	ΔE_{16}	0.48
ΔE_7	0.54	ΔE_{17}	2.68
ΔE_8	1.17	ΔE_{18}	1.45
ΔE_9	1.29		
ΔE_{10}	0.44		

Обсудим сначала взаимодействие атомов иридия на поверхности Ge(100). Для этого нами в рамках теории функционала плотности были рассчитаны энергии разных конфигураций с одним, двумя и более атомами иридия на поверхности Ge(100). Было установлено, что при расположении атома на поверхности он сразу же погружается в поверхностный слой, как это показано на рис. 3. Погружение атома иридия происходит вследствие взаимодействия с поверхностью, т.е. без преодоления энергетического барьера. Для одиночного атома наиболее энергетически выгодно находиться под поверхностным димером. Стоит отметить, что нахождение атома иридия на поверхности между димерами германия энергетически невыгодно. Если атом иридия преодолеет барьер, равный 0.54 эВ, то из этого положения он погрузится под поверхностный димер германия.

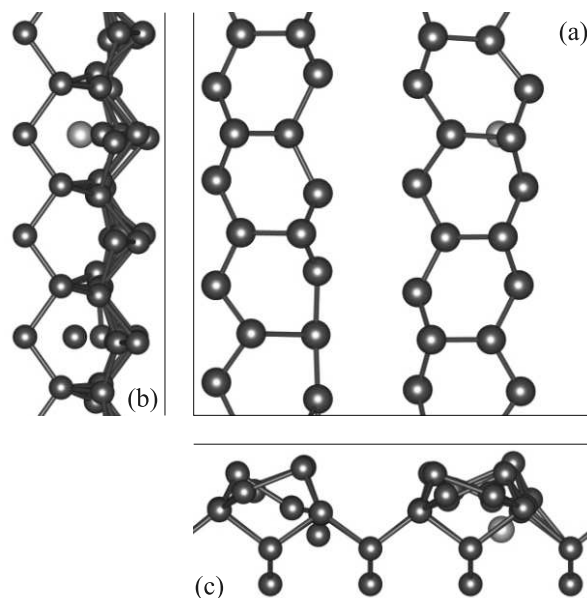


Рис. 3. (Цветной онлайн) Энергетически выгодное положение атома иридия в поверхностном слое германия, вид сверху (а), сбоку (b) и спереди (с)

Для обратного перехода энергетический барьер равен 2.02 эВ. Оказавшись в поверхностном слое, атомы иридия могут двигаться либо внутри пор вдоль ориентации поверхностных димеров (см. рис. 1с), либо перпендикулярно ориентации поверхностных димеров (см. рис. 1d). Для прыжка вдоль поверхностных димеров атом должен преодолеть энергетический барьер, равный 0.68 эВ, а в перпендикулярном направлении энергетический барьер, равный 1.45 эВ. Таким образом, атомы иридия в поверхностном слое германия преимущественно будут двигаться вдоль одного направления, которое отмечено оранжевыми линиями на рис. 1а и b.

Сравнение энергий конфигураций с двумя атомами иридия в поверхностном слое указывает на то, что конфигурация с димером иридия обладает наименьшей энергией. Димер иридия ориентирован вдоль направления, указанного синей линией на рис. 1а и b. Димеры иридия в поверхностном слое легко формируются, поскольку находящемуся рядом атому иридия для формирования димера необходимо преодолеть энергетический барьер равный 0.54 эВ (событие 7 на рис. 2). В дальнейшем димеры иридия являются центрами роста. Их распад маловероятен при комнатной температуре. Однако при температурах отжига 500–650 К он возможен, поскольку для распада димера одному из атомов необходимо сначала преодолеть энергетический барьер равный 1.17 эВ (событие 8 на рис. 2) и далее 1.29 эВ (событие

9 на рис. 2). Анализ конфигураций с тремя атомами иридия показал, что энергетически выгоднее атому иридия присоединяться к сформированному димеру (или нанопроводу) со стороны поверхностных димеров через атомный ряд. Для этого случая энергетический барьер для присоединения атома иридия равен 0.44 эВ (событие 10 на рис. 2) и энергетический барьер для отсоединения атома иридия от нанопровода равен 1.53 эВ (событие 11 на рис. 2). Присоединение атома иридия к димеру или нанопроводу с другого направления (событие 17 на рис. 2) маловероятно, поскольку необходимо преодолеть большой энергетический барьер (2.68 эВ). Таким образом, атом и димер иридия отталкиваются друг от друга.

Из анализа диффузионных событий и взаимодействия между атомами иридия можно сделать два вывода. Во-первых, для атома иридия в поверхностном слое Ge(001) существует направление медленной и быстрой диффузии, которые отмечены синей и оранжевой линиями соответственно на рис. 1 и 2. Во-вторых, атом и димер иридия, расположенные на расстоянии ближайших соседей, отталкиваются.

Принимая во внимание эти два факта, можно предположить, что при низкой концентрации будет происходить формирование нанопроводов шириной в два атома через один атомный ряд. Структурным элементом нанопроводов или компактных структур будут являться димеры, ориентация которых будет такой же, как и у поверхностных димеров германия. Кроме того, структурные элементы из-за отталкивания между собой будут располагаться на расстоянии 0.8 нм друг от друга. Результаты моделирования, показанные на рис. 4, подтверждают вышесказанное предположение. На начальной стадии после напыления формируются малые компактные структуры (см. рис. 4а). Распределение длин структур на начальной стадии показано линией на рис. 5. Оно имеет максимальное значение для димера иридия, и с ростом длины одномерной структуры функция распределения убывает. Стоит отметить, что такие параметры, как количество центров роста, ширина террас, количество напыляемых атомов, не влияют на вид функции распределения по длинам на этом этапе.

В большинстве случаев нанопровода на поверхности полупроводников получаются при отжиге при температуре значительно выше комнатной. Далее образцы охлаждают до низких температур, т.е. систему “замораживают”, чтобы сделать изображения сканирующим туннельным микроскопом. Рассмотрим более подробно процесс перехода из одного состояния в другое при отжиге. При комнатной температуре

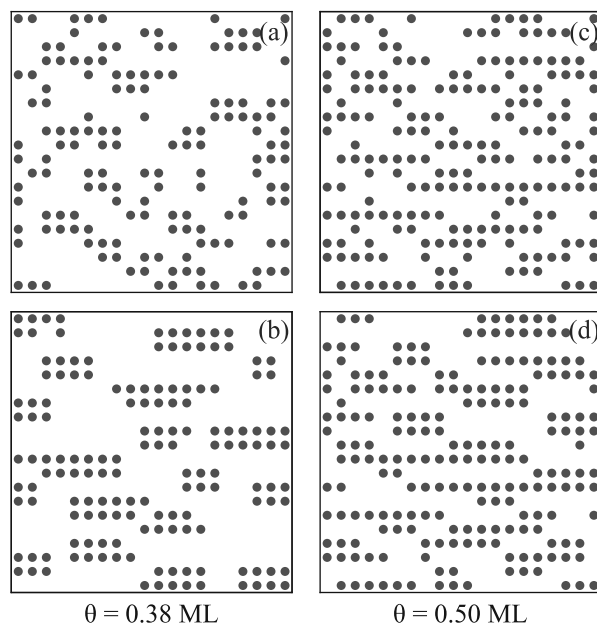


Рис. 4. (Цветной онлайн) Мгновенные снимки нанопроводов Ir на поверхности Ge(100) до отжига (верхний ряд – (а), (с)) и после отжига (нижний ряд – (b), (d)) для различного количества осажденных атомов Ir θ . (Слева – (а), (b)) $\theta = 0.38$ монослоя атомов Ir, (справа – (с), (d)) $\theta = 0.5$ монослоя атомов Ir. Ориентация поверхности аналогична рис. 2

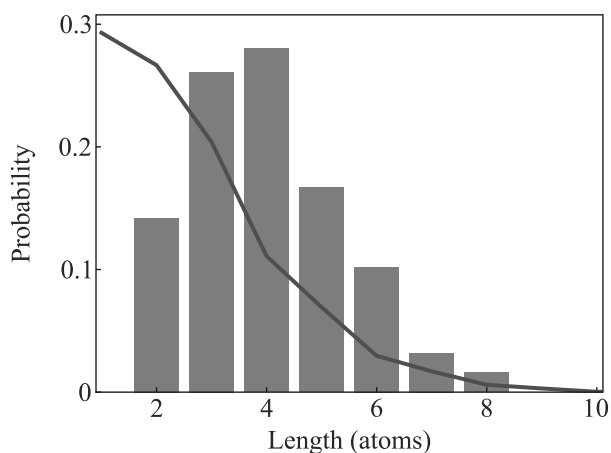


Рис. 5. (Цветной онлайн) Распределения длин нанопроводов до отжига (линия) и после отжига (гистограмма)

реализуется режим медленной диффузии, поскольку большинство энергетических барьеров имеют большие значения (см. табл. 1). Как следствие, преимущественно будут двигаться одиночные атомы иридия. Распад малых компактных кластеров маловероятен. При высокой температуре 500–650 К (режим отжига) становятся возможными события, значения энергетических барьеров которых порядка 1 эВ. Кро-

ме того, компактные длинные структуры будут более стабильными в отличие от некомпактных малых структур. В первую очередь это связано с энергетическими барьерами событий 14 и 8 (см. рис. 2), которые равны 2.02 и 1.17 эВ соответственно. Во вторую очередь это связано с тем, что среднее время жизни коротких нанопроводов значительно меньше, чем длинных [32]. Поэтому при отжиге некомпактные малые структуры будут быстро распадаться, и количество некомпактных малых структур будет уменьшаться. Длина нанопроводов в это время будет увеличиваться за их счет. Как следствие, в распределении длин нанопроводов появляется максимум (см. рис. 5). На этом этапе при малых концентрациях положение максимума зависит от таких параметров, как ширина террас, количество напыляемых атомов. Из-за больших значений энергии связи и, как следствие, среднего времени жизни нанопроводов за время проведения эксперимента, термодинамически равновесное состояние достигнуто не будет. Нанопровода иридия на поверхности Ge(001) останутся в метастабильном состоянии для которого характерно распределение по длинам с ярко выраженным максимумом [33].

Отдельного внимания заслуживает зависимость морфологии поверхности от количества осажденных атомов иридия θ . Мгновенные снимки поверхности при различном количестве осажденных атомов иридия $\theta = 0.38$ и $\theta = 0.50$ монослоя показаны на рис. 4. При $\theta = 0.38$ монослоя формируются преимущественно линейные нанопровода (см. рис. 4b). При количестве осажденных атомов $\theta = 0.50$ монослоя происходит как формирование линейных нанопроводов, так и объединение нанопроводов, расположенных на соседних рядах (см. рис. 4d).

Распределение по длинам формирующихся нанопроводов при малых θ имеет ярко выраженный пик, как было отмечено выше. Подобный его вид сохраняется вплоть до порога перколяции, когда отдельные нанопровода большой длины, неспособные к распаду или диффузии, начинают объединяться за счет адсорбирующихся в промежутки атомов иридия. Зависимость средней длины нанопровода монотонно растет с увеличением θ , достигая размеров поверхности (террас) с достижением порога перколяции.

С помощью теории функционала плотности и кинетического метода Монте-Карло впервые был смоделирован процесс роста металлических нанопроводов на полупроводниковой поверхности. В качестве исследуемого объекта был выбран иридий на поверхности Ge(001). Исследование взаимодействия атомов иридия с поверхностью Ge(001) показало, что атомы

иридия при расположении их на поверхности сразу же погружаются в поверхностный слой, и наиболее энергетически выгодным является положение под поверхностным димером. Установлено, что движение атомов иридия в поверхностном слое преимущественно происходит вдоль направления ориентации поверхностных димеров германия. Кроме того, были выявлены основные диффузионные события, ответственные за формирование нанопроводов. Нанопровода состоят из димеров иридия, которые находятся на расстоянии 0.8 нм друг от друга и располагаются вдоль направления ориентации поверхностных димеров, что хорошо согласуется с экспериментальными данными [10].

Финансирование работы. При выполнении работы были использованы вычислительные ресурсы Научно-исследовательского вычислительного центра Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова (НИВЦ МГУ). Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант # 21-72-20034).

Конфликт интересов. Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

1. A. L. Klavsyuk and A. M. Saletsky, *Usp. Fiz. Nauk* **185**, 1009 (2015).
2. A. G. Syromyatnikov, S. V. Kolesnikov, A. M. Saletsky, and A. L. Klavsyuk, *Usp. Fiz. Nauk* **191**, 705 (2021).
3. D. E. P. Vanpoucke, *J. Phys.: Condens. Matter* **26**, 133001 (2014).
4. J. N. Crain and D. T. Pierce, *Science* **307**, 703 (2005).
5. S. C. Erwin and F. Himpel, *Nat. Commun.* **1**, 58 (2010).
6. J. Park, S. W. Jung, M.-C. Jung, H. Yamane, N. Kosugi, and H. W. Yeom, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 036801 (2013).
7. S. Fölsch, P. Hyldgaard, R. Koch, and K. H. Ploog, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 056803 (2004).
8. P. Ferstl, L. Hammer, C. Sobel, M. Gubo, K. Heinz, M. A. Schneider, F. Mittendorfer, and J. Redinger, *Phys. Rev. Lett.* **117**, 046101 (2016).
9. N. Kabanov, R. Heimbuch, H. Zandvliet, A. Saletsky, and A. Klavsyuk, *Appl. Surf. Sci.* **404**, 12 (2017).
10. T. F. Mocking, P. Bampoulis, N. Oncel, B. Poelsema, and H. J. W. Zandvliet, *Nat. Commun.* **4**, 2387 (2013).
11. W. Ernst, K.-L. Jonas, V. von Oeynhausen, C. Tegenkamp, and H. Pfnür, *Phys. Rev. B* **68**, 205303 (2003).
12. J. Wang, M. Li, and E. I. Altman, *Phys. Rev. B* **70**, 233312 (2004).
13. J. Tonhäuser, E. Atiawotse, U. Kürpick, and R. Matzdorf, *Surf. Sci.* **720**, 122053 (2022).
14. O. Gurlu, O. A. O. Adam, H. J. W. Zandvliet, and B. Poelsema, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 4610 (2003).

15. A. van Houselt, T. Gnielka, J.M. Aan de Brugh, N. Oncel, D. Kockmann, R. Heid, K.-P. Bohnen, B. Poelsema, and H.J.W. Zandvliet, *Surf. Sci.* **602**, 1731 (2008).
16. N.S. Kabanov, R. Heimbuch, H.J.W. Zandvliet, A.M. Saletsky, and A.L. Klavsyuk, *Appl. Surf. Sci.* **404**, 12 (2017).
17. H.J.W. Zandvliet, *Phys. Rep.* **388**, 1 (2003).
18. G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B* **47**, 558 (1993).
19. G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B* **49**, 14251 (1994).
20. G. Kresse and J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **54**, 11169 (1996).
21. G. Kresse and J. Furthmüller, *Comput. Mater. Sci.* **6**, 15 (1996).
22. G. Kresse and D. Joubert, *Phys. Rev. B* **59**, 1758 (1999).
23. J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
24. H. Monkhorst and J. Pack, *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
25. M. Tsvetanova, A.G. Syromyatnikov, H.J. Zandvliet, A.L. Klavsyuk, and K. Sotthewes, *Appl. Surf. Sci.* **594**, 153364 (2022).
26. Özlem Kap, N. Kabanov, M. Tsvetanova, C. Varlikli, A.L. Klavsyuk, H.J.W. Zandvliet, and K. Sotthewes, *J. Phys. Chem. C* **124**, 11977 (2020).
27. M. Tsvetanova, A.G. Syromyatnikov, T. van der Meer, A. van Houselt, H.J.W. Zandvliet, A.L. Klavsyuk, and K. Sotthewes, *Langmuir* **38**, 10202 (2022).
28. K.A. Fichthorn and W.H. Weinberg, *J. Chem. Phys.* **95**, 1090 (1991).
29. K. Bromann, H. Brune, H. Röder, and K. Kern, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 677 (1995).
30. A. Chatterjee and A.F. Voter, *J. Chem. Phys.* **132**, 194101 (2010).
31. Д. Френкель, Б. Смит, *Принципы компьютерного моделирования молекулярных систем*, Научный мир, М. (2013).
32. A.G. Syromyatnikov, A.M. Saletsky, and A.L. Klavsyuk, *Surf. Sci.* **693**, 121528 (2020).
33. А. Г. Сыромятников, А. М. Салецкий, А. Л. Клавсюк, *Письма в ЖЭТФ* **110**, 331 (2019).

Возбужденные состояния экситонов в монослоях MoSe_2 и WSe_2

Г. М. Голышков, А. С. Бричкин, В. Е. Бисти¹⁾, А. В. Черненко

Институт физики твердого тела им. Ю. А. Осипьяна РАН, 142432 Черноголовка, Россия

Поступила в редакцию 12 июля 2024 г.

После переработки 23 июля 2024 г.

Принята к публикации 23 июля 2024 г.

Методом оптической спектроскопии отражения исследованы экситоны в монослоях MoSe_2 и WSe_2 , инкапсулированных гексагональным нитридом бора. Изучены основные и возбужденные состояния А- и В-экситонов при температурах от гелиевой до комнатной. В спектре отражения отчетливо наблюдаются линии экситонов $A:1s$, $B:1s$ и их возбужденные состояния $A:2s$, $A:3s$, $B:2s$. Наблюдаемые формы линий спектра отражения монослоев дихалькогенидов переходных металлов зависят от толщины используемых в структуре слоев $h\text{BN}$ и находятся в хорошем соответствии с численным моделированием методом матриц переноса. Впервые на основе данных эксперимента и выполненных расчетов энергии связи экситонов получены значения приведенных масс В-экситонов.

DOI: 10.31857/S0370274X24080205, EDN: ALMDFV

Ван-дер-Ваальсовы гетероструктуры на основе дихалькогенидов переходных металлов (ДПМ) представляют собой новый класс материалов, обладающих уникальными оптическими, электронными и спиновыми свойствами. Монослои ДПМ – двумерные полупроводники, ширина запрещенной зоны в которых находится в видимом спектральном диапазоне, что делает Ван-дер-Ваальсовы гетероструктуры на основе ДПМ перспективными объектами как с точки зрения фундаментальных исследований, так и для создания на их основе оптоэлектронных устройств.

Кулоновское взаимодействие в монослоях ДПМ, окруженных материалами с малой диэлектрической проницаемостью, такими как гексагональный нитрид бора $h\text{BN}$, кварц, SiO_2 , усилено по сравнению с объемными материалами. Благодаря малой эффективной диэлектрической проницаемости и большой эффективной массе, энергия связи экситона достигает несколько сотен мэВ, что позволяет наблюдать экситонные эффекты при температурах вплоть до комнатной [1–3]. Для монослоев ДПМ без центра инверсии с экстремумами на краях зоны Бриллюэна вследствие сильного спин-орбитального взаимодействия в каждой из долин существуют два типа оптически активных А- и В-экситонов с разными энергиями, взаимодействующих со светом разной циркулярной поляризации. Спиновые состояния А- и В-экситонов противоположно ориентированы в каждой из долин.

Оптические методы исследования (люминесценция и отражение) – одни из основных для изучения электронных свойств монослоев ДПМ и гетеро-

структур на их основе. В оптических спектрах можно наблюдать как основные экситонные резонансы А- и В-экситонов, так и возбужденные экситонные состояния, которые позволяют сравнить теоретические и экспериментальные значения энергии связи экситонов.

Изучение экситонных возбуждений проводилось для разных типов гетероструктур. В работе [4] методом спектроскопии отражения наблюдались основное $s1$ и возбужденные $s2$, $s3$ состояния А-экситона в монослое WS_2 , помещенном на слой SiO_2 на подложке из Si в зависимости от внешнего электрического поля. В работе [5] такой же методикой изучался мономолекулярный подвешенный слой WSe_2 , что приводило к большей однородности системы и к уменьшению диэлектрического экранирования кулоновского взаимодействия, делались попытки наблюдения А-экситона в состояниях $s1$, $s2$, $s3$ при комнатной температуре. Однако в этих работах возбужденные состояния плохо различимы, и чаще всего их удается качественно идентифицировать не в исходном спектре, а только с помощью усреднения, сглаживания и в спектре 1-й и 2-й производных. Другим способом изучения электронных свойств гетероструктур на основе ДПМ является инкапсулирование гексагональным нитридом бора ($h\text{BN}$), поскольку это приводит к значительному сужению экситонных линий ввиду уменьшения неоднородного уширения. Кроме того, такие структуры оказываются гораздо более устойчивыми к воздействию окружающей среды и многократному термоциклированию. Различные структуры с инкапсулированными $h\text{BN}$ монослоями ДПМ исследовались как в спек-

¹⁾e-mail: bisti@issp.ac.ru

трах фотолюминесценции, так и в спектрах отражения [6–10]. В работе [6] методами отражения и фотолюминесценции исследовались возбужденные состояния А-экситона в инкапсулированных монослоях MoS₂. Спектры отражения обрабатывались методом матриц переноса, рассчитывались энергии экситонов для экранированного кулоновского потенциала. В работе [7] методом люминесценции изучались возбужденные состояния А-экситонов в монослоях MoSe₂ и MoTe₂ при гелиевых температурах. В работах [8–10] исследовались возбужденные состояния в монослоях MoSe₂, WS₂, MoS₂ при низких температурах методами люминесценции и поглощения в сильных ((14 Тл) [8]) и сверхсильных ((65–90 Тл) [9, 10]) магнитных полях. Наблюдались и сравнивались с расчетными энергии 2s, 3s, 4s экситонных состояний.

В данной работе методом оптической спектроскопии отражения исследованы экситоны в монослоях MoSe₂ и WSe₂, инкапсулированных hBN. Изучены основные и возбужденные состояния состояния А- и В-экситонов при температурах от гелиевой до комнатной. Исследована зависимость спектров отражения от толщины используемых в структуре слоев hBN и подложки, проведены численное моделирование спектров отражения методом матриц переноса, расчет энергии связи экситонов. Сравнение эксперимента и выполненных расчетов позволило определить параметры исследуемых структур.

Исследуемые гетероструктуры, изготовленные методом механической эксфолиации, представляют собой hBN-инкапсулированные монослои MoSe₂ или WSe₂ на подложке SiO₂/Si или кварцевой подложке. Методом последовательного переноса на подложку сначала помещается нижний слой hBN, затем на него накладывается монослой ДПМ, который затем накрывается верхним слоем hBN [11, 12]. Толщина слоев hBN определялась с помощью профилометра и атомного силового микроскопа (АСМ).

Исследования спектров отражения проводились для гетероструктур с монослоями MoSe₂ или WSe₂ с однородными слоями нижнего и верхнего hBN, а также для гетероструктур со “ступенчатой” формой нижнего слоя hBN, в которых толщина нижнего слоя изменялась в диапазоне толщин от 20 до 260 нм. Верхний слой hBN выбирался однородным и относительно тонким (7–10 нм) для всех образцов. Использование ступенчатых структур позволяло исследовать влияние толщины hBN в одинаковых условиях эксперимента.

Измерения проводились в гелиевом криостате с системой стабилизации температуры в диапазоне 5–295 К. Измерение спектров отражения велось с по-

мощью галогеновой лампы, свет от которой пропусклся через скрещенную щель и фокусировался на поверхности образца. Необходимым условием для наблюдения возбужденных экситонных состояний в спектрах отражения была “острая” фокусировка светового пучка в пятно 2–3 мкм. К каждому спектру для выбранной позиции на образце записывался соответствующий “фоновый” сигнал с позиции без монослоя с такой же толщиной слоя hBN, после чего определялся дифференциальный коэффициент отражения $\Delta R/R = (R_{ML} - R_{sub})/R_{sub}$, где R_{ML} – амплитудный коэффициент отражения с позиции на образце с монослоем ДПМ, а R_{sub} – для позиции с теми же толщинами слоев hBN и SiO₂, но без монослоя. Система визуализации и прецизионные пьезоподвижки позволяли контролировать положение пятна на образце с точностью до 1 мкм. Сигнал отражения фокусировался на входную щель монохроматора и детектировался охлаждаемой ПЗС-камерой.

Спектр отражения от слоистой Ван-дер-Ваальсовой структуры формируется как за счет самого монослоя ДПМ, так и за счет инкапсулирующих слоев hBN и подложки, поэтому его форма существенно зависит от всех составляющих структуры. Анализ дифференциальных коэффициентов отражения производился посредством численного моделирования коэффициента отражения слоистой структуры методом матриц переноса [6, 13]. Для многослойной системы hBN–ML–hBN–SiO₂/Si (здесь ML – исследуемый монослой ДПМ) при нормальном падении света матрица переноса в базисе волн, распространяющихся в положительном и отрицательном направлениях вдоль оси z

$$\hat{T}^{\text{tot}} = \hat{T}_{\text{bot}} \cdot \hat{T}_{ML} \cdot \hat{T}_{\text{top}} \quad (1)$$

$\hat{T}_{\text{bot}} = \hat{T}_{\text{SiO}_2 \rightarrow \text{Si}} \hat{T}_{\text{SiO}_2} \cdot \hat{T}_{\text{hBN} \rightarrow \text{SiO}_2} \cdot \hat{T}_{\text{hBN}}^{\text{bot}}$ и $\hat{T}_{\text{top}} = \hat{T}_{\text{hBN}}^{\text{top}} \cdot \hat{T}_{\text{hBN} \rightarrow \text{air}}$ зависят от толщин и показателей преломления соответствующих слоев.

Для монослоя ДПМ

$$\hat{T}_{ML} = \frac{1}{t} \begin{pmatrix} t^2 - r^2 & r \\ -r & 1 \end{pmatrix}, \quad (2)$$

где t и r – коэффициенты прохождения и отражения монослоя, $t = 1 + r$.

$$r(\hbar\omega) = \sum_{j=1}^3 \frac{i \cdot \gamma_{0,A:js}}{\hbar\omega_{A:js} - \hbar\omega - i \cdot (\gamma_{0,A:js} + \gamma_{A:js})} + \sum_{i=1}^2 \frac{i \cdot \gamma_{0,B:is}}{\hbar\omega_{B:is} - \hbar\omega - i \cdot (\gamma_{0,B:is} + \gamma_{B:is})}. \quad (3)$$

Амплитудный коэффициент отражения $r = r(\hbar\omega)$ включает в себя вклады серии А- и В-экситонов, которые хорошо разделены по энергии и могут рассматриваться независимо. $\omega_{A:js}$ и $\omega_{B:is}$ – резонансные частоты, γ_0 и γ – радиационное и безызлучательное затухание экситонов.

Коэффициент отражения от гетероструктуры с монослоем определяется как

$$R_{ML} = |T_{21}^{\text{tot}}/T_{22}^{\text{tot}}|^2. \quad (4)$$

Коэффициент отражения для структуры без монослоя R_{sub} вычисляется аналогично.

В расчетах спектров отражения методом матриц переноса подгоночными параметрами были радиационное $\gamma_{0A:is}$, $\gamma_{0B:is}$ и безызлучательное $\gamma_{A:is}\gamma_{B:is}$ затухания основного и возбужденных состояний экситонов, ($i = 1, 2, 3$), толщина нижнего слоя hBN и энергии экситонных резонансов $\omega_{\text{res},A:is}$ и $\omega_{\text{res},B:is}$. Оптимальная форма аппроксимирующей линии определялась методом наименьших квадратов.

Характерные дифференциальные спектры отражения hBN-инкапсулированных монослоев MoSe₂ и WSe₂ и соответствующие результаты численного моделирования представлены на рис. 1. В спектре хорошо видны резонансы A:1s, A:2s, A:3s и B:1s, B:2s, как для MoSe₂ (рис. 1a), так и для WSe₂ (рис. 1b). Параметры структур приведены в подписях к рисункам. Для этих структур представлены результаты численного моделирования, параметры аппроксимации приведены в табл. 1. Использовались значения

Таблица 1. Параметры аппроксимации дифференциальных коэффициентов отражения структур с MoSe₂ и WSe₂, приведенных на рис. 1

Материалы	Параметры моделирования	Экситоны					
		A:1s	A:2s	A:3s	B:1s	B:2s	
MoSe ₂	γ_0 (мэВ)	1.30	0.10	0.03	1.10	0.84	
	γ (мэВ)	4.3	4.0	3.0	24.0	8.0	
	ω_{res} (эВ)	1.642	1.792	1.824	1.841	2.01	
WSe ₂	γ_0 (мэВ)	0.39	0.03	0.01	0.22	0.02	
	γ (мэВ)	4.5	4.2	5.5	18.7	10	
	ω_{res} (эВ)	1.732	1.865	1.887	2.163	2.310	

показателей преломления $n_{\text{hBN}} = 2.2$; $n_{\text{SiO}_2} = 1.46$, $n_{\text{Si}} = 3.5$. Результаты численного моделирования хорошо описывают форму дифференциальных спектров отражения как для основного состояния А- и В-экситонов, так и для возбужденных состояний. Важно отметить, что результаты численного моделирования чувствительны к толщинам слоев hBN, и наилучшее согласие с экспериментом достигается при значениях толщин, определенных с помощью АСМ,

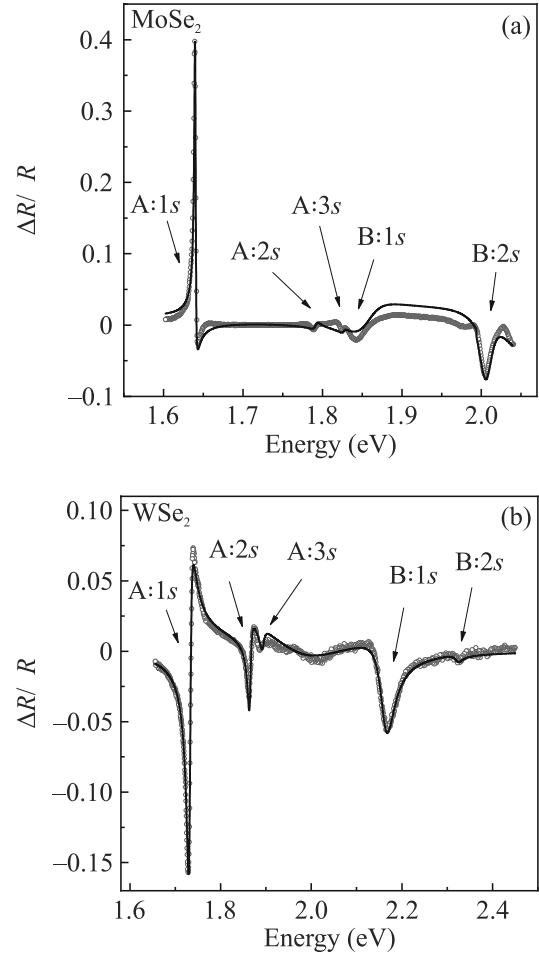


Рис. 1. (Цветной онлайн) Дифференциальные коэффициенты отражения $\Delta R/R$ для hBN-инкапсулированных монослоев: (a) – hBN(10 нм)–MoSe₂–hBN(130 нм)–SiO₂(285 нм)–Si; (b) – hBN(7 нм)–WSe₂–hBN(140 нм)–SiO₂(90 нм)–Si. Красные кружки – экспериментальные результаты при: (a) – $T = 2$ К и (b) – $T = 7$ К. Черная линия – результат численного моделирования

т.е. реальные параметры изготовленной структуры совпадают с расчетными.

На рисунке 2 представлены спектры дифференциального коэффициента отражения для структур со “ступенчатой” формой нижнего слоя hBN для MoSe₂ (рис. 2a) и WSe₂ (рис. 2b) и результаты численного моделирования (толщины слоев hBN приведены на рисунке). Видно, что в зависимости от толщины нижнего слоя hBN форма и относительная интенсивность линий основного A:1s и возбужденного A:2s существенно меняются. На рисунке 2a для монослоя MoSe₂ показано, что при увеличении толщины слоя от 100 до 160 нм относительная интенсивность линии A:2s вырастает на порядок. Для монослоя WSe₂ (рис. 2b) линия A:2s существенно ослабе-

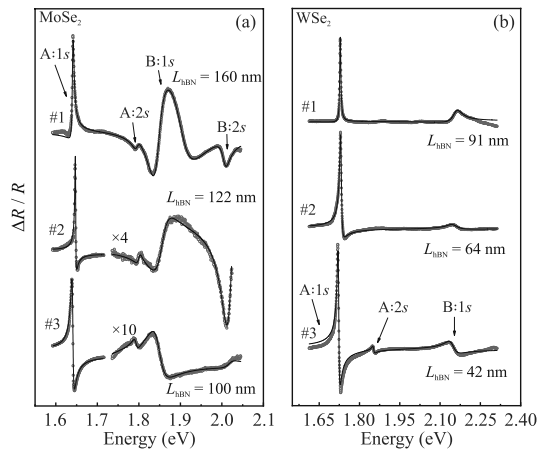


Рис. 2. (Цветной онлайн) Дифференциальные коэффициенты отражения инкапсулированных монослоев: (a) – MoSe₂ на подложке SiO₂(290 нм)/Si и (b) – WSe₂ на подложке из кварца для разных толщин нижнего слоя hBN. Черные линии – результаты численного моделирования. Красные кружки – экспериментальные результаты при 7 К. Толщина верхнего слоя hBN 7 нм. Толщины слоев hBN приведены на рисунке для каждого спектра

вает при увеличении толщины ступеньки. Также от толщины нижнего слоя hBN значительно варьируются форма и относительная интенсивность основного и возбужденного состояний В-экситона, отщепленного спин-орбитальным взаимодействием. Величина расщепления B:1s–A:1s в WSe₂ значительно больше чем в MoSe₂. Если для MoSe₂ линия B:1s находится в спектре близко по энергии к линиям A:2s и A:3s (рис. 1a, 2a), то для WSe₂ линия B:1s сильнее отделена по энергии от линий А-экситона, что заметно улучшает наблюдение возбужденных состояний (рис. 1b, 2b).

Правильный подбор толщин слоев, окружающих монослой ДПМ, позволяет создать наилучшие условия для наблюдения экситонных возбуждений в спектрах отражения. При заданных значениях подложки и верхнего слоя hBN (рис. 2) для MoSe₂ оптимальна толщина нижнего слоя hBN 160 нм, для WSe₂ 42 нм.

Далее были изучены спектры отражения монослоев MoSe₂ или WSe₂ с оптимально подобранными толщинами нижних слоев hBN в диапазоне температур от гелиевой до комнатной. Результаты представлены на рис. 3a для MoSe₂ и рис. 3b для WSe₂. С ростом температуры экситонные резонансы демонстрируют характерный температурный сдвиг в сторону меньших энергий, уширяются и ослабевают. На рисунке 3a видно, что широкая линия B:1s с ростом температуры с 10 до 150 К постепенно перекры-

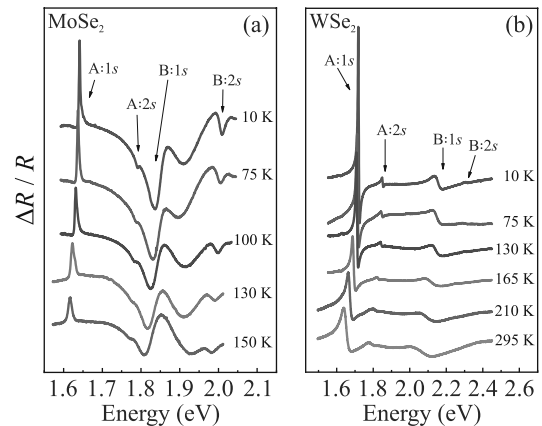


Рис. 3. (Цветной онлайн) Температурные зависимости для дифференциальных коэффициентов отражения гетероструктур: (a) – hBN(7 нм)–MoSe₂–hBN(160 нм)–SiO₂(290 нм)/Si; (b) – hBN(7 нм)–WSe₂–hBN(42 нм)–SiO₂

вает линию A:2s. Другая картина наблюдается для случая WSe₂, где обе линии A:2s и B:1s вместе с линией A:1s хорошо различимы в исходном дифференциальном спектре вплоть до комнатной температуры (рис. 3b). Линия B:1s сравнима по интенсивности с линией A:1s в MoSe₂ (рис. 3a) и не ослабевает относительно A:1s с ростом температуры, а в WSe₂ хорошо видна при 295 К (рис. 3b), в то время, как в работе [14] указывалось, что в монослоях MoSe₂ линия B:1s исчезает из спектра при комнатной температуре. Возбужденные экситонные резонансы прослеживаются в спектрах отражения вплоть до комнатной температуры, что согласуется с их высокой энергией связи. Величина расщепления основного и первого возбужденного состояний изменяется слабо с изменением температуры, основной вклад в сдвиг экситонной линии определяется температурным уменьшением ширины запрещенной зоны.

Для определения энергии связи экситонов и параметров гетероструктур с hBN-инкапсулированными монослоями ДПМ использовано сравнение экспериментальных данных, полученных из спектров отражения, и решения уравнения Шредингера с эффективным потенциалом электронно-дырочного взаимодействия. Был проведен расчет энергий основного и возбужденных s-состояний экситонов в монослоях MoSe₂ и WSe₂ методом конечных разностей. В расчетах используются значение диэлектрической проницаемости hBN $\kappa = 4.5$ [15], определенное из измерений в инфракрасном диапазоне, и значения приведенных масс экситонов, полученные в работах [9, 10] с помощью магнитооптической спектроскопии. Решение для волновых функций и энергий связи эк-

ситонных состояний определяется видом кулоновского потенциала взаимодействия. Для вычислений используется экранированный кулоновский потенциал Рытовой–Келдыша [16, 17], хорошо описывающий взаимодействие зарядов в монослое ДПМ, окруженном толстыми слоями диэлектрика.

$$V_{\text{eff}}^{2D}(r) = -\frac{e^2}{8\kappa r_0} \left[H_0\left(\frac{r}{r_0}\right) - Y_0\left(\frac{r}{r_0}\right) \right], \quad (5)$$

где H_0 и Y_0 – функции Струве и Неймана. Средняя диэлектрическая проницаемость окружения определяется соотношением $\kappa = \frac{1}{2}(\varepsilon_{\text{top}} + \varepsilon_{\text{bottom}})$, а диэлектрические свойства самого монослоя характеризует двумерная поляризуемость α_{2D} . Длина экранирования потенциала $r_0 = 2\pi\alpha_{2D}/\kappa$. При больших расстояниях между электроном и дыркой ($r \gg r_0$) потенциал взаимодействия (1) имеет асимптотику $\frac{1}{\kappa r}$, при $r \ll r_0$ потенциал асимптотически стремится к $\ln(r/r_0)$, что приводит к наибольшему отличию от водородоподобного спектра для основного состояния экситонов.

Основными параметрами задачи являются эффективная приведенная масса экситона, длина экранировки r_0 и диэлектрическая проницаемость κ . Варьируя κ и r_0 , определяем их значения из условий согласования, при которых расщепления экситонных состояний A:2s–A:1s и A:3s–A:2s лучше всего совпадают с экспериментальными. В расчетах для В-экситонов κ и r_0 не варьировались, а использовались значения, уже определенные из условий согласования для расщепления экситонных состояний А-экситонов. Вариационным параметром для согласования с экспериментом расщепления В:2s–В:1s здесь являлась приведенная масса В-экситона. Результаты расчетов и данных эксперимента для расщеплений приведены в табл. 2.

Таблица 2. Энергетические расщепления между экситонными переходами, определенные из экспериментальных данных и на основе численного расчета

Экситоны	Расщепление экситонных состояний (мэВ)			
	MoSe ₂		WSe ₂	
	Эксперимент	Расчет	Эксперимент	Расчет
A:2s–A:1s	150.0	151.4	132.5	130.1
A:3s–A:2s	32.3	31.9	21.9	21.8
B:1s–A:1s	215.1	–	430.0	–
B:2s–B:1s	168.1	168.3	146.9	147.1

Параметры hBN-инкапсулированных монослоев MoSe₂ и WSe₂, определенные с помощью численных расчетов и экспериментальных данных, приведены в табл. 3. (E_B (мэВ) – энергия связи основного состо-

яния экситона, r_{1s} (нм) – радиус основного состояния экситона, E_g (эВ) – ширина запрещенной зоны, r_0 – радиус экранирования). Значения μ/m_0 для В-экситона получены из условий согласования расщепления В:2s–В:1s. Радиус экситона для состояния ns : $r_{ns} = \sqrt{\langle R_{ns} | r_{ns}^2 | R_{ns} \rangle}$, $R_{ns}(r)$ – радиальные волновые функции.

Результаты расчетов для волновых функций R_{ns} , энергий связи и соотношения сил осцилляторов для WSe₂ показаны на рис. 4. Соотношение сил

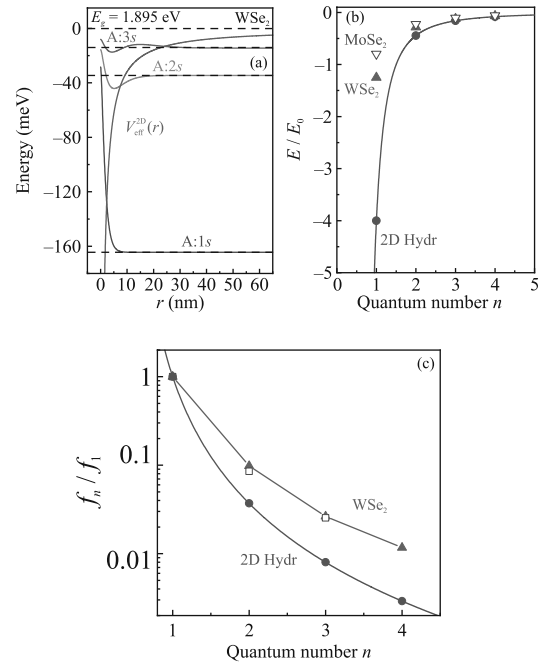


Рис. 4. (Цветной онлайн) (а) – Графики радиальных волновых функций $R_{ns}(r)$: 1s (синяя линия), 2s (желтая линия), 3s (фиолетовая линия) для А-экситона в hBN-инкапсулированном монослое WSe₂, рассчитанные с использованием $V_{\text{eff}}^{2D}(r)$ (красная линия). (б) – Результаты расчетов энергий экситонов для MoSe₂ (красные треугольники), WSe₂ (синие полые треугольники) и для неэкранированного кулоновского потенциала (черная линия + кружки). (с) – Для WSe₂: расчет отношения силы осцилляторов для экранированного (красная линия + треугольники) и неэкранированного (черная линия + кружки) потенциалов, синие полые квадраты – экспериментальные данные

осцилляторов возбужденных экситонных состояний к основному f_{ns}/f_1 выражается через отношение квадратов амплитуды волновых функций в нуле $|R_{ns}(0)/R_1(0)|^2$. На рисунке 4с также приведены полученные из обработки экспериментальных данных соотношения для радиационного затухания экситона, $\gamma_{0,A:ns}/\gamma_{0,A:1s}$ для WSe₂ (табл. 1), хорошо совпадающие с расчетными.

Таблица 3. Оптоэлектронные параметры hBN-инкапсулированных монослоев MoSe₂ и WSe₂, определенные с помощью численных расчетов (значения масс для А-экситонов взяты из работ [9, 10])

Материал	Экситоны	μ/m_0	E_B (мэВ)	E_g (эВ)	κ	r_0 (нм)	r_{1s} (нм)
MoSe ₂	A	0.35 [10]	211	1.847	4.3	1.1	0.9
	B	0.51	243	2.084			0.7
WSe ₂	A	0.2 [9]	168	1.895	4.5	0.9	1.5
	B	0.27	195	2.358			1.1

Таблица 4. Сравнение полученных в данной работе экситонных параметров (ДР) с данными других работ

Материал	Источник	$\Delta_{A:2s-A:1s}^{\text{exp}}$ (мэВ)	$\Delta_{A:2s-A:1s}^{\text{theor}}$ (мэВ)	E_g	μ/m_0	r_0 (нм)	r_{1s} (нм)
MoSe ₂	ДР	150	151	1.847	0.35 [10]	1.1	0.9
	[7]	150	148	1.874[10]	0.28	1	
WSe ₂	ДР	132.5	130	1.895	0.2 [9]	0.9	1.5
	[9,10]	130	124	1.890	0.2	1	1.7

Сравнение результатов данной работы для экситонных параметров для А-экситонов с данными работ [7–10] представлено в табл. 4. Для структур с MoSe₂ экспериментальные данные для энергетического расщепления $\Delta_{A:2s-A:1s}$ совпадают. Теоретические значения отличаются незначительно. Для WSe₂ отличия $\Delta_{A:2s-A:1s}^{\text{exp}}$ и $\Delta_{A:2s-A:1s}^{\text{theor}}$ находится в пределах экспериментальной точности (3 мэВ). Другие параметры также близки по значению.

Закключение. В данной работе наблюдались основные и возбужденные состояния экситонов в инкапсулированных слоях MoSe₂ и WSe₂. В спектре отражения отчетливо наблюдались линии как А-, так и В-экситонов А:1s, А:2s, А:3s, В:1s, В:2s в монослоях MoSe₂ и WSe₂, в то время как в [6, 7] изучались только А-экситоны, а в [8–10] требовались сильные и сверхсильные магнитные поля. В данной же работе впервые наблюдаются возбужденные состояния В-экситонов в условиях, далеких от экстремальных.

Показано экспериментально и с помощью численного моделирования спектров отражения методом матриц переноса, что подбором оптимальных толщин инкапсулирующих слоев hBN можно найти наилучшие условия для наблюдения экситонных возбужденных состояний в спектрах отражения.

Результаты экспериментальных данных, обработки их методом матриц переноса и проведенных расчетов дали возможность определить параметры исследуемых структур, такие как энергия связи и радиус экситона, ширина запрещенной зоны, радиус экранирования (поляризуемость одиночного слоя ДПМ). Впервые получены значения для приведенных масс В-экситонов.

Авторы работы выражают благодарность Михаилу Глазову за ценные обсуждения, касающиеся методики обработки.

Финансирование работы. Работа выполнена в рамках госзадания.

Конфликт интересов. Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

1. G. Wang, A., M. M. Glazov, T. F. Heinz, X. Marie, T. Amand, and B. Urbaszek. Rev. Mod. Phys. **90**, 021001 (2018).
2. М. В. Дурнев, М. М. Глазов. УФН **188**, 913 (2018).
3. М. М. Glazov. J. Chem. Phys. **153**, 034703 (2020).
4. A. Chernikov, A. M. van der Zande, H. M. Hill, A. F. Rigosi, A. Velauthapillai, J. Hone, and T. F. Heinz, Phys. Rev. Lett. **115**, 126802 (2015).
5. B. Aslan, C. Yule, Y. Yu, Y. J. Lee, T. F. Heinz, L. Cao, and M. L. Brongersma, 2D Mater. **9**, 015002 (2022).
6. C. Robert, M. A. Semina, F. Cadiz, M. Manca, E. Courtade, T. Taniguchi, K. Watanabe, H. Cai, S. Tongay, B. Lassagne, P. Renucci, T. Amand, X. Marie, M. M. Glazov, and B. Urbaszek, Phys. Rev. Mater. **2**, 011001 (2018); <http://link.aps.org/supplemental/10.1103/PhysRevMaterials.2.011001>.
7. B. Han, C. Robert, E. Courtade, M. Manca, S. Shree, T. Amand, P. Renucci, T. Taniguchi, K. Watanabe, X. Marie, L. E. Golub, M. M. Glazov, and B. Urbaszek, Phys. Rev. X **8**, 031073 (2018).
8. M. R. Molas, A. O. Slobodeniuk, K. Nogajewski, M. Bartos, L. Bala, A. Babinski, K. Watanabe, T. Taniguchi, C. Faugeras, and M. Potemski, Phys. Rev. Lett. **123**, 136801 (2019).
9. A. V. Stier, N. P. Wilson, K. A. Velizhanin, J. Kono, X. Xu, and S. A. Crooker, Phys. Rev. Lett. **120**, 057405 (2018).
10. M. Goryca, J. Li, A. V. Stier, T. Taniguchi, K. Watanabe, E. Courtade, S. Shree, C. Robert, B. Urbaszek, X. Marie, and S. A. Crooker, Nat. Commun. **10**, 4172 (2019); <https://doi.org/10.1038/s41467-019-12180-y>.

11. А. С. Бричкин, Г. М. Голышков, А. В. Черненко, ЖЭТФ **163**, 852 (2023).
12. А. В. Черненко, А. С. Бричкин, Г. М. Голышков, А. Ф. Шевчун, Известия РАН, серия физическая **87**, 189 (2023).
13. E. L. Ivchenko, *Optical Spectroscopy of Semiconductor Nanostructures*, Alpha Science, Harrow, UK (2005).
14. I. C. Gerber, E. Courtade, Sh. Shree, C. Robert, T. Taniguchi, K. Watanabe, A. Balocchi, P. Renucci, D. Lagarde, X. Marie, and B. Urbaszek, Phys. Rev. B **99**, 035443 (2019).
15. R. Geick, C. H. Perry, and G. Rupprecht, Phys. Rev. **146**, 543 (1966).
16. Н. С. Рытова, Вестн. Моск. ун-та. Сер. 3. Физ. Астрон. **3**, 30 (1967).
17. Л. В. Келдыш, Письма в ЖЭТФ **29**, 716 (1979).

Synthesis and properties of 12442-family superconductor¹⁾

I. V. Zhuvagin V. A. Vlasenko A. S. Usoltsev, A. A. Gippius K. S. Pervakov A. R. Prishchepa,
V. A. Prudkoglyad S. Yu. Gavrilkin, A. D. Denishchenko A. V. Sadakov²⁾

Lebedev Physical Institute, Russian Academy of Sciences, 119991 Moscow, Russia

Submitted 6 June 2024

Resubmitted 25 July 2024

Accepted 26 July 2024

We report a synthesis of two members of recently discovered high-temperature superconductors of 12442 family, with formula $\text{M}\text{Ca}_2\text{Fe}_4\text{As}_4\text{F}_2$ ($\text{M} = \text{Rb}, \text{K}$) and transition temperatures of 32.7 and 34.6 K, respectively. Quality of the samples was assessed using X-ray powder diffraction, superconducting transitions were identified through transport and magnetic experiments. The temperature dependence of the upper critical field and vortex activation energy was investigated under magnetic fields up to 19 T. Two distinct thermally activated flux flow regimes were observed in both systems. Field dependences of activation energy $U_0(H)$ indicate a change in the properties of vortex matter in these regimes and distinctly different dissipation mechanisms, reminiscent of cuprate HTSC.

DOI: 10.31857/S0370274X24080214, EDN: AWITRA

Iron-based superconductors (IBSCs) remain a dynamic field of research, particularly due to the discovery of new stoichiometric self-doped classes such as 1144 and 12442. This study presents a comprehensive examination of the synthesis pathways for novel iron-based superconductors within the 12442 class, alongside their characterization and an in-depth analysis of vortex states within the framework of thermally activated flux flow (TAFF) theory. Our findings reveal that the activation energy for the $\text{KCa}_2\text{Fe}_4\text{As}_4\text{F}_2$ and $\text{RbCa}_2\text{Fe}_4\text{As}_4\text{F}_2$ systems exhibits two distinct TAFF regimes, each characterized by unique field dependencies: a power-law behavior at higher temperatures and a logarithmic dependence at lower temperatures. This behavior indicates a dimensional crossover from three-dimensional to two-dimensional vortex liquid, reminiscent of high-temperature superconducting cuprates.

Experimental details. Transport measurements were conducted using Cryogenic CFMS-16 and 21 T systems, in magnetic fields up to 19 T. Magnetic ac-susceptibility characterization was carried out with MPMS XL-7 SQUID magnetometer. Current-voltage characteristics (IVCs) were obtained in a helium cryostat in the temperature range 2–40 K with variable temperature insert, ensuring temperature stabilization within ± 0.01 K, and using a custom-made low noise variable gain amplifier. For crystal structure and phase composition analysis by X-ray diffraction (XRD) we used a Rigaku MiniFlex 600 with $\text{Cu-K}\alpha$ radiation in

the 10–90 2θ angle region. The XRD patterns were analyzed employing the PDF-4+ database, Jana2006 software, and the Rietveld method for determining cell parameters.

Synthesis. Bulk samples of $\text{KCa}_2\text{Fe}_4\text{As}_4\text{F}_2$ and $\text{RbCa}_2\text{Fe}_4\text{As}_4\text{F}_2$ were synthesized using cryogenic mechanical grinding and solid-state reaction method. The initial reagents including K, Rb, Ca, As pieces, FeF_3 powder, and the powder of pre-synthesized FeAs were mixed in a stoichiometric ratio 3:6:2:2:10. The cell parameters, determined by XRD are: $a = 3.8656(4)$, $c = 30.997(4)$ Å with $R = 5.76\%$ (here, R is a commonly used measure of agreement between the amplitudes of the structure factors calculated from a crystallographic model and those from the original X-ray diffraction data) for the $\text{KCa}_2\text{Fe}_4\text{As}_4\text{F}_2$ sample and $a = 3.86978(18)$, $c = 31.6396(14)$ Å ($R = 7.67\%$), for the $\text{RbCa}_2\text{Fe}_4\text{As}_4\text{F}_2$ sample. Our XRD data is in a good agreement with the data reported in literature [1–3].

Results and discussion. The superconducting critical temperature values at zero magnetic field were found to be $T_c = 32.7$ K for $\text{RbCa}_2\text{Fe}_4\text{As}_4\text{F}_2$ and $T_c = 34.6$ K for $\text{KCa}_2\text{Fe}_4\text{As}_4\text{F}_2$. From resistive measurements in magnetic fields up to 19 T we obtained the temperature dependence of the upper critical field, $H_{c2}(T)$ (Fig. 1a, c). Using the single-band Werthamer–Helfand–Hohenberg (WHH) theory [4] in the dirty limit, we estimated the zero-field values of $H_{c2}(0)$ to be 97 and 129 T, for $\text{RbCa}_2\text{Fe}_4\text{As}_4\text{F}_2$ and $\text{KCa}_2\text{Fe}_4\text{As}_4\text{F}_2$ respectively.

A notable broadening of the superconducting transition suggests that there are significant thermal fluctuations in the system. The behavior of the vortex system, as described by the TAFF model [5], shows two

¹⁾Supplementary materials are available for this article at www.jetpletters.ac.ru.

²⁾e-mail: andrey.sadakov@gmail.com

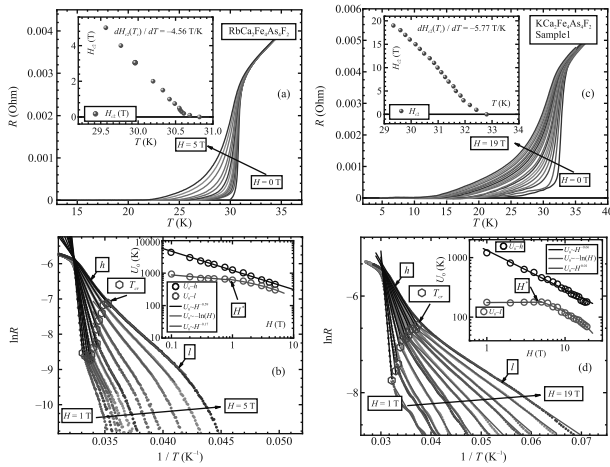


Fig. 1. (Color online) (a), (b) – Resistive transitions in different magnetic fields (inset shows the $H_{c2}(T)$ behavior) and Arrhenius plot (inset shows activation energy $U_0(H)$ field dependence) for $\text{RbCa}_2\text{Fe}_4\text{As}_4\text{F}_2$. Hexagons indicate crossover temperature from high (indicated by h) and low (indicated by l) temperature TAFF regions. (c), (d) – Resistive transitions in different magnetic fields (inset shows the $H_{c2}(T)$ behavior) and Arrhenius plot (inset shows activation energy $U_0(H)$ field dependence) for $\text{KCa}_2\text{Fe}_4\text{As}_4\text{F}_2$. Hexagons indicate the crossover temperature

linear regions in the $\ln \rho$ vs. $1/T$ plot, each with different slopes. Furthermore, the field-dependent activation energy $U_0(H)$, calculated from the Arrhenius plot, revealed two distinct dependencies on magnetic field: one following a power law and the other showing a logarithmic behavior (Figs. 1b, d). The presence of logarithmic behavior is commonly associated with low dimensionality in the vortex system and has been observed in various two-dimensional (2D) [6, 7] and quasi-2D systems [8]. We believe that the behavior of the activation energy is influenced by the appearance of edge dislocations or the emergence of vortex-antivortex pairs, similar to highly anisotropic cuprates.

There are two basic pinning mechanisms in type-II superconductors. The first is the pinning due to the randomly distributed spatial variations in the transition temperature T_c , commonly referred to as “ δT_c pinning”. The second pinning mechanism relates to spatial fluctuation of the charge-carrier mean free path, and is known as “ δl pinning”. These two pinning mechanisms demonstrate distinct dependencies of critical current on temperature in the single vortex-pinning regime. The temperature dependencies of the critical current density, $J_c(T)$, for the two studied systems exhibit similar shape and are more accurately characterized by the δT_c pinning model.

Conclusion. We presented a systematic synthesis of bulk samples of the 12442 phase using a combination of cryogenic mechanical grinding and solid-state reaction methods. The synthesis methods described in the literature yield satisfactory results only for compounds containing calcium in the $\text{M}\text{Ca}_2\text{Fe}_4\text{As}_4\text{F}_2$ system. In contrast, compounds involving rare earth metals (such as Sm and Dy) could not be successfully synthesized using similar methods. The obtained superconductor critical parameters were consistent with those from other studies. The temperature-dependent vortex activation energy revealed two distinct thermally activated flux flow regimes in both systems. The field dependencies of the activation energy $U_0(H)$ suggest a shift in the characteristics of vortex matter in these regimes, indicating a dimensional crossover from 3D to 2D vortex liquid, reminiscent of copper-based high temperature superconductors.

Funding. This work was supported by the Russian Science Foundation (project # 23-12-00307).

Conflict of interest. The authors of this work declare that they have no conflicts of interest.

1. Z. C. Wang, C. Y. He, S. Q. Wu, Z. T. Tang, Y. Liu, A. Abulimit, C.-M. Feng, and G. H. Cao, *J. Am. Chem. Soc.* **138**(25), 7856 (2016); <https://doi.org/10.1021/jacs.6b04538>.
2. Z. Wang, C. He, Z. Tang, S. Wu, and G. Cao, *Sci. China Mater.* **60**, 83 (2017); <https://doi.org/10.1007/s40843-016-5150-x>.
3. X. Yi, M. Li, X. Xing, Y. Meng, C. Zhao, and Z. Shi, *New J. Phys.* **22**(7), 073007 (2020); <https://doi.org/10.1088/1367-2630/ab9427>.
4. N. R. Werthamer, E. Helfand, and P. C. Hohenberg, *Phys. Rev.* **147**, 295 (1966); <https://doi.org/10.1103/PhysRev.147.295>.
5. G. Blatter, M. V. Feigel'man, V. B. Geshkenbein, A. I. Larkin, and V. M. Vinokur, *Rev. Mod. Phys.* **66**, 1125 (1994); <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.66.1125>.
6. Z. Liu, C. Wang, C. Xu, M. Hao, H.-M. Cheng, W. Ren, and N. Kang, *2D Mater.* **6**, 021005 (2019); <https://doi.org/10.1088/2053-1583/ab0d2e>.
7. C. Zhang, T. Hu, T. Wang, Y. Wu, A. Yu, J. Chu, H. Zhang, X. Zhang, H. Xiao, W. Peng, Z. Di, S. Qiao, and G. Mu, *2D Mater.* **8**, 025024 (2021); <https://doi.org/10.1088/2053-1583/abdaba>.
8. H. Zhang, Y. Fang, T. Wang, Y. Liu, J. Chu, Zh. Li, D. Jiang, G. Mu, Z. Di, and F. Huang, *Phys. Rev. B* **103**, L180503 (2021); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.103.L180503>.

Корреляционные функции пассивного скаляра как мера статистики градиента скорости¹⁾

С. С. Вергелес²⁾

Институт теоретической физики им. Л. Д. Ландау РАН, 142432 Черноголовка, Россия

Национальный исследовательский университет “Высшая школа экономики”, 101000 Москва, Россия

Поступила в редакцию 24 мая 2024 г.

После переработки 9 июля 2024 г.

Принята к публикации 18 июля 2024 г.

Мы рассматриваем перемешивание пассивной примеси в случайном потоке в пределе слабой молекулярной диффузии, для которого существует диапазон масштабов между малым диффузионным масштабом и относительно большой корреляционной длиной градиента поля скорости потока. В этом диапазоне масштабов при описании эволюции исходного распределения примеси в пространстве в окрестности некоторой лагранжовой траектории поле скорости достаточно приблизить линейным профилем. Мы связываем корреляционные функции концентрации примеси второго и четвертого порядка со статистикой аффинной деформации малого элемента объема жидкости. Тогда как парная корреляционная функция отображает статистику растяжения только по главному направлению, корреляционная функция четвертого порядка на своих угловых особенностях отображает полную статистику растяжений в трехмерном течении. В двумерном течении поведение на угловых особенностях корреляционной функции четвертого порядка обладает другими свойствами и существенно зависит от коэффициента диффузии. Наши выводы применимы для любого статистически однородного во времени градиента поля скорости, что делает их практически значимыми с точки зрения измерения этой статистики.

DOI: 10.31857/S0370274X24080228, EDN: BAQNZH

Введение. Статистика поля скорости случайно-го потока на малых расстояниях, где скорость можно приблизить линейной функцией координат, определяет статистику перемешивания примесей с малым коэффициентом диффузии [1, 2] и мелкомасштабного магнитного динамо при малом магнитном числе Прандтля [3]. Важнейшей характеристикой этой статистики является распределение степеней деформаций элемента жидкости потоком в зависимости от времени, в частности значение главной экспоненты Ляпунова [4]. Ляпуновскими экспонентами λ_i называются средние логарифмические скорости растяжения/сжатия по ортогональным направлениям, где индекс $i = 1, \dots, d$, а размерность течения $d = 2, 3$. Хвосты функции распределения экспонент растяжения ρ_i определяют статистические свойства как перемешивания скалярных полей [5, 6], так и мелкомасштабного магнитного динамо [7]. Статистику градиента скорости можно использовать и в качестве косвенной меры статистических свойств турбулентного потока в инерционном интервале [8]. Например,

нарушение инвариантности по отношению к инверсии времени в статистике скорости в инерционном интервале существенно влияет на порог генерации в мелкомасштабном магнитном динамо для случая малых магнитных чисел Прандтля [9]. Указанное нарушение инвариантности проносится до самых малых масштабов турбулентности, где оно приводит к асимметрии функции распределения экспонент растяжения ρ_i [5].

Извлечение статистики градиента скорости из результатов численного счета имеет то преимущество, что оказывается доступной полная информация о поле скорости. Однако недостатком этого подхода является ограниченность объема исходных данных по причине ограниченности вычислительных ресурсов [10]. В эксперименте объем данных потенциально гораздо больше, но, с другой стороны, он оказывается неполным. Одним из способов измерения поля скорости является визуализация течения путем добавления в жидкость красителей [11] с низким значением молекулярной диффузии, т.е. с большим числом Шмидта. Концентрацию красителя, не оказывающего существенного обратного влияния на течение, принято называть пассивным скаляром. Статистические свойства дефор-

¹⁾См. дополнительный материал к данной статье на сайте нашего журнала www.jetpletters.ac.ru

²⁾e-mail: ssver@itp.ac.ru

мации малых элементов жидкости на больших временах наиболее полно отображает распадная задача, в которой исходное распределение скаляра подвергается переносу течением и воздействию диффузии, в результате чего в итоге наступает его полная гомогенизация. В численном исследовании [12] и экспериментальной работе [13] исследовалась одноточечная статистика скаляра как функция прошедшего времени. Измеренное поведение моментов в двумерном течении [12] сравнивалось с теоретическими предсказаниями, связывающими его со статистикой главной экспоненты растяжения ρ_1 [5]. Стоит подчеркнуть, что статистика перемешивания определяется авто-корреляционными свойствами градиента скорости в лагранжевых координатах. Поэтому свойства перемешивания должны отображать, например, факт существования в трехмерном турбулентном потоке долго-живущих когерентных структур [14].

Помимо одноточечных моментов, важную информацию несут разноточечные корреляционные функции скаляра. Первой из них является парная корреляционная функция F . Она связана со статистикой главной экспоненты растяжения, но не улавливает сильно анизотропное распределение скаляра для каждой конкретной реализации скорости течения. Это распределение, схематично изображенное на рис. 1, почти однородно вдоль главного направления растяжения и быстро изменяется вдоль направления сжатия. Информацию о таком слоистом распределении скаляра сохраняет корреляционная функция четвертого порядка F_4 . Если ее точки можно разделить на две пары, в которых соединяющие точки отрезки параллельны друг другу, то значение F_4 оказывается намного больше, чем для произвольного расположения точек. Это мы называем угловой особенностью корреляционной функции четвертого порядка, которая выражает собой факт слоистого распределения скаляра в пространстве.

В этой работе мы связываем корреляционные функции F , F_4 с функцией распределения экспонент растяжения $P(t, \{\rho_i\})$ в случае произвольной статистики градиента скорости. Мы определяем поведение F_4 на угловых особенностях. В двумерном течении соотношение между F_4 и $P(t, \rho_1)$ оказывается нелокальным по времени и зависящим от диффузии, и, таким образом, поведение F_4 на угловых особенностях существенно отличается от трехмерного случая; для двумерного течения мы рассматриваем модель коротко-коррелированного градиента скорости при получении окончательных результатов. Отметим, что в [6] получены только некоторые степен-

ные асимптотики корреляционных функций, здесь мы определяем полное их поведение.

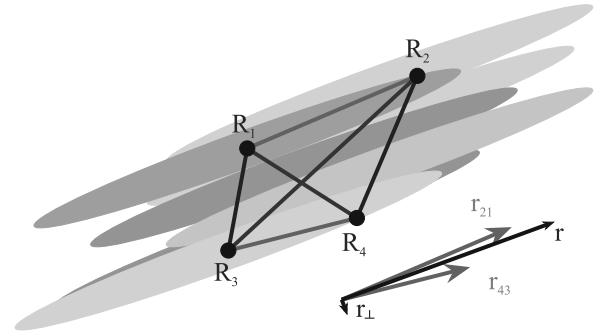


Рис. 1. (Цветной онлайн) Схематическое изображение разделения на доусредненные корреляционной функции 4-го порядка на сумму произведений парных средних (16)

Общие соотношения. Уравнением, описывающим динамику пассивного скаляра ϑ , переносимого случайным потоком $\mathbf{v}$ и подверженного молекулярной диффузии с коэффициентом κ , является

$$\partial_t \vartheta + (\mathbf{v} \nabla) \vartheta = \kappa \Delta \vartheta. \quad (1)$$

В этом уравнении величины ϑ , $\mathbf{v}$ являются функциями времени t и координаты $\mathbf{r}$. Мы предполагаем, что статистика поля скорости течения $\mathbf{v}$ однородна во времени и пространстве и изотропна. Коэффициент диффузии κ предполагается настолько малым, а пространственное распределение скаляра настолько мелкомасштабным, что для описания локальной динамики скаляра поле скорости $\mathbf{v}$ достаточно считать гладким, приблизив его линейной функцией координат. В случае изотропной турбулентности это означает, что число Шмидта велико, $Sc = \nu/\kappa \gg 1$, где ν — кинематическая вязкость жидкости. Чтобы проследить за процессом перемешивания, перейдем в систему отсчета, движущуюся вместе с некоторой лагранжевой частицей. В ней скорость может быть приближена линейной зависимостью

$$v_i = \sigma_{ik} r_k. \quad (2)$$

Среднее по времени или по статистическому ансамблю $\langle \sigma_{ik} \rangle_\sigma = 0$, а след $\text{tr } \hat{\sigma} = 0$ вследствие несжимаемости течения. Уравнение (1) принимает вид

$$\partial_t \vartheta + \sigma_{ik} r_k \partial_i \vartheta = \kappa \Delta \vartheta. \quad (3)$$

Матрица градиента скорости $\hat{\sigma}$ в (3) задает динамику аффинной деформации $\hat{W}$ элемента жидкости, производимой течением, $\partial_t \hat{W} = \hat{\sigma} \hat{W}$, с начальным условием $\hat{W}|_{t=0} = \hat{1}$. Обозначим $\exp(2\rho_i)$ собственные

значения симметричной матрицы $\hat{W}\hat{W}^T$ (ρ_i предполагаются расположенными в порядке убывания, вследствие несжимаемости течения $\rho_1 + \dots + \rho_d = 0$). При типичных реализациях случайного процесса $\hat{\sigma}(t)$ логарифмические степени растяжения элемента жидкости меняются в среднем линейно со временем, $\langle \rho_i \rangle_\sigma = \lambda_i t$. Наибольшая скорость роста λ_1 есть экспонента Ляпунова λ для потока, она определяет среднюю логарифмическую скорость удаления двух близко расположенных лагранжевых траекторий. Поскольку в силу предполагаемой однородности статистики поля скорости в пространстве и времени мы полагаем статистику случайного $\hat{\sigma}(t)$ однородной по времени на фиксированной лагранжевой траектории и не зависящей от выбора этой траектории, то существует функция распределения экспонент растяжения $P(t, \{\rho_i\})$. Если же время корреляции $\hat{\sigma}(t)$ мало по сравнению со временем наблюдения, то вероятность значительных отклонений ρ_i описывается функцией Крамера S [5],

$$P(t, \{\rho_\alpha\}) = \frac{\sqrt{|\partial_{\alpha\beta} S|}}{\sqrt{(2\pi\tau)^{d-1}}} \exp\left(-\tau S\left(\frac{\{\rho_\alpha\}}{\tau}\right)\right), \quad (4)$$

где безразмерное время $\tau = \lambda t$, индексы α, β пробегают значения от 1 до $d-1$, $\{\rho_\alpha\}$ — совокупность соответствующих степеней растяжения. Минимум $S = 0$ всюду вогнутой вниз функции Крамера S достигается при $\rho_\alpha = \lambda_\alpha t$, в этой точке гессиан равен $|\partial_{\alpha\beta} S|$. Обратим внимание, что, например, в трехмерном турбулентном потоке существуют когерентные структуры, характерные повышенным значением градиента скорости, и сохраняющиеся на временах, заметно превышающих время оборота самых крупных вихрей в течении [14]. Это означает, что время корреляции процесса $\hat{\sigma}(t)$ вполне может превышать характерное время перемешивания скаляра, так что соотношение (4) не имеет места.

Парная корреляционная функция. Любая корреляционная функция пассивного скаляра является результатом усреднения как по статистике источника, так и по статистике случайного течения. Зафиксируем реализацию случайного течения. Тогда статистика скаляра определяется его начальным распределением, которое в нашей постановке задачи является частью метода измерения статистики поля скорости, и должно выбираться таким, чтобы вносить минимальную степень искажения в результаты измерения. Поэтому мы предполагаем, что одноточечная статистика этого распределения является гауссовой с нулевым средним. В таких условиях полная статистика, включающая пространственные

корреляции скаляра, определяется “частично усредненной” парной корреляционной функцией

$$\mathcal{F}(t, \mathbf{r}) = \langle \vartheta(t, 0) \vartheta(t, \mathbf{r}) \rangle_f, \quad (5)$$

которая является результатом усреднения только по статистике начальных условий. Частично усредненная $\mathcal{F}$ удовлетворяет уравнению

$$\partial_t \mathcal{F} + \sigma_{ik} r_k \partial_i \mathcal{F} = 2\kappa \Delta \mathcal{F}. \quad (6)$$

Парная корреляционная функция есть результат усреднения частично корреляционной функции по статистике скорости, $F(t, \mathbf{r}) = \langle \mathcal{F}(t, \mathbf{r}) \rangle_\sigma$. В начальный момент времени $\mathcal{F}(t=0, \mathbf{r}) = \Theta(r)$, где изотропная в пространстве функция $\Theta(r)$ убывает на расстоянии порядка l .

Сперва покажем, что уравнение на частично усредненную парную корреляционную функцию $\mathcal{F}(t, \mathbf{r})$ (6) в бездиффузионном пределе $\kappa = 0$ эквивалентно уравнению на в том же смысле частично усредненную функцию распределения $\mathcal{P}$ главной логарифмической степени растяжения $\rho \equiv \rho_1$. Уравнение на $\mathcal{P}$ может быть получено из уравнения

$$\frac{dr_i}{dt} = \sigma_{ik} r_k, \quad (7)$$

на вектор $\mathbf{r}$, соединяющий две близкие лагранжевы траектории, вытекающего из (2). Решением (7) является $\mathbf{r}(t) = \hat{W}\mathbf{r}(0)$, и оно же определяет решение (6) в пределе нулевой диффузии, $\mathcal{F}(t, \mathbf{r}) = \Theta(|\hat{W}^{-1}\mathbf{r}|)$. Значит, $\mathcal{F}$ оказывается существенно отличным от нуля, если вектор $\mathbf{r}$ удовлетворяет уравнению (7) с начальным условием $|\mathbf{r}(0)| \lesssim l$, т.е. $\mathbf{r}(t)$ с экспоненциальной точностью определяется главным собственным значением матрицы $\hat{W}$, так что $P(t, \rho)$ и $F(t, r)$ должны быть связаны между собой через соотношение $\rho = \ln(r/l)$. Для того, чтобы показать это на языке уравнений, введем единичный вектор $\mathbf{n} = \mathbf{r}/r$ и проектор на ортогональные ему направления $\delta_{ik}^\perp = \delta_{ik} - n_i n_k$. Скорости изменения степени растяжения ρ и направления $\mathbf{n}$ согласно (7) равны $\dot{\rho} = \sigma_{ik} n_i n_k$ и $\dot{n}_i = \delta_{il}^\perp \sigma_{lk} n_k$ соответственно. Динамическое уравнение на недоусредненную функцию распределения $\mathcal{P}(t; \rho, \mathbf{n})$ есть

$$\partial_t \mathcal{P} = -\partial_\rho (\dot{\rho} \mathcal{P}) - \delta_{ik}^\perp \frac{\partial}{\partial n_k} (\dot{n}_i \mathcal{P}). \quad (8)$$

Проектор $\delta_{ik}^\perp$ в правой части (8) обеспечивает сохранение длины вектора $\mathbf{n}$ в процессе движения. Прямой проверкой можно убедиться (см. дополнительные материалы, пункт А), что уравнение (8) переходит в уравнение (6) с $\kappa = 0$, если положить

$$\mathcal{P} = (r/l)^d \mathcal{F}. \quad (9)$$

В (9) множитель r^d есть якобиан перехода от переменных $\mathbf{r}$ к переменным $\{\rho, \mathbf{n}\}$. Сохранение интеграла Коррзина $C = \int d^d r \mathcal{F}$ соответствует сохранению полной вероятности для плотности распределения $\mathcal{P}$.

Теперь произведем в обеих частях (9) усреднение по статистике процесса $\sigma_{ik}(t)$, считая, что она является изотропной. Например, в эксперименте типа [13] это усреднение может быть сведено к усреднению по времени при фиксированном расстоянии (определяющем время эволюции t) от источника скаляра до находящейся вниз по течению области наблюдения. В результате останется только радиальная зависимость:

$$F(t, r) = (l/r)^d P(t, \rho). \quad (10)$$

Для трехмерного потока в правой части (10) стоит функция распределения P , проинтегрированная по второй степени растяжения ρ_2 :

$$P(t, \rho) = \int d\rho_2 P(t, \rho, \rho_2). \quad (11)$$

Следует отметить, что, конечно, равенство (10) выполняется, если совпадают начальные условия для обеих функций. В действительности это не совсем так, поскольку для P предполагается, что $\rho(0) = 1$, а для F — что $|\mathbf{r}(0)| \lesssim l$. Однако на больших временах $\tau \gg 1$ это становится несущественным различием, см. [15], где равенство (11) получено для двумерного потока путем прямого усреднения F по статистике скорости. Равенство (10) имеет место на масштабах больше диффузионного масштаба (масштаба Бэтчелора) $r_\kappa = \sqrt{2\kappa/\lambda}$, при $r \gg r_\kappa$. На малых масштабах $r \lesssim r_\kappa$ диффузия сглаживает поведение корреляционной функции, так что $F(t, 0) \sim F(t, r_\kappa)$.

Поскольку частично усредненная корреляционная функция 4-го порядка $\mathcal{F}_4$ выражается через $\mathcal{F}$ вследствие предположенной нами гауссовости исходного распределения скаляра, в целях упрощения дальнейших рассуждений характеризуем пространственную зависимость корреляционной функции $\mathcal{F}$ скаляра конечным числом параметров, построив матрицу моментов распределения скаляра [5]

$$I_{il}(t) = (l^2 C)^{-1} \int \mathcal{F}(t, \mathbf{r}) r_i r_l d^d r \quad (12)$$

с начальным условием $I_{il}(t=0) = \delta_{il}$ (мы предполагаем, что интеграл в (12) является сходящимся). Начальное условие для матрицы $\hat{I}$ является определением для характерного размера l клякса скаляра в начальный момент времени. Из (6) следует, что матрица моментов удовлетворяет уравнению

$$\frac{d\hat{I}}{dt} = \hat{\sigma}\hat{I} + \hat{I}\hat{\sigma}^T + \frac{2\lambda}{\text{Pe}}\hat{I}, \quad (13)$$

где индекс “ T ” означает транспонирование матрицы, $\hat{1}$ — единичная матрица, число Пекле $\text{Pe} = l^2/r_\kappa^2 \gg 1$ велико. Диагонализуем матрицу моментов, представив ее в виде $\hat{I} = \hat{O}^T \hat{M} \hat{O}$, где $\hat{O}$ — ортогональная матрица, а элементы диагональной матрицы $\hat{M}$ суть $M_{ii} = \exp(2\mu_i)$. Для тех направлений, по которым происходит растяжение, а не сжатие (таким направлением точно является 1-е, и, может быть, 2-е для трехмерного течения), диффузия несущественна, так что $\mu_1 = \rho_1$ и, может быть, $\mu_2 = \rho_2$. Для последнего направления следует сравнивать текущий масштаб с r_κ : если $le^{\rho_d} \lesssim r_\kappa$, то $le^{\mu_d} \sim r_\kappa$.

Можно заметить, что частный вид пространственного профиля частично усредненной корреляционной функции $\mathcal{F}$ — гауссов профиль

$$\mathcal{F}(t, \mathbf{r}) = \exp \left(- \sum_{i=1}^d \mu_i - \frac{\text{tr}(\hat{M}^{-1} \hat{O} \mathbf{r} \mathbf{r}^T \hat{O}^T)}{2l^2} \right) \quad (14)$$

является решением уравнения на $\mathcal{F}$ (6), при этом определение (12) самосогласовано. В начальный момент времени, когда $\hat{M} = \hat{1}$, логично назвать пространственный профиль (14) одномасштабным. Одномасштабное распределение скаляра в начальный момент времени является оптимальным для измерения статистики растяжений, минимально искажая связь (10). Процесс усреднения выражения (14) по статистике скорости на временах $\tau \gg 1$ можно представить как независимые усреднения по изотропной статистике поворотов $\hat{O}$ и статистике растяжений m_i кляксы скаляра [6].

Корреляционная функция четвертого порядка. Частично усредненная корреляционная функция четвертого порядка

$$\mathcal{F}_4(t, \{\mathbf{R}_\mu\}) = \left\langle \prod_{\mu=1}^4 \vartheta(t, \mathbf{R}_\mu) \right\rangle_f \quad (15)$$

выражается через парные корреляционные функции (5),

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_4(t, \{\mathbf{R}_\mu\}) = & \mathcal{F}(t, \mathbf{r}_{21}) \mathcal{F}(t, \mathbf{r}_{43}) + \\ & + \mathcal{F}(t, \mathbf{r}_{31}) \mathcal{F}(t, \mathbf{r}_{42}) + \mathcal{F}(t, \mathbf{r}_{41}) \mathcal{F}(t, \mathbf{r}_{32}), \end{aligned} \quad (16)$$

вследствие предположенной нами гауссовости статистики пассивного скаляра, где $\mathbf{r}_{\mu\nu} = \mathbf{R}_\mu - \mathbf{R}_\nu$. Если поток имеет линейный в пространстве профиль вида (2), то динамика каждого слагаемого в правой части (16) оказывается независимой [16]. Поэтому в дальнейшем под $\mathcal{F}_4$ мы понимаем отдельно первое слагаемое в правой части (16), зависящее только от $\mathbf{r}_1 \equiv \mathbf{r}_{21}$ и $\mathbf{r}_2 \equiv \mathbf{r}_{43}$ и удовлетворяющее уравнению

$$\partial_t \mathcal{F}_4 + \sigma_{ik} r_{1k} \partial_{1i} \mathcal{F}_4 + \sigma_{ik} r_{2k} \partial_{2i} \mathcal{F}_4 = 2\kappa(\Delta_1 + \Delta_2) \mathcal{F}_4, \quad (17)$$

сравни с (6).

Усредненное по изотропной статистике скорости $F_4 = \langle \mathcal{F}_4 \rangle_\sigma$ зависит только от трех переменных — абсолютных значений векторов $|\mathbf{r}_1|$, $|\mathbf{r}_2|$ и угла θ между ними, который, по определению, меняется в пределах $0 \leq \theta < \pi$. Если же в начальный момент времени распределение скаляра одномасштабно, т.е. верно (14), то $\mathcal{F}_4$ задается тем же (14), но с удвоенной суммой под экспонентой и заменой $\mathbf{r}\mathbf{r}^T \rightarrow \hat{\mathcal{R}} = \mathbf{r}_1 \mathbf{r}_1^T + \mathbf{r}_2 \mathbf{r}_2^T$. Поскольку матрица $\hat{\mathcal{R}}$ имеет ранг не более двух, то это означает, что $\langle \mathcal{F}_4 \rangle_\sigma$ зависит в таком случае только от двух переменных — положительных собственных значений r^2 и $r_\perp^2$ матрицы $\hat{\mathcal{R}}$. Введем вектора $\mathbf{r}$ и $\mathbf{r}_\perp$, по абсолютному значению равные r и $r_\perp$ и являющиеся собственными для матрицы $\hat{\mathcal{R}}$. Описанные геометрические построения изображены на рис. 1. Теперь повторим наши рассуждения в пределе нулевой диффузии, сделанные для парной корреляционной функции. Поскольку в этом пределе $\mathcal{F}_4 = \Theta(\sqrt{\text{tr}((\hat{W}\hat{W}^T)^{-1}\hat{\mathcal{R}})})$, то в трехмерном случае динамика $F_4(t, r, r_\perp)$ совпадает с динамикой функции распределения логарифмических степеней растяжения $P(t, \rho, \rho_2)$, если положить $\rho = \ln(r/l)$ и $\rho_2 = \ln(r_\perp/l)$. Отметим, что связь $A = \exp(\rho + \rho_2)$ между площадью поверхности $A = rr_\perp/l^2$, натянутой на вектора $\mathbf{r}_{1,2}$, и плотностью функции распределения P , была установлена в [17]. При исследовании угловых особенностей F_4 нас интересует предел $r_\perp \ll r$. С учетом якобиана перехода от $\mathbf{r}_{1,2}$ к ρ, ρ_2 при изотропной статистике и выбранных нормировок, получаем

$$P(t, \rho, \rho_2) = \frac{1}{2} \left(\frac{r}{l}\right)^4 \left(\frac{r_\perp}{l}\right)^2 F_4(t, r, r_\perp) \quad (18)$$

в качестве обобщения (10). В дополнительных материалах, пункт А связь (18) показывается непосредственными вычислениями, как это было сделано выше для парной корреляционной функции F . Выражение для диффузионного слагаемого (17) есть $\kappa(\partial_r^2 + (1/r)\partial_r + (\partial/\partial r_\perp)^2)F_4$ в пределе $r \gg r_\perp$, поэтому связь (18) нарушается на масштабах $r, r_\perp \lesssim r_\kappa$.

Двумерное течение. В двумерном течении равенство типа (18) неприменимо в силу отсутствия второго независимого направления деформации. Как будет показано ниже, угловая особенность функции $F_4(t)$ определяется не только мгновенным значением $P(t, \rho)$, но также всей историей эволюции $\rho(t)$, а также величиной диффузии. Получить простую связь, аналогичную (18), оказывается затруднительным, если не невозможным. Мы поэтому, во-первых,

сделаем упрощающее предположение, что время наблюдения велико, так что соотношение (4) имеет место быть. Определенным основанием для этого является почти полное отсутствие эффекта перемежаемости в двумерном турбулентном потоке [18]. Во-вторых, окончательные выражения мы получим для коротко-коррелированной во времени модели градиента скорости.

Если верно (4), то значение F_4 технически наиболее просто найти путем определения оптимальной флуктуации, формирующей корреляционную функцию F_4 при данных значениях ее параметров. Под оптимальной флуктуацией [5, 6] мы понимаем реализацию процесса $\hat{\sigma}$, которая с учетом вероятности ее реализации (определяющейся функцией $P(4)$) обеспечивает наибольший вклад в корреляционную функцию. Этот метод применим, когда реализации, существенно отличающиеся от оптимальной, вносят значительно меньший вклад в среднее. Окончательные выражения для F_4 мы вычисляем с функцией Крамера S , полученной для коротко-коррелированной во времени модели поля скорости. Эти выражения совпадают с результатом прямого решения уравнения Фоккера–Планка на F_4 , см. дополнительные материалы, пункт В.

Приступим к усреднению первого слагаемого в (16) с $\mathcal{F}$, имеющим вид (14), путем поиска оптимальной флуктуации. В двумерном случае усреднение по статистике матрицы поворота $\hat{O}$ сводится к усреднению по одному углу. Определим условия того, что амплитуда второго слагаемого под экспонентой в (14) не превышала по порядку величины единицу, и, таким образом, производился ненулевой (не экспоненциально малый) вклад в F_4 . Во-первых, должна обеспечиваться принципиальная возможность при каком-либо повороте $\hat{O}$ обоим векторам $\mathbf{r}_{1,2}$ одновременно поместиться в эллипс с полуосями $l \exp(\mu_{1,2})$. Для этого должно выполняться требование $e^{\mu_1} \gtrsim r/l$ и $e^{\mu_2} \gtrsim r_\perp/l$. Во-вторых, пара векторов $\mathbf{r}_{1,2}$ должна действительно поместиться в эллипс. Это требование сокращает диапазон допустимых поворотов $\hat{O}$ с его максимального значения π , если $e^{\mu_2} < r/l$. В этом случае доля полного оборота, вносящая существенный вклад в среднее, оценивается как $(l/r)e^{\mu_2}$. Таким образом, F_4 после явного усреднения по углу оказывается равной выражению

$$F_4 \sim \left\langle \exp(-2\rho - 2\mu_2 - \chi(a - \mu_2)) \theta(\rho - a) \theta(\mu_2 - a_\perp) \right\rangle_\rho, \quad (19)$$

в котором остается провести усреднение по статистике ρ . В (19) мы ввели для краткости $a = \ln(r/l)$

и $a_{\perp} = \ln(r_{\perp}/l)$, $\theta(x > 0) = 1$, $\theta(x < 0) = 0$ и $\chi(x) = x\theta(x)$.

Теперь приступим к усреднению по статистике растяжений кляксы в (19). Сперва заметим, что перенос двумерным несжимаемым потоком сохраняет площадь, натянутую на любой жидкий контур, т.е. $A = rr_{\perp}/l^2 = \text{const}$ в отсутствии диффузии. Следовательно, если пренебречь молекулярной диффузией, то у корреляционной функции четвертого порядка F_4 должна отсутствовать динамика по переменной A . Поскольку начальное состояние $F_4(0) = \exp(-J)$ (где “момент инерции” $J = (r^2 + r_{\perp}^2)/2l^2$) не зависит от A , то и в последующие моменты времени F_4 должна зависеть только от J . И действительно, в области $a_{\perp} < \mu_2$ ненулевых значений (19) это выражение не зависит от $r_{\perp} \ll r$.

Определим условие, при котором применима техника усреднения (19), основанная на поиске оптимально флуктуации. Характерным масштабом для экспонент ρ_i является $a_{\kappa} = \ln \sqrt{\text{Re}}$. Типичные флуктуации $\delta\rho_i \sim \sqrt{\tau}$ на фоне оптимальной флуктуации должны быть малы по сравнению с этим масштабом. Поэтому условием применимости концепции оптимальной флуктуации является

$$\delta\rho \ll a_{\kappa}, \quad \Rightarrow \quad \tau \ll (\ln \text{Pe})^2 = 4a_{\kappa}^2. \quad (20)$$

Поскольку мы считаем число Пекле экспоненциально большим, $\ln \text{Pe} \gg 1$, то мы в дальнейшем ограничиваемся рассмотрением только не слишком больших времен (20).

Далее конкретные вычисления будем проводить для модели коротко-коррелированного во времени поля скорости, для которого функция Крамера [19]

$$S(\rho/\tau) = (\rho/\tau - 1)^2/2, \quad S(-\xi) = S(\xi) + 2\xi. \quad (21)$$

Можно показать, что симметрия функции Крамера (21) сохраняется для любого течения, статистика которого инвариантна по отношению к обращению времени [15]. Рассмотрим сначала предел, когда диффузией можно пренебречь. Тогда ненулевой (т.е. не экспоненциально малый) результат для (19) получается только тогда, когда $A \lesssim 1$, т.е. $a + a_{\perp} < 0$. Результат усреднения (19) с весом, задаваемым энтропийной функцией (21), определяется значениями $\rho \approx a$ если $a > 0$. В итоге приходим к тому, что

$$0 < a < a_{\kappa}, \quad a + a_{\perp} < 0: \quad F_4 \sim \exp\left(-\frac{\tau}{2}(1 + \xi)^2\right), \quad (22)$$

где $\xi = a/\tau = (1/\tau) \ln(r/l)$. Выражение (22) по порядку величин совпадает с выражением для парной корреляционной функции $F(t, r)$, полученным согласно

(10). Ответ (22) верен только при не слишком больших расстояниях $r < l^2/r_{\kappa}$, поскольку в противном случае диффузионный масштаб r_{κ} будет достигнут меньшим размером кляксы $le^{-\mu_2}$. Отметим, что на промежуточной асимптотике $r \ll e^{\tau}$ решение (22) спадает обратно пропорционально расстоянию и экспоненциально во времени,

$$F_4 = \frac{e^{-\tau/2}}{\sqrt{4\pi\tau}r}. \quad (23)$$

Если условие (20) не выполнено, то результат (22) усреднения изменяется и становится зависящим от коэффициента диффузии.

Пусть теперь, наоборот, диффузионный масштаб уже достигнут меньшим размером кляксы, то есть $r \gg l^2/r_{\kappa}$. Рассмотрим сначала коллинеарную геометрию, когда длина меньшего из векторов находится под диффузионным масштабом, $r_{\perp} \lesssim r_{\kappa}$. Результат усреднения (19) по-прежнему определяется значениями $\rho \approx a > a_{\kappa}$, так что

$$a > a_{\kappa}, \quad a_{\perp} \lesssim -a_{\kappa}: \quad F_4 \sim \frac{l^2}{r_{\kappa}r} \exp\left(-\frac{\tau}{2}(1 + \xi)^2\right). \quad (24)$$

По сравнению с (22) в (24) присутствует дополнительный малый алгебраический множитель, т.е. функция F_4 оказывается малой по сравнению с парной корреляционной функцией $F(t, r)$.

Далее рассмотрим нарушение коллинеарности в условиях существенного влияния диффузии, когда $r_{\kappa} \ll r_{\perp} \ll r$ при $rr_{\perp} \gg l^2$. С одной стороны, неравенство $rr_{\perp}/l^2 \gg 1$ предполагает вследствие наличия θ -функций в (19), что $\rho_1 + \mu_2 = a + a_{\perp} > 1$, т.е. что диффузионный масштаб r_{κ} уже существенно достигнут меньшим размером кляксы le^{μ_2} . С другой стороны, в момент наблюдения этот меньший размер существенно превышает диффузионный масштаб, $le^{\mu_2} \gtrsim r_{\perp} \gg r_{\kappa}$. Это означает, что оптимальная флуктуация характеризуется немонотонным поведением степени растяжения $\rho(t')$, $t' < t$: сначала она вырастает до значения $\rho^{(i)} = a + a_{\perp} + a_{\kappa}$ в некоторый промежуточный момент $\tau^{(i)}$, $\rho(\tau^{(i)}) = \rho^{(i)}$, а затем падает на величину $a_{\perp} + a_{\kappa}$ до значения $\rho(t) = a$. В результате падения меньший размер вырастает от диффузионного масштаба r_{κ} до конечного размера $r_{\perp}$. На рисунке 2 оптимальная флуктуация для $\rho(t')$ изображена черным цветом, а для $\mu_2(t')$ — розовым. Отметим, что соотношение между a и a_{κ} в этих рассуждениях может быть произвольным.

По промежуточному времени $\tau^{(i)}$ следует провести оптимизацию. Однако непосредственно этого делать нет нужды, поскольку благодаря симметрии

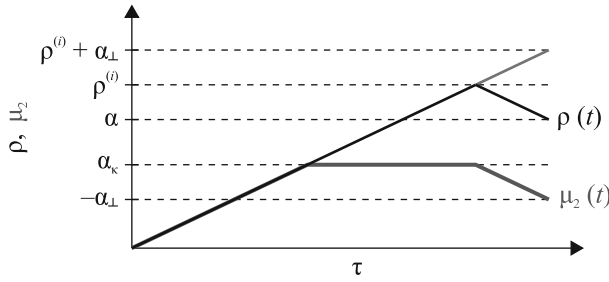


Рис. 2. (Цветной онлайн) Оптимальная флуктуация, формирующая корреляционную функцию скаляра четвертой степени. Максимальное значение степени растяжения $\rho^{(i)} = a_\kappa + a + a_\perp$

функции Крамера (21) вероятность такой траектории равна вероятности траектории с монотонным ростом $\rho_1(t')$ от нуля до $\rho(t) = \rho^{(i)} + a_\perp + a_\kappa = \ln(rr_\perp^2/r_\kappa^2 l)$, помноженный на фактор $(r_\kappa/r_\perp)^2$. Построенная композитная флуктуация $\rho(t')$ изображена на рис. 2 черно-зеленым цветом. В результате корреляционная функция оказывается равной по порядку величины

$$F_4 \sim \frac{l^2 r_\perp}{r_\kappa^2 r} \exp \left(-\frac{\tau}{2} \left(1 + \frac{a + 2a_\perp + 2a_\kappa}{\tau} \right)^2 \right) \quad (25)$$

при $a > a_\kappa$ и $a_\perp \lesssim -a_\kappa$. Выражение (25) переходит непрерывно в коллинеарный предел (24) при $r_\perp \rightarrow r_\kappa$ в области $r \gg l^2/r_\kappa$, соответствующей существенно влиянию диффузии. Положим, что $r_\perp$ не сильно превосходит диффузионный масштаб r_κ и разложим экспоненту в (25) по $a_\perp + a_\kappa$:

$$F_4 \sim \frac{l^2}{r_\kappa r} \exp \left(-\frac{\tau}{2} (1 + \xi)^2 \right) \cdot \left(\frac{r_\kappa}{r_\perp} \right)^p. \quad (26)$$

Здесь первый множитель соответствует коллинеарному пределу (24), а второй множитель — степенной зависимости с показателем $p = 2(\ln(r/l) + \lambda t) - 1$.

Однако в области несущественности диффузии $r \ll l^2/r_\kappa$, т.е. $a < a_\kappa$, выражение (25) не переходит в (22) при $r_\perp \sim l^2/r$: отношение (25) к (22) оценивается как

$$\sim \exp \left(-\frac{2a_\kappa(a_\kappa - a)}{\tau} \right) \ll 1. \quad (27)$$

Таким образом, на расстояниях $r \ll l^2/r_\kappa$ корреляционная функция 4-го порядка имеет угловую особенность δ -функционального типа.

В дополнительных материалах, пункт В получено и решено уравнение Фоккера–Планка на F_4 . Вид этого уравнения существенно упрощается благодаря предположению о том, что F_4 зависит только от переменных A и J . Удастся последовательно получить

асимптотики (22), (24), (25). Продемонстрированное совпадение, с одной стороны, лишний раз подтверждает применимость приближения, основанного на поиске оптимальной флуктуации. С другой стороны, даже после ряда математических упрощений исходного уравнения на F_4 его решение оказалось достаточно громоздким по сравнению с нахождением F_4 методом поиска оптимальной флуктуации.

Закключение. Парная корреляционная функция $F(t, r)$ связана с функцией распределения $P(t, \rho)$ логарифмической степени растяжения посредством степенного множителя, см. (10) для любой размерности течения, $d = 2, 3$. Аналогичное равенство имеет место для корреляционной функции четвертого порядка в трех-мерном течении, см. (18). Подчеркнем, что соотношения (10), (18) верны в условиях любой однородной в пространстве и изотропной статистики скорости. Двумерное течение является низкоразмерным для корреляционной функции четвертого порядка, ее поведение на угловых особенностях существенно зависит от диффузии. Для относительно малого времени корреляции поля скорости в лагранжевых координатах, когда возможно ввести функцию Крамера (4), мы построили оптимальные флуктуации и получили окончательные ответы для поля скорости с гауссовой статистикой, см. (22), (24), (25).

Автор выражает благодарность И. В. Колоколову и В. В. Лебедеву за плодотворные обсуждения.

Финансирование работы. Работа финансировалась за счет средств Института теоретической физики им. Л. Д. Ландау Российской академии наук на выполнение темы #FFWR-2024-0017 “Транспорт в неупорядоченных системах: от наноструктур до турбулентной атмосферы”.

Конфликт интересов. Автор данной работы заявляет, что у него нет конфликта интересов.

1. G. Falkovich, K. Gawędzki, and M. Vergassola, Rev. Mod. Phys. **73**, 913 (2001).
2. D. A. Donzis, K. R. Sreenivasan, and P. K. Yeung, Flow Turbul. Combust. **85**, 549 (2010).
3. A. Brandenburg and K. Subramanian, Phys. Rep. **417**, 1 (2005).
4. P. Mohan, N. Fitzsimmons, and R. D. Moser, Phys. Rev. Fluids **2**, 114606 (2017).
5. E. Balkovsky and A. Fouxon, Phys. Rev. E **60**, 4164 (1999).
6. S. Vergeles, JETP **102**, 685 (2006).
7. M. Chertkov, G. Falkovich, I. Kolokolov, and M. Vergassola, Phys. Rev. Lett. **83**, 4065 (1999).
8. T. Ishihara, T. Gotoh, and Y. Kaneda, Annu. Rev. Fluid Mech. **41**, 165 (2009).

9. A. Kopyev, A. Il'yn, V. Sirota, and K. Zybin, *Annu. Rev. Fluid Mech.* **527**, 1055 (2024).
10. G. You and S. Leung, *Journal of Scientific Computing* **76**, 1407 (2018).
11. E. Villiermaux, *Annu. Rev. Fluid Mech.* **51**, 245 (2019).
12. D. Fereday and P. Haynes, *Phys. Fluids* **16**, 4359 (2004).
13. J. Duplat, C. Innocenti, and E. Villiermaux, *Phys. Fluids* **22**, 035104 (2010).
14. К. П. Зыбин, В. А. Сирота, *Успехи физических наук* **185**, 593 (2015).
15. N. A. Ivchenko, V. V. Lebedev, and S. S. Vergeles, *Phys. Rev. E* **110**, 015102 (2024).
16. E. Balkovsky, M. Chertkov, I. Kolokolov, and V. Lebedev, *JETP Lett.* **61**, 1049 (1995).
17. A. Gamba and I. V. Kolokolov, *J. Stat. Phys.* **85**, 489 (1996).
18. G. Boffetta and R. E. Ecke, *Annu. Rev. Fluid Mech.* **44**, 427 (2012).
19. I. V. Kolokolov, *JETP Lett.* **92**, 111 (2010).

Слабый хаос в фотон-кубитной системе с анизотропным взаимодействием

Ю. Е. Лозовик^{†*}, А. М. Сатанин^{*1)}

[†]Всероссийский научно-исследовательский институт автоматики им. Н. Л. Духова, 127055 Москва, Россия

^{*}Национальный исследовательский университет “Высшая школа экономики”, 101000 Москва, Россия

Поступила в редакцию 23 ноября 2023 г.

После переработки 16 июля 2024 г.

Принята к публикации 18 июля 2024 г.

Рассматривается обобщенная модель взаимодействия сверхпроводникового кубита с электромагнитным полем резонатора, осуществляемая гибридным образом посредством емкости (электро-дипольное взаимодействие) и индуктивности (магнито-дипольное взаимодействие) – анизотропная модель Раби. Показано, что гильбертово пространство анизотропной модели можно расщепить на два ортогональных по псевдоспину подпространства. При этом спектры гамильтонианов, действующих в этих подпространствах, характеризуются сложным поведением. Представлены аналитические и численные расчеты, раскрывающие природу слабого хаоса в рассматриваемой системе. Обсуждается вопрос о классе универсальности анизотропной модели Раби в иерархии систем с квантовым хаосом, а также о возможных следствиях для квантовой теории измерений.

DOI: 10.31857/S0370274X24080234, EDN: CCXLII

1. Введение. В сверхпроводниковых резонаторах со встроенными искусственными атомами (кубитами) [1, 2] взаимодействие фотонов с кубитами в дипольном приближении может быть описано в рамках модели Раби [3–5]. Как хорошо известно, модель Раби достаточно универсальна, поскольку отражает основные черты взаимодействия фотона с двухуровневыми системами, например, в квантовой оптике, поляритонике и микроволновой сверхпроводниковой электронике (резонатор и кубит) и т.п. Последние результаты в данной области исследований изложены в обзорных статьях [6, 7] и в многочисленных публикациях, которые суммированы в обзоре [8], в котором цитируется 1976 работ. Как видно из [8], многие вопросы теории все еще находятся в стадии изучения. Одна из них связана с существованием хаоса в модели Раби, в том числе обобщенной – анизотропной модели Раби (АМР). Такая модель возникает в микроволновой оптике, когда связь отдельного кубита с одномодовым резонатором осуществляется одновременно как посредством емкости (аналог электро-дипольного взаимодействия), так и посредством индуктивности (аналог магнито-дипольного взаимодействия), т.е. имеет место гибридная связь [9–14]. При такой связи поля с кубитом в ней одновременно участвуют зарядовые и

поточные степени свободы джозефсоновской петли. Для приложений важен вопрос о стабильности работы считывающих устройств кубит-резонатор, в данном контексте вопрос об ограничениях на константы электрической и магнитной связи, при которых возможно нарушение стабильности и хаотизация гибридных возбуждений в АМР [15].

Между тем на данный момент мы не находим определенного ответа на вопросы о том: 1) есть ли хаос в АМР?; 2) и если есть, то как надо это понимать?; 3) что можно сказать о том, к какому классу универсальности принадлежит модель?; 4) какие критерии хаоса позволяют это обосновать? Казалось бы, ответ на эти вопросы можно получить из точных решений, полученных как для модели Раби [16], так и для АМР [10–12]. Проблема состоит в том, что решение уравнения Шредингера для модели Раби и АМР представляются в виде рядов трансцендентных функций, которые на конечном этапе необходимо обрывать, а это приводит (в зависимости от параметров гамильтониана) к заметным сдвигам уровней. Вопрос о хаосе в модели Раби ранее затрагивался в работах [17, 18], где приведены результаты численных расчетов для функции распределения межуровневых расстояний матриц $N \times N$ небольшого размера ($N = 200$ в работе [17] и $N = 501$ в [18]), однако, вопрос о природе хаоса и статистике уровней в [17, 18] полностью не раскрыт. Таким образом, мы можем

¹⁾e-mail: asatanin@hse.ru

заклЮчить, что полное понимание вопроса о природе хаоса и его проявлениях в модели Раби и АМР на данный момент отсутствует.

Для ответа на поставленные вопросы мы используем аналитические и численные методы анализа спектра и волновых функций АМР. Проблема, возникающая при изучении хаоса в анизотропной модели, заключается в том, что система обладает скрытой симметрией, которая связана с существованием оператора четности, приводящего к вырождению собственных значений. Решение в случае АМР получается путем обобщения метода, предложенного впервые в работе [19] и использованного (с различными модификациями) многими авторами для модели Раби [7, 12, 18, 20]. В результате получены расщепленные по спину гамильтонианы, удобные для анализа как в случае, когда доминирует электрическое, так и магнитное взаимодействие, и позволяющие исследовать спектральные свойства гамильтониана при слабой и сильной связи кубита с резонатором.

Численные эксперименты показывают, что действующие в этих подпространствах гамильтонианы обладают сложным поведением, поэтому для анализа спектральных свойств целесообразно использовать статистический подход [21–25].

В теории хаоса в классических неинтегрируемых системах наглядные представления о возникновении хаотических областей в фазовом пространстве дает отображение Пуанкаре [26]. В квантовых системах аналогичную роль играет “квантовая паутина” [27], которую мы построили для АМР. Мы обнаружили корреляцию между поведением квантовой паутины и поведением длины локализации гибридных фотон-кубитных мод в зависимости от констант связи, что свидетельствует о связи разрушения сохраняющегося интеграла (обобщенной четности) с перестройкой волновой функции.

Мы вычислили также функцию распределения межуровневых расстояний, которая обычно используется для диагностики квантового хаоса [21, 24, 25, 28, 29]. В теории квантового хаоса установлена связь симметрии гамильтониана со статистикой уровней. Чтобы объяснить переход от пуассоновской статистики к вигнеровской, рассматривают ленточные матрицы (b -матрицы). Меняя ширину ленты, b , можно наблюдать переход от пуассоновской статистики (волновая функция состояний локализована) к вигнеровской статистики (волновая функция делокализована). Чтобы воспользоваться этим подходом для АМР модели, где ширина полосы фиксирована, а диагональные элементы сильно меняются в зависимости от номера, мы совершаем дополнитель-

ное когерентное преобразование, которое позволяет перестроить “нулевое” приближение, своеобразно экранирующее знакопеременные диагональные элементы матрицы. Показано, что с ростом констант связи происходит увеличение степени разветвленности матрицы и изменение статистики матричных элементов. В этом базисе матрица АМР превращается в древовидную матрицу, у которой плотность уровней растет с ростом номера и имеет конечное среднее расстояние, а межуровневые расстояния распределены в конечном интервале.

2. Анизотропная модель Раби и ее предельные аналоги. Обычно в электродинамике квантовых цепей (circuit QED) для реализации схемы считывания используется емкостная связь кубита с резонатором [1, 2]. Ранее в квантовой оптике также обсуждалась дипольная связь атома (квантовая электродинамика оптической ячейки, cavity QED), которая соответствует изотропной модели Раби [3–5]. Обобщение механизма связи может быть легко реализовано с помощью схемы, в которой вместо емкости используется LC -контур [7, 14]. В этом случае для описания связи кубита с резонатором может быть сформулирована обобщенная модель Раби, гамильтониан которой в системе единиц с $\hbar = 1$ имеет вид:

$$H_{AR} = \omega a^\dagger a + \frac{\omega_q}{2} \sigma_z + g_e (a^\dagger + a) \sigma_x + i g_m (a - a^\dagger) \sigma_y, \quad (1)$$

где $a^\dagger$ и a – операторы рождения и уничтожения фотонов; σ_z , σ_x , σ_y – матрицы Паули. Выписанные слагаемые имеют ясный физический смысл: первое описывает фотонную моду резонатора, второе – кубит, а два последних отвечают за электро-дипольное и магнито-дипольное взаимодействия; g_e и g_m – константы связи. В квантовой оптике последние слагаемые соответствовали бы взаимодействию между электрическим полем и диполем (типа $\mathbf{d} \cdot \mathbf{E}$) и магнитным полем и магнитным моментом (типа $\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H}$).

Нас будут интересовать поведение системы в зависимости от соотношения констант связи g_e и g_m (выраженных в единицах ω) при близких частотах кубита ω_q и резонатора ω . Отметим, что унитарным преобразованием в псевдоспиновом пространстве всегда можно изменить знаки констант связей, поэтому можно ограничиться рассмотрением только области $g_e > 0$ и $g_m > 0$ в пространстве параметров. Отменим также, что путем поворота в псевдоспиновом пространстве можно получить дуальное представление, в котором g_e и g_m в гамильтониане (1) меняются местами.

При $g_e = g_m = 0$ гамильтониан (1) диагонален в базисе $|n\rangle \otimes |\sigma\rangle$, где $|n\rangle$ – фокковский вектор, а

$|\sigma\rangle$ – собственный вектор псевдоспинового оператора σ_z . При этом собственные значения $E_{n,\sigma} = \omega n + \frac{\omega_q}{2}\sigma$ представляют собой две серии эквидистантных уровней (ωn , при $n = 0, 1, 2, \dots$), сдвинутых на ωn . Важное свойство анизотропной модели проявляется при $g_e = g_m = g/2$, когда вместо (1) имеем:

$$H_{AR} - > H_{JC} = \omega a^\dagger a + \frac{\omega_q}{2}\sigma_z + g(a^\dagger\sigma_- + a\sigma_+), \quad (2)$$

где $\sigma_\pm = (\sigma_x \pm i\sigma_y)/2$.

Данный случай точно соответствует модели Джейнса–Каммингса, которая является полностью интегрируемой. Это отражается и в том факте, что с гамильтонианом (2) коммутирует однопараметрический оператор $\Pi(\theta) = \exp(i\theta C/\omega)$, где

$$C = \omega \left(\frac{\sigma_z}{2} + a^\dagger a \right), \quad (3)$$

$0 < \theta < 2\pi$, что означает наличие непрерывной группы симметрии. Нетрудно показать, что спектр (2) состоит из серии “дублетов”:

$$E_{\pm,n} = \omega(n + 1/2) \pm \frac{1}{2}\sqrt{(\omega_q - \omega)^2 + 4g^2(n + 1)} \quad (4)$$

и низшего невырожденного уровня: $E_{+,0} = \frac{\omega_q}{2}$ [4].

Напомним кратко, что происходит с увеличением константы связи кубита с полем в модели Раби, когда модель Джейнса–Каммингса не применима. В этом случае в эффективном гамильтониане необходимо учитывать контр-вращательные слагаемые, которые ответственны за такие эффекты, как сдвиг частоты Блоха–Зигерта [7] или динамический эффект Лэмба [30, 31].

В общем случае ($g_e \neq g_m$) с анизотропным гамильтонианом (1) коммутирует только оператор комбинированной четности

$$\Pi(\pi) = \exp(i\pi C/\omega) = \exp\left(i\frac{\pi}{2}\sigma_z\right)R, \quad (5)$$

где

$$R = (-1)^{a^\dagger a} = \cos(\pi a^\dagger a). \quad (6)$$

Обобщая метод [19], совершим унитарное преобразование

$$\bar{H}_{AR} = S_e^{-1} H_{AR} S_e \quad (7)$$

с оператором “электрического” поворота $S_e = \frac{1}{2}((1 - R)\sigma_z - i(1 + R)\sigma_y)$, позволяющее явно расщепить состояния $\bar{H}_{AR}$ на два ортогональных по четности подпространства:

$$\bar{H}_{eAR} = \omega a^\dagger a + g_e(a^\dagger + a) - \sigma_z \left(\frac{\omega_q}{2} + g_m(a^\dagger - a) \right) R. \quad (8)$$

Аналогично можно использовать “магнитный” поворот, определяемый $S_m = \frac{1}{\sqrt{2}}(1 + i\sigma_z)S_e$, который приводит к выражению

$$\bar{H}^m_{AR} = \omega a^\dagger a - i g_m(a^\dagger - a) - \sigma_z \left(\frac{\omega_q}{2} + g_e(a^\dagger + a) \right) R. \quad (9)$$

Из полученных выражений видно, что в псевдоспиновом базисе $|\sigma\rangle$ оператор гамильтониана анизотропной модели Раби имеет блочный вид. В то же время, каждый блок в фоковском базисе содержит недиагональные элементы, причем относительный вклад этих элементов определяется параметрами g_e и g_m .

Ограничимся подробным анализом гамильтониана после “электрического” поворота. В новом базисе оператор C принимает вид

$$\bar{C} = \omega \left(-\frac{R\sigma_z}{2} + a^\dagger a \right), \quad (10)$$

а его диагональные элементы $\bar{C}$ определяются выражением:

$$C_n \equiv \langle n | \bar{C} | n \rangle = \omega \left(-\frac{(-1)^n}{2}\sigma + n \right). \quad (11)$$

Как видно, оператор (10) коммутирует с $\bar{H}_{AR}$ только при $g_e = g_m = g/2$, что соответствует случаю непрерывной симметрии в модели Джейнса–Каммингса, когда спектр сводится к дублетам. Если же $g_e \neq g_m$, то будет происходить перемешивание состояний гамильтониана (8), связанное с “разрушением” дополнительного интеграла движения. Отсутствие общего базиса у гамильтониана анизотропной модели Раби $\bar{H}_{AR}$ и $\bar{C}$ дает наглядную картину сложного поведения системы. Для случая $g_e = g_m = g/2$ согласно аналитическому решению для (4) все состояния локализованы в “фоковских” узлах с энергиями $E_n \equiv E_{\pm,n}$.

Иными словами, наличие коммутирующего с $\bar{H}_{AR}$ оператора $\bar{C}$ свидетельствует о регулярном поведении системы, а его разрушение указывает на зарождение хаоса. Такое поведение будет подробнее проиллюстрировано в следующем разделе путем построения квантовой паутины [27].

3. Квантовая паутина и длина локализации.

В классической теории хаоса, например, при анализе модели Хенона–Хейлса, первым шагом при осуществлении диагностики хаоса является построение отображения Пуанкаре. В этом случае можно видеть как при изменении параметра нелинейности неустойчивые траектории (сепаратрисы) покрываются стохастическим слоем [26].

Мы проиллюстрируем подобное поведение путем построением “квантовой паутины” [27], изображая траекторию или сетку собственных значений в плоскости (спектр гамильтониана $\bar{H}_{AR}$, спектр $\bar{C}$). Смысл построения квантовой паутины разъясняется в работе Переса [27], а примеры использования для спиновых систем можно найти в [32].

Очевидно, что точки на плоскости, определяемые (C_n, E_n) при изменении номера n – дискретные “траектории” в интегрируемом случае, при $g_e = g_m$, ложатся на значения, определяемые (11) и (4) в модели Джейнса–Каммингса, тогда как нарушение симметрии приведет к перемешиванию состояний, т.е. де-локализации. Как и в теории андерсоновской локализации, полезную информацию о распространении волновой функции по базисным фоковским “узлам” дает Inverse Participation Ratio (IPR), или обратная к ней величина – длина локализации, которую определим как $l_n = (\sum_j |\psi_n(j)|^4)^{-1}$, где $\psi_n(j)$ – собственный вектор (8). Интересно установить связь между поведением длины локализации и структурой квантовой паутины.

Результаты численных расчетов сеток (C_n, E_n) и (l_n, E_n) при фиксированном значении $g_e = 0.5$ и при двух значениях магнитной константы связи представлены на рис. 1. Здесь и далее константы связи g_e и g_m измеряются в единицах ω , а частота кубита $\omega_q = 1.1$, что соответствует резонансному взаимодействию.

Как видно из рис. 1, при $g_e = g_m = 0.5$ траектории на рис. (c1) параметрически зависят от номера и следуют выражениям (4) и (11). Очевидно, что в том случае состояния локализованы на узлах. При $g_e = 0.5, g_m = 0.15$ и при заданном номере мы используем численные значения для собственных значений и собственных векторов матрицы (8) E_n и C_n согласно (11), которые далее изображаем на рисунке рис. 1 (c2). В этом случае наблюдается серия пересечений траекторий. Например, стрелками показано пересечение траекторий при $n = 54$. Как видно, при таких пересечениях или сближениях траекторий длина локализации сильно возрастает.

Более общая ситуация изображена на рис. 2, где выполнено численное моделирование траекторий (C_n, E_n) и (l_n, E_n) при фиксированном значении $g_e = 1.25$ и при изменении g_m . На рисунке 2 (c1), (l1): $g_m = 0.05$; на рис. 2 (c2), (l2): $g_m = 0.15$; на рис. 2 (c3), (l3): $g_m = 0.25$. Размер матрицы $N \times N = 3000 \times 3000$ (для наглядности приведены данные для первых 500 уровней). В этом случае с ростом g_m наблюдается пересечение узлов сетки траекторий (C_n, E_n) . При дальнейшем увеличении g_m

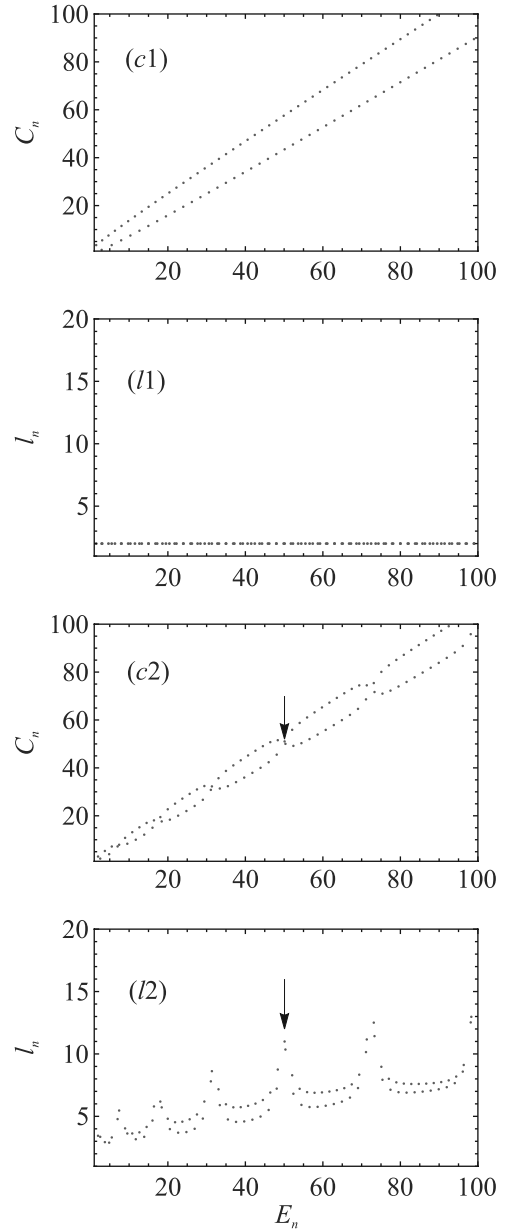


Рис. 1. Численное моделирование траекторий (C_n, E_n) и (l_n, E_n) . Рисунок 1 (c1), (l1) соответствует случаю $g_e = g_m = 0.5$, когда выполнено точно приближение Джейнса–Каммингса. Рисунок 1 (c2), (l2) соответствует случаю разрушения интеграла движения при $g_e = 0.5, g_m = 0.15$. Стрелки показывают сближение траекторий при $n = 54$, когда длина локализации сильно возрастает. Размер матрицы $N \times N = 3000 \times 3000$ (для наглядности приведены данные для первых 100 уровней).

происходит заполнение промежутка между кривыми определенной четности – формирование паутины и появление пиков длины локализации (l_n, E_n) на этих участках. Поскольку в промежутках между пересечениями увеличивается число доступных фоковских

узлов, то длина локализации резко возрастает: рис. 2 (l1), (l2), (l3), что означает возникновение туннелирования между состояниями на определенных группах узлов. С дальнейшим ростом магнитной константы связи формируется квантовая паутина, а длина локализации начинает носить квазислучайный характер.

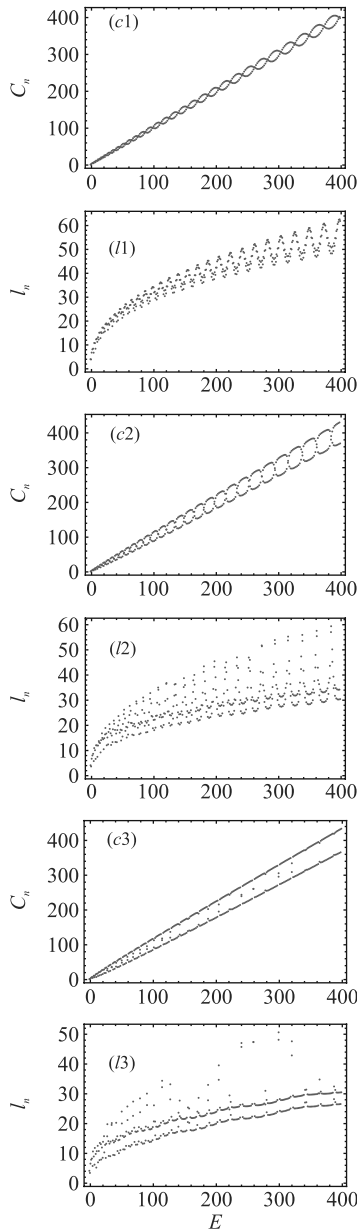


Рис. 2. (Цветной онлайн) Численное моделирование траекторий (C_n, E_n) и (l_n, E_n) при изменении g_m при фиксированном значении $g_e = 1.25$. Рисунок 2 (c1), (l1): $g_m = 0.05$; рис. 2 (c2), (l2): $g_m = 0.15$; рис. 2 (c3), (l3): $g_m = 0.25$. Размер матрицы $N \times N = 3000 \times 3000$ (для наглядности приведены данные для 400 первых уровней)

Таким образом, разрушение интеграла движения сопровождается делокализацией состояний, причем длина локализации распространяется на конечное число узлов, зависящее от констант связи.

4. Статистика уровней. Идея анализа спектра аномально чувствительных квантовых систем восходит к работам Вигнера [22] и Ландау и Смородинского [23], в которых впервые предложено применить статистический подход для анализа возбуждений в ядрах, интересуясь не свойствами индивидуальной матрицы гамильтониана, а рассматривая такие матрицы как представительницы ансамблей (ортогонального, унитарного и т.д.) случайных матриц. Важную роль в теории квантового хаоса играет гипотеза, высказанная в работе [29] (the BGS-conjecture), согласно которой флуктуация уровней определяется симметричными свойствами гамильтониана. Применение этих идей к анализу спектра АМР требует дополнительных исследований.

Как отмечалось во Введении, для модели Раби функция распределения межузловых расстояний вычислялась в работах [17, 18] (для матриц небольшого размера для нескольких значений g_e). Общий вывод, полученный в работах [17, 18], состоит в том, что функция распределения не соответствует ни распределению Пуассона, ни распределению Вигнера.

Для АМР функция распределения межузловых расстояний $P(s)$, где $s = (E_{j+1} - E_j) / \langle E_j \rangle$, а $\langle E_j \rangle$ – среднее расстояние между уровнями, приведена на рис. 3. Как видно, промежутки между уровнями сосредоточены в конечном промежутке, что также указывает на особый класс квазислучайных матриц.

Специфика рассматриваемой модели состоит в том, что при $g_e = g_m = 0$ расстояние между диагональными элементами (уровнями) определяется выражением $\Delta E_n = \bar{H}_{n+1, n+1} - \bar{H}_{n, n} = \sigma \omega_q (-1)^n + \omega$. Как видно, здесь “сложность” диагональной матрицы обусловлена знакопеременными элементами, а “распределение” расстояний между уровнями не соответствует пуассоновскому, поэтому использование критерия хаоса Берри–Робника [28] для данной системы затруднительно. Данное обстоятельство указывает на то, что необходимо перестроить “нулевое” приближение, выполнив дополнительное унитарное преобразование, эффективно экранирующее знакопеременные диагональные элементы матрицы.

5. Когерентный сдвиг и древовидные матрицы. Заметим, что при $g_m = 0$ и каждом секторе $\sigma = \pm$ гамильтониан (8) представляет собой сильно ангармонический осциллятор, нелинейность которого выражается бесконечным рядом разло-

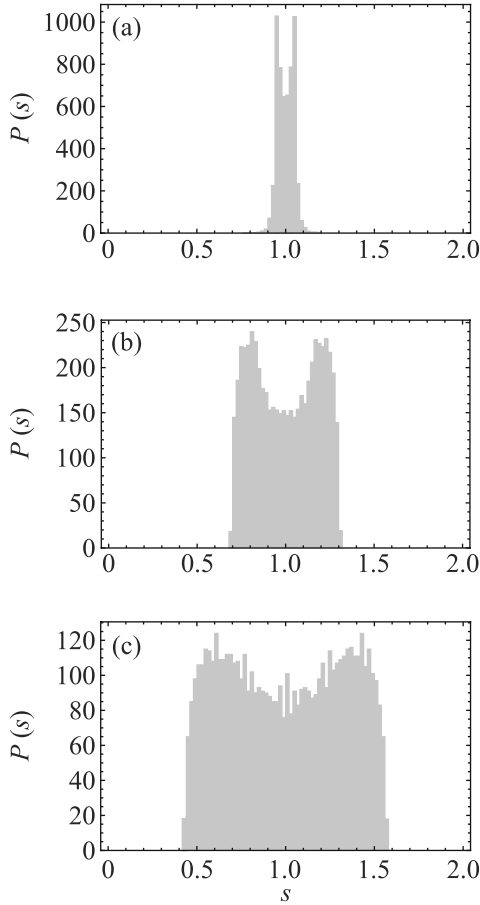


Рис. 3. (Цветной онлайн) Функция распределения межуровневых расстояний $P(s)$ при фиксированном значении $g_e = 1.25$ и изменении магнитной константы связи: (a) – $g_m = 0.0$; (b) – $g_m = 0.025$ и (c) – $g_m = 0.05$. Размер матрицы $N \times N = 5600 \times 5600$

жения $R = \cos(\pi a^\dagger a)$ по степеням оператора чисел заполнения. Совершим когерентный сдвиг $D(\alpha_e) = \exp(-\alpha_e(a^\dagger - a))$, который позволяет устранить слагаемое $g_e(a^\dagger + a)$, ответственное за смещение центра колебаний осциллятора по координате $x \sim (a^\dagger + a)$:

$$\bar{H}^e = \omega a^\dagger a - \frac{g_e^2}{\omega} - \sigma \frac{\omega_q}{2} R(\alpha_e), \quad (12)$$

где $R(\alpha_e) = D(-\alpha_e) R D(\alpha_e) = \cos(\pi(a^\dagger + \alpha_e)(a + \alpha_e))$, $\alpha_e = -g_e/\omega$. Матричные элементы $R(\alpha_e)$ вычисляются согласно

$$R(\alpha_e) = \sum_{l=0}^{\infty} D(\alpha_e)_{m,i} (-1)^l D(\alpha_e)_{l,n}, \quad (13)$$

где элементы матрицы когерентного сдвига определяются известной формулой Швингера [33]:

$$D(\alpha_e)_{m,n} = \begin{cases} \sqrt{\frac{n!}{m!}} e^{-|\alpha_e|^2/2} \alpha_e^{m-n} L^{m-n}(|\alpha_e|^2), & m > n, \\ \sqrt{\frac{m!}{n!}} e^{-|\alpha_e|^2/2} \alpha_e^{n-m} L^{n-m}(|\alpha_e|^2), & n < m, \end{cases}$$

где $L^n(x)$ – присоединенные полиномы Лаггера. После когерентного сдвига, как это видно из (6), характерное расстояние между диагональными элементами невозмущенной матрицы равно:

$$\Delta \bar{H}_{n,n}^e = -\sigma \frac{\omega_q}{2} (R_{n+1,n+1}(\alpha_e) - R_{n,n}) + \omega. \quad (14)$$

В том же случае, когда действует также магнитодипольное взаимодействие, удобно совершить дополнительное когерентное преобразование

$$D(\alpha_m) = \exp(\alpha_m a^\dagger - \alpha_m^* a), \quad (15)$$

$\alpha_m = -ig_m/\omega$, позволяющее осуществить преобразование сдвига, приводящее к смещению осциллятора по импульсу. Приведенные соображения указывают на полезность одновременного когерентного преобразования по координате и импульсу, которое можно записать в виде:

$$\bar{H}^{em} = D^{-1}(\alpha_m + \alpha_e) H_{AR} D(\alpha_e + \alpha_m), \quad (16)$$

где мы использовали хорошо известную формулу умножения для операторов когерентных преобразований. Смысл проделанной процедуры состоит в том, что при таких преобразованиях происходит своеобразная экранировка диагональных элементов матрицы анизотропной модели и изменение матричных элементов. Матричные элементы (15) были рассчитаны с учетом формулы Швингера и визуализированы на рис. 4. Отметим, что при $g_m = 0$ (модель Раби) матрица (8) уже имеет разветвленную древовидную структуру [34]. Функция распределения диагональных элементов “экранированной” матрицы заметно отличается как от пуассоновской, так и от вигнеровской. Расчеты показывают, что при фиксированной g_e с ростом константы связи g_m к исходной матрице Раби прибавляются все новые ветви, а сами недиагональные элементы возрастают при удалении от диагонали. Рост констант связи приводит к эффективно-му включению дополнительных ветвей дерева. При этом происходит сдвиг уровней влево по оси энергий и локальному изменению плотности уровней. Вместе с тем, несмотря на рост недиагональных матричных элементов, плотность уровней в анизотропной модели Раби выходит на фиксированный предел. Численные расчеты и качественные рассуждения, подобные приведенным в [35, 36] для различных типов матриц, свидетельствуют о существовании конечного предела для плотности состояний. Кроме того, для плот-

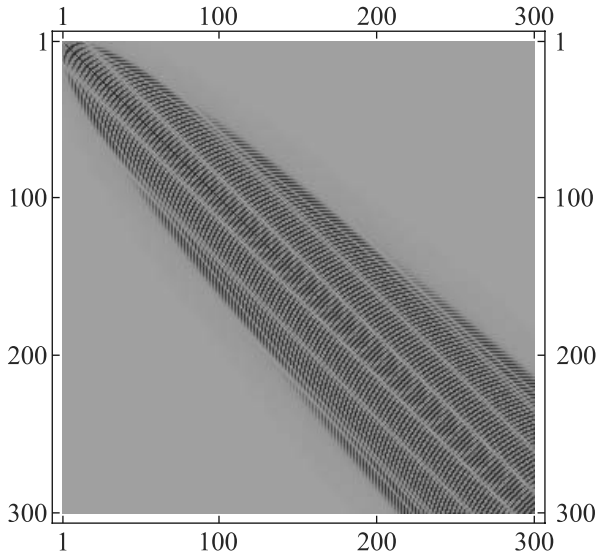


Рис. 4. (Цветной онлайн) Визуализация матрицы анизотропной модели Раби при фиксированном значении $g_e = 1.25$ и $g_m = 0.15$. Цвет показывает абсолютную величину соответствующего матричного элемента

ности состояний удастся сформулировать рекуррентные уравнения для функции Грина, которые сходятся к определенному пределу [36] с ростом размерности матрицы.

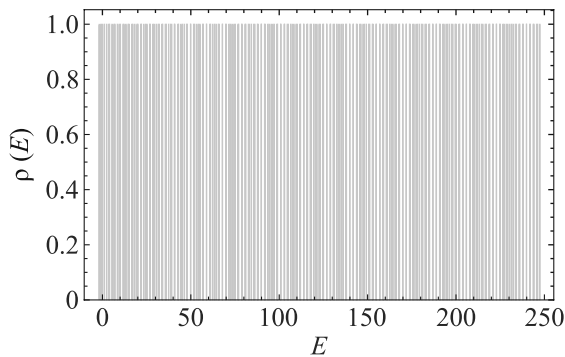


Рис. 5. (Цветной онлайн) Результаты численных расчетов плотности состояний для значений $g_e = 1.25$ и $g_m = 0.25$. Уровни представлены в интервале $(-10, 250)$ при полной размерности матрицы 5000×5000

Вместе с тем плотность состояний в АМР устроена достаточно просто (см. рис. 5): уровни занимают полупространство и характеризуются средним расстоянием между пиками. Как следует из проведенных расчетов, для данной модели прослеживается связь с матрицами древовидной структуры или матрицами осцилляторного типа с плотной структурой уровней (типа распределения промежутков между “щеколдами старого забора”).

6. Выводы. Анизотропная модель Раби описывает более общий сценарий взаимодействия кубита с резонатором. Мы продемонстрировали процесс разрушения интеграла движения, сохраняющегося в симметричном случае ($g_e = g_m$). Обнаружена корреляция в поведении длины локализации и квантовой паутины от номера уровня: при сближении ниток паутины происходит формирование групп уровней, на которых происходит возрастание длины локализации, что свидетельствует об образовании каналов туннелирования между группами состояний, отвечающих различным значениям разрушающегося интеграла движения. Из проведенных расчетов следует, что структура спектра анизотропной модели Раби не следует стандартной классификации, установленной для ленточных матриц, в которых наблюдается переход от распределения Пуассона к распределению Вигнера с ростом интеграла перекрытия. Как мы видим, это обусловлено тем, что АМР сводится к матрицам древовидной структуры с плотной структурой уровней (типа распределения промежутков между “щеколдами старого забора” [29]). Важным выводом можно считать обнаруженную стабильность системы при равных константах связи, что позволяет расширить дисперсионный метод измерений состояний кубитов в режиме сильной связи [15].

А. М. Сатанин весьма признателен С. Е. Куратову, В. В. Погосову и Д. С. Шапиро за полезные обсуждения проблемы слабого хаоса.

Финансирование работы. Исследование осуществлено в рамках Программы фундаментальных исследований Национального исследовательского университета “Высшая школа экономики”

Конфликт интересов. Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

1. P. Krantz, M. Kjaergaard, F. Yan, T.P. Orlando, S. Gustavsson, and W.D. Oliver, Appl. Phys. Rev. **6**, 021318 (2019).
2. A. Blais, A.L. Grimsmo, S.M. Girvin, and A. Wallraff, Rev. Mod. Phys. **93**, 025005 (2021).
3. I.I. Rabi, Phys. Rev. **51**, 652 (1937).
4. М. О. Скалли, М. С. Зубайри, *Квантовая оптика*, Физматлит, М. (2003).
5. E. T. Jaynes and F. W. Cummings, Proc. IEEE **51**, 89 (1963).
6. A.F. Kockum, A. Miranowicz, A. De Liberato, S. Savasta, and F. Nori, Nat. Rev. Phys. **1**, 19 (2019).
7. P. Forn-Diaz, L. Lamata, E. Rico, J. Kono, and E. Solano, Rev. Mod. Phys. **91**, 025005 (2019).

8. J. Larson and T. Mavrogordatos, arXiv:2202.00330v3 (2023).
9. A. Baksic and C. Ciuti, Phys. Rev. Lett. **112**, 173601 (2014).
10. Q. T. Xie, S. Cui, J. P. Cao, L. Amico, and H. Fan, Phys. Rev. X **4**, 021046 (2014).
11. M. Tomka, O. E. Araby, M. Pletyukhov, and V. Gritsev, Phys. Rev. A **90**, 063839 (2014).
12. Q. T. Xie, H. Zhong, M. T. Batchelor, and C. Lee, J. Phys. A: Math. Theor. **50**, 113001 (2017).
13. A. Parra-Rodriguez, E. Rico, E. Solano, and I. L. Egusquiza, Quantum Sci. Technol. **3**, 024012 (2018).
14. Д. С. Шапиро, В. В. Погосов, Ю. Е. Лозовик, А. М. Сатанин, *Нанопфизика и нанoeлектроника*, Труды XXIV Международного симпозиума, 10–13 марта 2020 г., Издательство Нижегородского госуниверситета, Н. Новгород, т. 1, (2020), с. 138.
15. D. Sank, Z. Chen, and M. Khezri, Phys. Rev. Lett. **117**, 190503 (2016).
16. D. Braak, Phys. Rev. Lett. **107**, 100401 (2011).
17. M. Kus, Phys. Rev. Lett. **54** 1343 (1985).
18. Q.-W. Wang and Y.-L. Liu, J. Phys. A: Math. Theor. **46**, 435303 (2013).
19. R. L. Fulton and M. Gouterman, J. Chem. Phys. **35**, 1059 (1961).
20. R. Graham and M. Höhnerbach, Phys. Lett. A **101**, 61 (1984).
21. F. Haake, *Quantum Signatures of Chaos*, Springer-Verlag, Berlin (2010).
22. E. P. Wigner, Ann. Math. **53**, 36 (1951).
23. Л. Д. Ландау, Я. Б. Смородинский, *Лекции по теории ядра*, Физматгиз, М. (1955), с. 89.
24. T. Guhr, A. Müller-Groeling, and H. A. Weidenmüller, Phys. Rep. **299**, 189 (1998).
25. T. A. Brody, J. Flares, J. B. French, P. A. Mello, A. Pandey and S. S. M. Won, Rev. Mod. Phys. **53**, 385 (1981).
26. Linda E. Reichl, *The Transition to Chaos: Conservative Systems and Quantum Manifestations* Springer-Verlag, N.Y. (1992); 2nd ed. (2004).
27. A. Peres, Phys. Rev. Lett. **52**, 1711 (1984).
28. M. V. Berry and M. Robnik, J. Phys. A: Math. Gen. **17**, 2413 (1984).
29. O. Bohigas, M. J. Giannoni, and C. Schmit, Phys. Rev. Lett. **52**, 1 (1984).
30. D. S. Shapiro, A. A. Zhukov, W. V. Pogoso, and Yu. E. Lozovik, Phys. Rev. A **91**, 063814 (2015).
31. А. А. Жуков, С. В. Ремизов, В. В. Погосов, Д. С. Шапиро, Ю. Е. Лозовик, Письма в ЖЭТФ **108**, 62 (2018).
32. N. Srivastava and G. Miller, Z. Phys. B Condensed Matter **81**, 137 (1990).
33. J. Schwinger, Phys. Rev. **91**, 728 (1952).
34. P. Eades, T. Lin, and X. Lin, International Journal of Computational Geometry and Applications **3**, 133 (1993).
35. E. Bogomolny and O. Giraud, Phys. Rev. E **88**, 062811 (2013).
36. R. Abou-Chacra, D. J. Thouless, and P. W. Anderson, J. Phys. C **6**, 1734 (1973).

Влияние методов травления на диэлектрические потери кубитов-трансмонов

Т. А. Чудакова^{+,*×1)}, Г. С. Мажорин^{+,*×}, И. В. Трофимов[°], Н. Ю. Руденко⁺, А. М. Мумляков[°],
А. С. Казьмина^{+,*×}, Е. Ю. Егорова^{+,*×}, П. А. Гладилович⁺, М. В. Чичков⁺, Н. А. Малеева⁺, М. А. Тархов[°],
В. И. Чичков⁺

⁺Национальный исследовательский технологический университет МИСИС, 119049 Москва, Россия

^{*}Российский квантовый центр, 121205 Сколково, Москва, Россия

[×]Московский физико-технический институт, 141700 Долгопрудный, Россия

[°]Институт нанотехнологий микроэлектроники РАН, 119991 Москва, Россия

Поступила в редакцию 3 июля 2024 г.

После переработки 20 июля 2024 г.

Принята к публикации 22 июля 2024 г.

Сверхпроводниковые кубиты – одна из наиболее перспективных платформ для реализации отказоустойчивого квантового процессора. Существенной проблемой этих кубитов являются дефекты на поверхностях сверхпроводников и на подложке, приводящие к декогеренции и временным флуктуациям характеристик кубита. Количество и характер дефектов зависят от материала подложки и кубитов и качества их обработки. В данной работе были экспериментально исследованы трансмоны, изготовленные по одному технологическому чертежу с использованием двух методик травления алюминия: жидкостного в растворе слабых кислот и сухого плазмохимического в хлорсодержащей смеси. Времена релаксации и когерентности кубитов, изготовленных методом сухого травления, более чем в 2 раза превосходят аналогичные характеристики кубитов, изготовленных с использованием жидкостного травления. Исследование временных флуктуаций времен релаксации и частот кубитов показал значительно меньшее влияние двухуровневых дефектов на кубиты сухого травления, чем на кубиты жидкостного травления. Анализ временных изменений характеристик кубитов позволяет определить доминирующие механизмы их диэлектрических потерь.

DOI: 10.31857/S0370274X24080244, EDN: EKUVIW

Введение. Сверхпроводниковые кубиты являются одной из наиболее успешных платформ для реализации квантовых вычислений. На сегодняшний день продемонстрированы кубиты с временами когерентности более 1 мс [1], высокоточные однокубитные [2] и двухкубитные операции [3, 4]. На сверхпроводниковых квантовых процессорах уже показано квантовое преимущество [5, 6], реализованы алгоритмы коррекции ошибок [7, 8], решены некоторые задачи квантовой химии [9, 10]. Однако наличие дефектов, снижающих когерентные свойства кубитов, остается одним из основных ограничений применения сверхпроводниковых систем для квантовых вычислений [11–15].

Сверхпроводниковые кубиты изготавливаются на диэлектрической подложке. Дефекты взаимодействуют с кубитами посредством электрического поля, вызывая релаксацию последних [16]. Концен-

трация и природа дефектов зависят как от самих материалов сверхпроводника и подложки, так и от обработки их поверхностей [17–20]. Модельно дефект можно описать как двухуровневую систему, состояния которой разделены энергией порядка 10^{-5} эВ. При переходе из одного состояния в другое связанная с кубитом система может поглощать его энергию, вызывая релаксацию, или изменять его характеристики, приводя к потере когерентности [21, 22]. В пределе большого числа слабо связанных с кубитом нерезонансных и не взаимодействующих друг с другом дефектов релаксация хорошо описывается тангенсом диэлектрических потерь [23, 24].

Двухуровневые системы, чья частота близка к частоте кубита, необходимо рассматривать отдельно [25]. Сильносвязанные дефекты могут участвовать в когерентном обмене энергией с кубитом, например, приводя к биениям при наблюдении осцилляций Раби или Рамзея [26], в то время как взаимодействие со

¹⁾e-mail: sidelnikova.ta@phystech.edu

слабосвязанными дефектами приводит к релаксации кубита. Кроме того, такие дефекты могут выступать в качестве посредника при их взаимодействии с низкочастотными двухуровневыми системами, так называемыми двухуровневыми флукутаторами. Такие флукутаторы являются одной из причин $1/f$ шума, могут вызывать дефазировку кубита, флукутации и скачки его когерентных характеристик и частоты во времени [16, 27–31].

Одним из способов преодоления проблемы дефектов является изменение топологии кубита и уменьшение связи с источниками шума [32]. Другой способ – использование сигналов, уменьшающих взаимодействие кубита с конкретными дефектами. Например, можно изменять частоты кубитов, отстраивая их от паразитных двухуровневых систем, или управлять частотами самих двухуровневых систем с помощью электрического поля [33]. Описанные методики позволяют уменьшить негативное влияние дефектов на квантовые устройства. Ценой этому служит дополнительное оборудование и усложнение управления устройством, что затрудняет масштабирование данного подхода. Более того, часто при проведении запутывающих двухкубитных операций используются либо вспомогательные уровни [34], либо перестройка частот элементов процессора [35], из-за чего эффективность данных методик в реальных устройствах значительно снижается.

Описанные способы позволяют уменьшить диэлектрические потери для фиксированного количества дефектов. Тем не менее наилучшим подходом является уменьшение количества дефектов в диэлектрике, используя более совершенные технологические методики для изготовления кубитов [36, 37]. В данной работе была экспериментально исследована декогеренция кубитов-трансмонов, в процессе изготовления которых использовались различные методы травления тонких пленок алюминия: сухой плазмохимический и жидкостный.

1. Топология и изготовление образцов. Для исследования влияния методики травления на величину и характер диэлектрических потерь были изготовлены два образца, содержащие по 5 кубитов-трансмонов крестообразной формы (иксмонов). Топология одиночного кубита представлена на рис. 1а. Кубит представляет собой двухконтактный асимметричный джозефсоновский СКВИД, изображенный синим цветом, шунтируемый большой крестообразной емкостью, изображенной зеленым цветом. Измерения проводились при нулевом магнитном потоке через СКВИД, т.е. в условиях наименьшей чувствительности кубита к потоковым шумам. Кубит

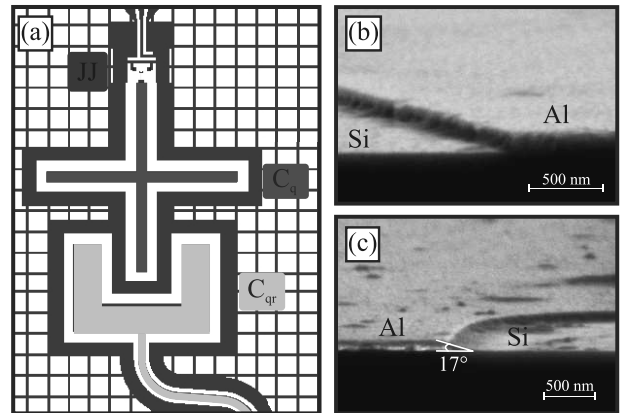


Рис. 1. (Цветной онлайн) (а) – Топология кубита-иксмона. Джозефсоновский СКВИД изображен синим цветом, шунтирующая емкость – зеленым, фрагмент индивидуального резонатора считывания – желтым. Профили травления алюминиевой пленки, полученной: (b) – сухим плазмохимическим и (c) – жидкостным методами

емкостным образом соединен с индивидуальным резонатором считывания, изображенным желтым цветом. Резонаторы индуктивно соединены со считывающей линией. Возбуждение кубитов также производится через считывающую линию. Выбор именно такой топологии кубитов обусловлен простотой изготовления, высокой воспроизводимостью результатов, и, что самое важное для данного исследования, временем релаксации и когерентности таких систем обычно ограничены именно диэлектрическими потерями, а не взаимным влиянием друг на друга различных элементов схемы.

При изготовлении образцов в качестве подложки использовался высокоомный кремний ($\rho > 10000 \text{ Ом} \cdot \text{см}$). Для подготовки поверхности были применены стандартные методы очистки с использованием деионизированной воды и органических растворителей. Непосредственно перед напылением естественный оксидный слой на поверхности кремния был удален в буферном растворе HF (BOE 7:1 VLSI). Пленка алюминия толщиной 100 нм получена методом электронно-лучевого осаждения в остаточном вакууме не хуже 10^{-8} мбар. После напыления алюминия подложка была разрезана на образец А и образец В. Для формирования топологии базовой структуры использовался фоторезист S1805. Перенос структуры осуществлен с помощью системы прямой лазерной фотолитографии.

Следующим этапом было травление пленки алюминия. При изготовлении образца А был использован сухой плазмохимический метод; травление алю-

миния осуществлялось в реакторе реактивного ионного травления с емкостно-связанной плазмой и индуктивно-связанной плазмой (ICP-RIE) в газовой смеси, содержащей трихлорид бора (BCl_3), бромоводород (HBr) и хлор (Cl_2) в пропорции 1 : 2 : 2. Эти газы играют важную роль в образовании летучих химических соединений с алюминием и оксидом алюминия. Хлор в газообразном состоянии ионизируется до Cl^- , что приводит к образованию летучего AlCl_3 при реакции с алюминием. В процессе травления формируется оксид алюминия, который удаляется с использованием BCl_3 , образуя B_2O_3 и летучий AlCl_3 . Для достижения высокой селективности по отношению к фоторезисту и формированию анизотропного профиля HBr добавляется как газ-присадка. Во время процесса травления температура столика составляла 50°C , давление в камере – 2 мТорр, мощность источника ICP – 600 Вт, RF источника – 15 Вт. Продолжительность процесса составила 1 мин. Скорость травления алюминия составляла 102 нм/мин, а селективность к фоторезисту – 2.25. Образец В травился жидкостным методом в растворе слабых кислот $\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{HNO}_3 : \text{CH}_3\text{COOH} : \text{H}_2\text{O} = 73\% : 3.1\% : 3.3\% : 20.6\%$ (TechniEtch A180) при температуре 50°C в течение 20 с. На рисунке 1 изображены профили травления алюминиевой пленки (b) сухим и (c) жидкостным методами. Видно, что в результате сухого плазмохимического травления в профиле образуется резкая ступенька с характерными шероховатостями [38], в то время как жидкостное травление формирует гладкую пологую границу, оканчивающуюся острым углом порядка 17 градусов. Также качество поверхностей образца сухого травления превосходит качество поверхностей, сформированных жидкостным травлением.

Дальнейшие технологические этапы были одинаковы для двух образцов. После снятия резистивной маски в N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) при 80°C были нанесены два слоя резистов РММА/ММА. Затем с помощью электронно-лучевой литографии в технике безмостового теневого напыления [39] была сформирована маска джозефсоновских переходов $\text{Al}/\text{AlO}_x/\text{Al}$ для последующей взрывной литографии. Следующий этап – теневое осаждение двух алюминиевых электродов с промежуточным оксидированием в атмосфере кислорода. Для создания гальванического контакта между джозефсоновскими переходами и базовым слоем использовались алюминиевые переемычки (бандажи). Бандажи формировались осаждением алюминия на предварительно очищенную *in situ* ионами Ag поверхность базовой структуры через фоторезистивную маску. После

взрывной литографии в NMP при 80°C подложка была разрезана на установке дисковой резки на отдельные чипы.

Целевыми параметрами кубитов являются емкость 67 фФ и джозефсоновские энергии 9.6 и 5.8 ГГц. Для изготовленных образцов параметры были измерены спектроскопическими методами. Отклонение от расчетных значений составило не более 10 %, и разброс относительно среднего не более 2 % как для образцов сухого плазмохимического, так и жидкостного травления.

2. Измерение характеристик кубитов. Целью эксперимента являлось определение времен релаксации и когерентности, а также анализ источников шума. Одним из способов определения источников шумов является измерение флуктуаций когерентных характеристик кубита и его частоты во времени.

Для измерения когерентных характеристик необходимо предварительно провести калибровку управляющих однокубитных импульсов, а именно, π - и $\pi/2$ -импульсов [40]. Для определения длительности этих импульсов были измерены Раби осцилляции, т.е. осцилляции населенности в зависимости от длительности возбуждающего резонансного сигнала фиксированной амплитуды [41]. С помощью Раби и Рамзея протоколов были измерены времена релаксации T_1 и когерентности T_2 , показанные в табл. 1 для образцов А и В.

Таблица 1. Времена релаксации T_1 и когерентности T_2 образцов, изготовленных с использованием жидкостного или сухого плазмохимического методов травления

Кубит	Образец А: сухое		Образец В: жидкостное	
	T_1 , мкс	T_2 , мкс	T_1 , мкс	T_2 , мкс
1	56	45	20	14
2	50	37	15	11
3	54	37	21	20
4	64	17	22	6
5	75	32	20	18

Времена релаксации и когерентности кубитов на образце с жидкостным травлением в среднем 2.5–3 раза меньше, чем на образце с сухим плазмохимическим травлением, что может быть связано с высоким электродипольным взаимодействием кубита с дефектами на поверхности сверхпроводника и вблизи его края, сформированного травлением.

Для того, чтобы разобраться в причинах существенно лучшей когерентности образца В (сухое травление) был проведен дальнейший анализ. Мы провели многократно повторяющиеся измерения

времен релаксации, дефазировки и частоты для обоих образцов с различными длительностями измерений: в течение 5.5 мин для образца сухого травления и в течение 6.5 мин для образца жидкостного травления при измерении времени релаксации, а также по 4 мин для обоих образцов при измерении времени когерентности. Гистограммы распределений времен релаксаций для первых кубитов обоих образцов представлены на рис. 2а. Для определения источников шумов, вызывающих флуктуации времени релаксации кубита, была вычислена девиация Аллана (b) и проведен спектральный анализ Уэлча (c) [42].

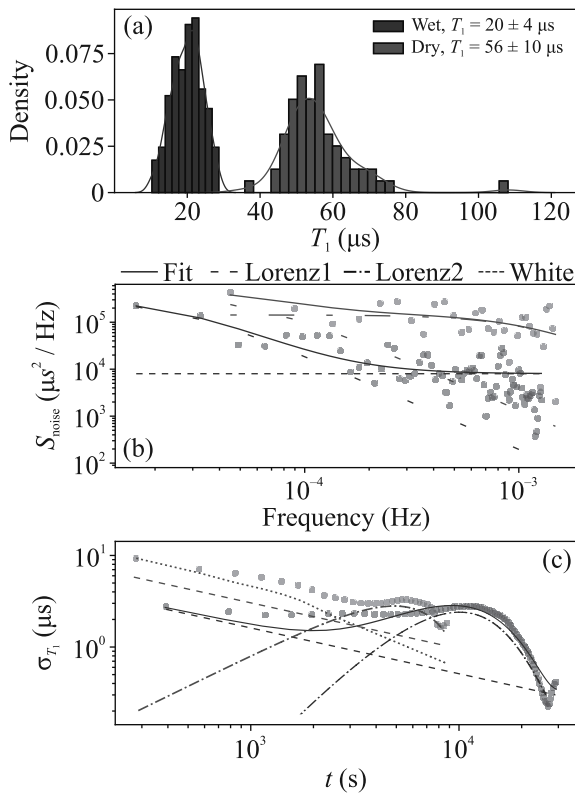


Рис. 2. (Цветной онлайн) Результаты многократно повторяющихся измерений времен релаксации. Результаты, полученные при измерении образца А, изображены зеленым цветом, образца В – синим. (а) – Гистограммы распределений времен релаксаций. (b) – Спектральный анализ Уэлча флуктуаций времен релаксаций. Различный стиль линий соответствует экспериментальным данным, вкладам отдельных источников шумов, а именно белого и лоренцева шумов, и их совокупному вкладу. (с) – Девиация Аллана флуктуаций времен релаксаций. Стили линий приведены в соответствие с (b)

По определению девиация Аллана – это среднее от квадрата разности усредненных последователь-

ных выборок длительностью τ , в рассматриваемом случае:

$$\sigma_{T_1}^2 = \frac{1}{2} \left\langle \left(\langle T_1 \rangle_{\tau}^{n+1} - \langle T_1 \rangle_{\tau}^n \right)^2 \right\rangle. \quad (1)$$

Ярко выраженные пики на девиации Аллана свидетельствуют о наличии в системе шума Лоренца. На основе совокупных данных девиаций и спектрального анализа были определены вклады белого шума и шума Лоренца в флуктуации времен релаксаций. На рисунке 2b и c сплошной линией показан результат моделирования, хорошо соответствующий экспериментальным данным, как для кубита с жидкостным травлением (синяя линия), так и сухим (зеленая линия). Кривая Лоренца в спектре флуктуаций обычно соответствует наличию резонанса в системе. Присутствие такой компоненты в спектре шума свидетельствует о связи с системой, обладающей определенной частотой переключения. Такими системами в данном случае могут быть квазичастичные возбуждения или двухуровневые дефекты. Известно, что характерные частоты для квазичастичной рекомбинации при низких температурах составляют порядка 1 кГц [43], квазичастичное туннелирование в джозефсоновском контакте соответствует частотам от 100 Гц до десятков кГц [44]. В эксперименте с кубитом жидкостного травления частота переключения лоренциана составила 40 мкГц, а девиация кубита сухого травления имеет два различных лоренцевских пика с частотами переключения 75 и 800 мкГц. Видно, что наблюдаемые частоты переключения значительно ниже характерных значений для квазичастиц. Однако подобные частоты характерны для низкочастотных флуктуаторов [36, 37]. Взаимодействие таких систем при посредничестве высокочастотного сильно связанного с кубитом дефекта является наиболее вероятным источником шума Лоренца, наблюдаемого в эксперименте.

Высококогерентные сильно связанные с кубитом двухуровневые системы могут вызывать не только флуктуации времени релаксации, но и участвовать в когерентной динамике системы. На рисунке 3 представлены результаты измерения осцилляций Рамзея на первом кубите образца, изготовленного с помощью жидкостного травления. Видно, что экспериментальные точки отстоят от кривой экспоненциально затухающих синусоидальных колебаний. Объяснением таких «биений» является когерентный обмен населенностью с высокочастотной сильно связанной двухуровневой системой. Для доказательства данного утверждения была определена сила связи дефекта и кубита, равная 26 кГц, и отстройка частоты ку-

бита от частоты дефекта – 54 кГц. Результат моделирования системы кубит-дефект, изображенный на рис. 3 фиолетовой сплошной линией, хорошо согласуется с экспериментальными данными. Полученная численным моделированием электрическая дипольная связь между кубитом и дефектом позволяет оценить снизу расстояние от джозефсоновского контакта до дефекта [45] как 10 мкм.

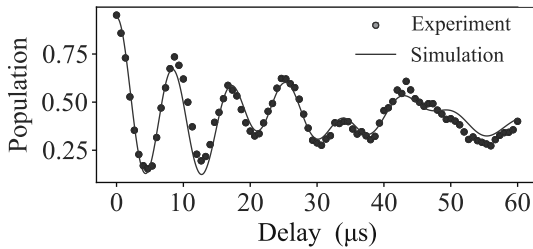


Рис. 3. (Цветной онлайн) Осцилляции Рамзея первого кубита образца В. Экспериментальные точки изображены синим цветом, результат численного моделирования системы кубит-дефект – фиолетовым

Результаты измерений осцилляций Рамзея для первых кубитов каждого из образцов представлены на рис. 4. На основе совокупных данных девиации Аллана рис. 4d и спектра шума Уэлча рис. 4с были определены вклады белого, $1/f$ и лоренцева шума. Частоты переключения кривых Лоренца равны 106 мГц и 2 мГц для образца жидкостного травления, 6 мГц – сухого.

Как упоминалось выше, наиболее вероятными источниками такого шума могут быть низкочастотные флуктуаторы. Однако флуктуаторы проявляются не только в виде Лоренцева шума. На образце жидкостного травления наблюдался дрейф частоты со скоростью 6 кГц/час и высокий уровень $1/f$ шума, что может являться следствием взаимодействия с большим количеством низкочастотных флуктуаторов [31]. А на образце сухого травления видны скачки в виде телеграфного шума между двумя ярко выраженными частотами, что может быть вызвано переключением одиночного низкочастотного флуктуатора [46].

3. Измерения спектральной плотности шума. Измерения временных флуктуаций когерентных характеристик полезны для анализа источников шума, однако они позволяют исследовать только низкочастотные шумы (с характерными частотами менее 10 мГц), которые не усредняются за время проведения одного измерения. Для того, чтобы исследовать влияние шумов большей частоты был реализован протокол блокировки спина (*spin-locking*) [47],

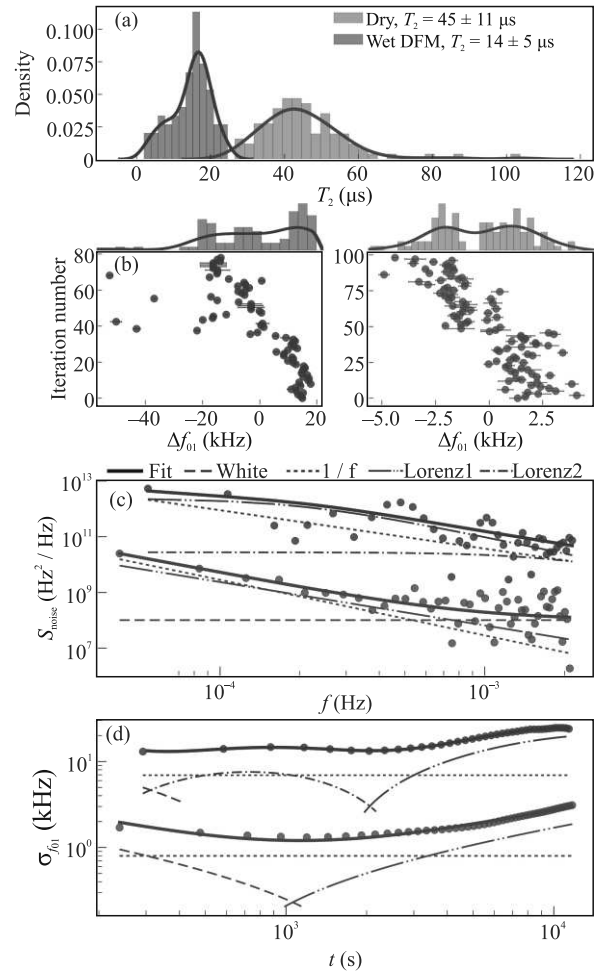


Рис. 4. (Цветной онлайн) Результаты эксперимента Рамзея. Результаты образца А изображены зеленым цветом, образца В – синим. (a) – Гистограммы распределений времен когерентности T_2 . (b) – Флуктуации частоты кубита. На образце жидкостного травления наблюдается дрейф частоты со скоростью 6 кГц/час, сухого – термические переключения в диапазоне 5 кГц. (c) – Спектральный анализ флуктуаций частоты по методу Уэлча. Различный стиль линий соответствует экспериментальным данным, вкладам отдельных источников шумов, а именно белого, $1/f$, лоренцового шумов, и их совокупному вкладу. (d) – Девиация Аллана флуктуаций частоты. Стили линий приведены в соответствие с (c)

позволяющий измерить спектральную плотность шума в диапазоне частот от кГц до десятков МГц.

На рисунке 5а представлена последовательность импульсов протокола блокировки спина. На кубит подаются два $R_x(\pi/2)$ -импульса, разделенные прямоугольным $R_y(\Omega_R\tau)$ импульсом. Затем состояние кубита считывается в зависимости от длительности τ и амплитуды, определяющей частоту Раби Ω_R , раз-

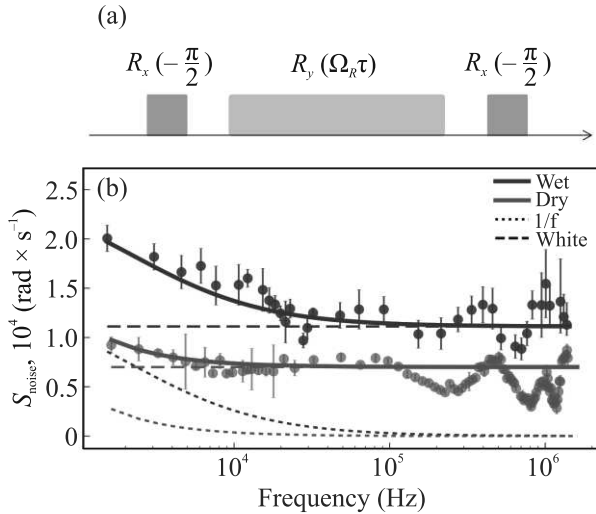


Рис. 5. (Цветной онлайн) Спектральная плотность шума. (a) – Последовательность импульсов для реализации методики блокировки спина. (b) – Результаты измерений спектральной плотности шума для жидкостного образца (синий) и сухого плазмохимического (зеленый). Различный стиль линий соответствует экспериментальным данным, вкладам отдельных источников шумов, а именно белого и $1/f$ шумов, и их совокупному вкладу

деляющего импульса. Фазы сигналов $\pi/2$ -импульсов одинаковы и отличаются на $\pi/2$ от фазы прямоугольного импульса. Измеренная населенность кубита экспоненциально падает с увеличением длительности τ разделяющего импульса фиксированной амплитуды. Показатель экспоненты Γ согласно модели обобщенных уравнений Блоха [47–49] вычисляется как:

$$\Gamma = \frac{1}{2T_1} + S_{\text{noise}}(\Omega_R), \quad (2)$$

где T_1 – время релаксации кубита, $S_{\text{noise}}(\Omega_R) = (2\pi)^2/2 \int_{-\infty}^{\infty} \langle f_{01}(0)f_{01}(t) + f_{01}(t)f_{01}(0) \rangle e^{-i2\pi\Omega_R t} dt$ – спектральная плотность шума для частоты Раби Ω_R , задаваемой амплитудой разделяющего сигнала, f_{01} – частота трансмона. Здесь и далее мы измеряем энергию в единицах частоты.

Таким образом, данный протокол позволяет определить спектральную плотность шума. Выбор именно этого протокола связан с простотой его реализации и высокой точностью в сравнении с аналогичными методами, например Раби спектроскопии [50] и обобщенного спинового эха [51].

Результаты измерений представлены на рис. 3b. Синим цветом изображены результаты для образца жидкостного травления, зеленым – сухого. На основе экспериментальных данных было определено влияние белого и $1/f$ шума. На рисунке 5b видно, что ам-

плитуды белого шума для двух образцов слабо отличаются, но для кубитов сухого травления вклад $1/f$ шума в потерю когерентности пренебрежимо мал, в то время как для кубитов жидкостного травления он значителен. Данный результат хорошо согласуется с измерениями флуктуации частоты, где дрейф частот и $1/f$ шум также наблюдался именно на образце жидкостного травления.

4. Изменение добротности резонатора Двух-уровневые системы взаимодействуют не только с кубитами, но и со считывающими резонаторами, меняя как их частоту [18, 15], так и добротность [36]. Пример таких изменений показан на рис. 6. На рисунке 6a представлена гистограмма распределения вре-

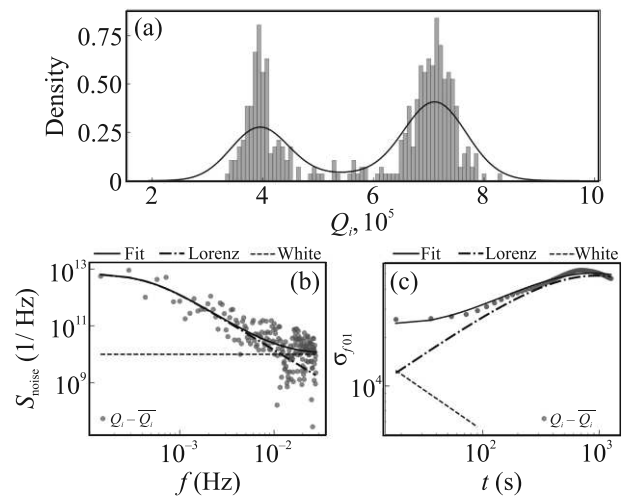


Рис. 6. (Цветной онлайн) Измерения внутренней добротности резонатора. Экспериментальные данные обозначены фиолетовым цветом, численные результаты – черным. (a) – Гистограмма распределения внутренней добротности Q_i для кубита сухого травления. (b) – Спектральный анализ флуктуаций добротности по методу Уэлча. Разные стили кривых соответствуют вкладам различных типов шумов: белого, лоренцева и совокупного. (c) – Девияция Аллана флуктуаций добротности. Стили приведены в соответствие с (b)

менных флуктуаций внутренней добротности резонатора, изготовленного с помощью технологии сухого плазмохимического травления. На гистограмме видно два ярко выраженных пика, соответствующих значениям добротности резонатора 3.9×10^5 и 7.2×10^5 . Соответственно, в эксперименте периодически наблюдаются скачки его внутренней добротности. Для анализа причин данных скачков были рассчитаны: (b) – спектр шума Уэлча и (c) – девиация Аллана. Экспериментальные данные хорошо описываются комбинацией белого шума и шума Лоренца с частотой переключения 2 МГц. Такое значе-

ние частоты указывает на взаимодействие резонатора с двухуровневой системой. Результаты измерений резонаторов жидкостного травления не представлены, так как существенных скачков добротности у них не наблюдалось. Можно предположить, что основная причина этого в том, что для жидкостного травления спектральная линия резонатора уширена $1/f$ шумом, и мы не видим отдельных телеграфных переключений.

5. Результаты и обсуждение. В работе измерены времена релаксации и когерентности трансмонов, а также исследованы флуктуации этих времен и частот основного перехода трансмонов, изготовленных с использованием двух методик травления: жидкостной и сухой плазмохимической. Образцы изготовлены по одному технологическому чертежу и исследовались в идентичной экспериментальной установке, и их единственное различие – это примененная методика травления. Времена когерентности и релаксации кубитов сухого травления кратно превышают аналогичные показатели кубитов жидкостного травления. Возможной причиной такого различия являются ярче выраженные несовершенства поверхностей жидкостного травления, приводящие к концентрации электрического поля и большей связи с двухуровневыми системами, в частности острый край электродов сверхпроводника, неровности алюминиевой пленки.

Анализ спектральных характеристик шума и девиаций Аллана показал, что механизмы диэлектрических потерь кубитов сухого и жидкостного травления различны. При измерении кубитов сухого травления наблюдались скачки частоты кубита и внутренней добротности резонатора, что свидетельствует о доминирующем влиянии одиночных флуктуаторов. При этом частота кубитов жидкостного травления дрейфует, а в их спектре наблюдается существенный вклад $1/f$ шума, что говорит о влиянии на систему целого ансамбля флуктуаторов. Острые края, образовавшиеся при жидкостном травлении, приводят не только к локальному увеличению напряженности электрического поля, но также и к более резкой зависимости напряженности поля от расстояния. Соответственно, наибольший вклад в флуктуации параметров вносят двухуровневые системы, расположенные в пространственной области меньшего размера. Можно предположить, что плотность дефектов для жидкостного травления выше, и, соответственно, поверхность очищена хуже, чем сухим травлением.

Таким образом, анализ временных флуктуаций времен когерентности и частот кубитов позволяют

определить доминирующие механизмы диэлектрических потерь.

Авторы выражают благодарность А. В. Устинову за ценные рекомендации в процессе работы и критические замечания по тексту статьи.

Финансирование работы. Проектирование образцов и их экспериментальное исследование поддержано госкорпорацией “Росатом” в рамках Дорожной карты по квантовым вычислениям (договор # 868-1.3-15/15-2021 от 05.10.2021 и договор # 151/21-503 от 21.12.2021). Образцы изготовлены при финансовой поддержке Программы стратегического академического лидерства “Приоритет-2030” Национального исследовательского технологического университета МИСИС.

Конфликт интересов. Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

1. A. Somoroff, Q. Ficheux, A. R. Mencia, H. Xiong, R. Kuzmin, and V. E. Manucharyan, Phys. Rev. Lett. **130**, 267001 (2023).
2. Z. Li, P. Liu, P. Zhao, Z. Mi, H. Xu, X. Liang, T. Su, W. Sun, G. Xue, J.-N. Zhang, W. Liu, Y. Jin, and H. Yu, npj Quantum Inf. **9**, 111 (2023).
3. I. N. Moskalenko, I. A. Simakov, N. N. Abramov, A. A. Grigorev, D. O. Moskalev, A. A. Pishchimova, N. S. Smirnov, E. V. Zikiy, I. A. Rodionov, and I. S. Besedin, npj Quantum Inf. **8**, 130 (2022).
4. L. Ding, M. Hays, Y. Sung et al. (Collaboration), Phys. Rev. X **13**, 031035 (2023).
5. F. Arute, K. Arya, and R. Babbush, Nature **574**, 505 (2019).
6. J. D. Franson, M. M. Donegan, M. J. Fitch, B. C. Jacobs, and T. B. Pittman, Phys. Rev. Lett. **89**, 137901 (2002).
7. R. Acharya, I. Aleiner, R. Allen et al. (Collaboration), Nature **614**, 676 (2023).
8. S. Krinner, N. Lacroix, A. Remm, A. Di Paolo, E. Genois, C. Leroux, C. Hellings, S. Lazar, F. Swiadek, J. Herrmann, G. J. Norris, C. K. Andersen, M. Müller, A. Blais, C. Eichler, and A. Wallraff, Nature **605**, 669 (2022).
9. F. Arute, K. Arya, R. Babbush, et al. (Collaboration), Nature **369**, 1084 (2020).
10. A. Kandala, A. Mezzacapo, K. Temme, M. Takita, M. Brink, J. M. Chow, and J. M. Gambetta, Nature **369**, 1084 (2020).
11. C. Muller, J. H. Cole, and J. Lisenfeld, Rep. Prog. Phys. **82**, 124501 (2019).
12. A. Premkumar, C. Weiland, S. Hwang, et al. (Collaboration), Commun. Mater. **2**, 72 (2021).
13. R. McDermott, IEEE Trans. Appl. Supercond. **19**, 2 (2009).

14. J. H. Béjanin, C. T. Earnest, A. S. Sharafeldin, and M. Mariani, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **19**, 2 (2009).
15. D. P. Pappas, M. R. Vissers, D. S. Wisbey, J. S. Kline, and J. Gao, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **21**, 871 (2011).
16. P. V. Klimov, J. Kelly, Z. Chen et al. (Collaboration), *Phys. Rev. Lett.* **121**, 090502 (2018).
17. D. Niepce, J. Burnett, M. G. Latorre, and J. Bylander, *Supercond. Sci. Technol.* **33**, 025013 (2020).
18. J. Burnett, L. Faoro, and T. Lindström, *Supercond. Sci. Technol.* **29**, 044008 (2016).
19. Müller, Clemens, J. H. Cole, and J. Lisenfeld, *Rep. Prog. Phys.* **82**, 124501 (2019).
20. J. Wenner, R. Barends, R. C. Bialczak et al. (Collaboration), *Appl. Phys. Lett.* **99**, 113513 (2011).
21. J. H. Béjanin, C. T. Earnest, A. S. Sharafeldin, and M. Mariani, *Phys. Rev. B* **104**, 094106 (2021).
22. C. Müller, J. Lisenfeld, A. Shnirman, and S. Poletto, *Phys. Rev. B* **92**, 035442 (2015).
23. C. Wang, C. Axline, Y. Y. Gao, T. Brecht, L. Frunzio, M. H. Devoret, R. J. Schoelkopf, *Appl. Phys. Lett.* **107**, 16 (2015).
24. N. S. Smirnov, E. A. Krivko, A. A. Solovyova, A. I. Ivanov, and I. A. Rodionov, *Sci. Rep.* **14**, 7326 (2024).
25. C. Müller, A. Shnirman, and Y. Makhlin, *Phys. Rev. B* **80**, 134517 (2009).
26. R. W. Simmonds, M. S. Allman, F. Altomare, K. Cicak, K. D. Osborn, J. A. Park, M. Sillanpää, A. Sirois, J. A. Strong, and J. D. Whittaker, *Quantum Information Processing* **8**, 117 (2009).
27. A. Shnirman, G. Schön, I. Martin, and Y. Makhlin, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 127002 (2005).
28. P. Dutta and P. M. Horn, *Rev. Mod. Phys.* **53**, 497 (1981).
29. J. Lisenfeld, C. Müller, J. H. Cole, P. A. Bushev, A. Lukashenko, A. Shnirman, and A. V. Ustinov, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 230504 (2010).
30. J. Burnett, L. Faoro, I. Wisby, V. L. Gurtovoi, A. V. Chernykh, G. M. Mikhailov, V. A. Tulin, R. Shaikhaidarov, V. Antonov, P. J. Meeson, A. Ya. Tzalenchuk, and T. Lindström, *Nat. Commun.* **5**, 4119 (2014).
31. E. Paladino, Y. M. Galperin, G. Falci, and B. L. Altshuler, *Rev. Mod. Phys.* **86**, 361 (2013).
32. S. Eun, S. H. Park, K. Seo, K. Choi, and S. Hah, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **56**, 505306 (2023).
33. J. Lisenfeld, G. J. Grabovskij, C. Müller, J. H. Cole, G. Weiss, and A. V. Ustinov, *Nat. Commun.* **6**, 6182 (2015).
34. I. A. Simakov, G. S. Mazhorin, I. N. Moskalenko, S. S. Seidov, and I. S. Besedin, *Phys. Rev. Appl.* **21**, 044035 (2024).
35. I. A. Simakov, G. S. Mazhorin, I. N. Moskalenko, N. N. Abramov, A. A. Grigorev, D. O. Moskaev, A. A. Pishchimova, N. S. Smirnov, E. V. Zikiy, I. A. Rodionov, and I. S. Besedin, *PRX Quantum* **4**, 040321 (2023).
36. C. T. Earnest, J. H. Béjanin, T. G. McConkey, E. A. Peters, A. Korinek, H. Yuan, and M. Mariani, *Supercond. Sci. Technol.* **31**, 125013 (2018).
37. S. Probst, F. B. Song, P. A. Bushev, A. V. Ustinov, and M. Weides, *Rev. Sci. Instrum.* **86**, 024706 (2015).
38. E. V. Zikiy, A. I. Ivanov, N. S. Smirnov, D. O. Moskaev, V. I. Polozov, A. R. Matanin, E. I. Malevannaya, V. V. Echeistov, T. G. Konstantinova, and I. A. Rodionov, *Sci. Rep.* **13**, 15536 (2023).
39. F. Lecocq, I. Pop, Zhihui Peng, I. Matei, T. Crozes, T. Fournier, C. Naud, W. Guichard, and O. Buisson, *Nanotechnology* **22**, 315302 (2011).
40. M. H. Devoret and R. J. Schoelkopf, *Science* **339**, 1169 (2013).
41. P. Krantz, M. Kjaergaard, F. Yan, T. P. Orlando, S. Gustavsson, and W. D. Oliver, *Appl. Phys. Rev.* **6**, 021318 (2019).
42. J. Burnett, A. Bengtsson, M. Scigliuzzo, D. Niepce, M. Kudra, P. Delsing, and J. Bylander, *npj Quantum Inf.* **5**, 9 (2019).
43. P. J. de Visser, J. J. A. Baselmans, P. Diener, S. J. C. Yates, A. Endo, and T. M. Klapwijk, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 167004 (2011).
44. D. Ristè, C. C. Bultink, M. J. Tiggelman, R. N. Schouten, K. W. Lehnert, and L. DiCarlo, *Nat. Commun.* **4**, 1913 (2013).
45. J. M. Martinis, K. B. Cooper, R. McDermott, M. Steffen, M. Ansmann, K. D. Osborn, K. Cicak, S. Oh, D. P. Pappas, R. W. Simmonds, and C. C. Yu, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 210503 (2005).
46. S. Schlör, J. Lisenfeld, C. Müller, A. Bilmes, A. Schneider, D. P. Pappas, A. V. Ustinov, and M. Weides, *Phys. Rev. Lett.* **123**, 190502 (2019).
47. F. Yan, S. Gustavsson, J. Bylander, X. Jin, F. Yoshihara, D. G. Cory, Y. Nakamura, T. P. Orlando, and W. D. Oliver, *Nat. Commun.* **4**, 2337 (2013).
48. L. V. Abdurakhimov, I. Mahboob, H. Toida, K. Kakuyanagi, Y. Matsuzaki, and Shiro Saito, *Phys. Rev. B* **102**, 100502 (2020).
49. Y. Sung, A. Vepsäläinen, J. Braumüller et al. (Collaboration), *Nat. Commun.* **12**, 967 (2021).
50. S. Matityahu, J. Lisenfeld, A. Bilmes, A. Shnirman, G. Weiss, A. V. Ustinov, and M. Schechter, *Phys. Rev.* **95**, 241409 (2017).
51. J. Bylander, S. Gustavsson, F. Yan, F. Yoshihara, K. Harrabi, G. Fitch, D. G. Cory, Y. Nakamura, J.-S. Tsai, and W. D. Oliver, *Nature Phys.* **7**, 565 (2011).

Содержание
Том 120, выпуск 3
Поля, частицы, ядра

Zakharov B.G. Jet quenching for hadron-tagged jets in pA collisions	169
--	-----

Оптика, лазерная физика

Буллер А.С., Литвинов Р.В. Тройки связанных пространственных солитонов в тонкой левоориентированной пленке на правоориентированной подложке с эффектом Керра	171
---	-----

Садовников С.И., Леонидов И.И., Валеева А.А., Гусев А.И. Покрывающая способность наночастиц сульфида серебра в сульфидных композитах	178
---	-----

Чернышева Л.В., Яржемский В.Г. Задержка электронов при фотоионизации $2s$ - и $2p$ -оболочек Ne с учетом рассеяния фотоэлектронов	184
--	-----

Конденсированное состояние

Грибова Н.И., Бержанский В.Н., Полулях С.Н., Белотелов В.И. Обратный эффект Фарадея в пленках ферритов-гранатов в ближнем ИК-диапазоне	190
---	-----

Когай В.Я., Михеев Г.М. Локальные поверхностные плазмонные резонансы в пленочных структурах Cu/As ₂ Se ₃	197
---	-----

Филанович А.Н., Повзнер А.А. Фононные спектры и решеточная теплопроводность высокоэффективного термоэлектрика SnSe	203
---	-----

Степина Н.П., Баженов А.О., Шумилин А.В., Жданов Е.Ю., Ищенко Д.В., Кириенко В.В., Аксенов М.С., Терещенко О.Е. Нелинейный коэффициент Холла в пленках трехмерного топологического изолятора	208
---	-----

Садовский М.В. Верхняя граница температуры сверхпроводящего перехода в теории Элиашберга–МакМиллана	214
--	-----

Методы теоретической физики

Belhaj A., Ennadifi S.E. On exchange-correlation energy in DFT scenarios	217
---	-----

Нелинейные явления

Тотьменинов Е.М., Конев В.Ю., Мутылин О.О., Пегель И.В. О возможности умножения частоты колебаний в гигаваттном ультракоротком СВЧ-импульсе	219
--	-----

Содержание

Том 120, выпуск 4

Оптика, лазерная физика

Степанов М.Е., Хоркина С.А., Аржанов А.И., Карабулин А.В., Матюшенко В.И., Наумов А.В. Ближнеполевые эффекты в узлах золотой наносети, выращенной лазерной абляцией в сверхтекучем гелии: кроссовер между “горячими точками” типа “острие” и “зазор” 231

Климов В.В. Корреляционная теория флуктуаций флуоресценции одиночных молекул, случайно движущихся в наноклодде 238

Плазма, гидро- и газодинамика

Khrapak S.A., Khrapak A.G. Modified Bridgman formula for the thermal conductivity of complex (dusty) plasma fluids 245

Конденсированное состояние

Минеев В.П. Сверхпроводящие состояния в металлах с тороидальным порядком 247

Бельская Н.А., Храпова Е.К., Иванова А.А., Еремина Р.М., Батулин Р.Г., Чикуров Д.С., Дегтяренко П.Н., Цветков А.Ю., Кириленко Д.А., Красилин А.А. Магнитные свойства наносвистков состава $(\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x)_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ и наноккомпозитов на их основе 252

Мехоношин Д.С., Памятных Л.А. Механизм самоорганизации доменной структуры в магнитных пленках в модели Гинзбурга–Ландау 260

Клумов Б.А. Об определении твердотельных кластеров в кристаллизующейся системе Юкавы . 267

Сыромятников А.Г., Салецкий А.М., Клавсюк А.Л. Моделирование процесса формирования нанопроводов Ir на поверхности Ge(001) 273

Гольшпков Г.М., Бричкин А.С., Бисти В.Е., Черненко А.В. Возбужденные состояния экситонов в монослоях MoSe_2 и WSe_2 279

Zhuvagin I.V., Vlasenko V.A., Usoltsev A.S., Gippius A.A., Pervakov K.S, Prishchepa A.R., Prudkoglyad V.A., Gavrilkin S.Yu, Denishchenko A.D., Sadakov A.V. Synthesis and properties of 12442-family superconductor 286

Нелинейные явления

Вергелес С.С. Корреляционные функции пассивного скаляра как мера статистики градиента скорости 288

Квантовая информатика

Лозовик Ю.Е. , Сатанин А.М. Слабый хаос в фотон-кубитной системе с анизотропным взаимодействием	296
Чудакова Т.А. , Мажорин Г.С., Трофимов И.В., Руденко Н.Ю., Мумляков А.М., Казьмина А.С., Егорова Е.Ю., Гладилович П.А., Чичков М.В., Малеева Н.А., Тархов М.А., Чичков В.И. Влияние методов травления на диэлектрические потери кубитов-трансмонов	304