МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ВЕДОМОСТИ

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

Физико-математические науки

ТОМ 18, №2

2025

Санкт-Петербургский политехнический
университет Петра Великого
2025

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ВЕДОМОСТИ САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА. ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИЕ НАУКИ

РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ ЖУРНАЛА

Боровков А.И., проректор по перспективным проектам;
Жуков А.Е., чл.-кор. РАН;
Рудской А.И., академик РАН.

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ ЖУРНАЛА

Иванов В.К., д-р физ.-мат. наук, профессор, СПбПУ, СПб., Россия, – главный редактор;
Фотиади А.Э., д-р физ.-мат. наук, профессор, СПбПУ, СПб., Россия, – зам. главного редактора;
Капралова В.М., канд. физ.-мат. наук, доцент, СПбПУ, СПб., Россия – ответственный секретарь;
Антонов В.И., д-р физ.-мат. наук, профессор, СПбПУ, СПб., Россия;
Безпрозванный И.Б., д-р биол. наук, профессор, Юго-Западный медицинский центр Техасского университета, Даллас, США;
Блинов А.В., д-р физ.-мат. наук, профессор, СПбПУ, СПб., Россия;
Донецкий Д.В., д-р физ.-мат. наук, профессор, университет штата Нью-Йорк в Стоуни-Брук, США;
Дубов В.В., д-р физ.-мат. наук, профессор, СПбПУ, СПб., Россия;
Карасёв П.А., д-р физ.-мат. наук, профессор, СПбПУ, СПб., Россия;
Лобода О.С., канд. физ.-мат. наук, доцент, СПбПУ, СПб., Россия;
Малерб Й.Б., Dr.Sc. (Physics), профессор, университет Претории, ЮАР;
Остряков В.М., д-р физ.-мат. наук, профессор, СПбПУ, СПб., Россия;
Привалов В.Е., д-р физ.-мат. наук, профессор, СПбПУ, СПб., Россия;
Смирнов Е.М., д-р физ.-мат. наук, профессор, СПбПУ, СПб., Россия;
Соловьёв А.В., д-р физ.-мат. наук, профессор, Научно-исследовательский центр мезобионаносистем (MBN), Франкфурт-на-Майне, Германия;
Таганцев А.К., д-р физ.-мат. наук, профессор, Швейцарский федеральный институт технологий, Лозанна, Швейцария;
Топтыгин И.Н., д-р физ.-мат. наук, профессор, СПбПУ, СПб., Россия;
Фирсов Д.А., д-р физ.-мат. наук, профессор, СПбПУ, СПб., Россия;
Хейфец А.С., Ph.D. (Physics), профессор, Австралийский национальный университет, Канберра, Австралия;
Черепанов А.С., д-р физ.-мат. наук, профессор, СПбПУ, СПб., Россия.

Журнал с 2002 г. входит в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, в которых должны быть опубликованы основные результаты диссертаций на соискание ученых степеней доктора и кандидата наук.

Сведения о публикациях представлены в Реферативном журнале ВИНИТИ РАН, в международной справочной системе «Ulrich's Periodical Directory».

С 2008 года выпускается в составе сериального периодического издания «Научно-технические ведомости СПбГПУ».

Журнал зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере информационных технологий и массовых коммуникаций (Роскомнадзор). Свидетельство о регистрации ПИ № ФС77-52144 от 11 декабря 2012 г.

Распространяется по Каталогу стран СНГ, Объединенному каталогу «Пресса России» и по Интернет-каталогу «Пресса по подписке». Подписной индекс 71823.

Журнал индексируется в базах данных **Web of Science** (Emerging Sources Citation Index), **Scopus**, а также включен в базы данных **«Российский индекс научного цитирования»** (РИНЦ), размещенную на платформе Научной электронной библиотеки на сайте http://www.elibrary.ru, и **"Directory of Open Access Journals"** (DOAJ).

При перепечатке материалов ссылка на журнал обязательна.

Точка зрения редакции может не совпадать с мнением авторов статей.

Адрес редакции и издательства:

Россия, 195251, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д. 29.

Тел. редакции 8 (812) 552-62-16.

http://ntv.spbstu.ru/physics

© Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, 2025

THE MINISTRY OF SCIENCE AND HIGHER EDUCATION OF THE RUSSIAN FEDERATION

ST. PETERSBURG STATE POLYTECHNICAL UNIVERSITY JOURNAL

Physics and Mathematics

VOLUME 18, No.2, 2025

Peter the Great St. Petersburg
Polytechnic University
2025

ST. PETERSBURG STATE POLYTECHNICAL UNIVERSITY JOURNAL.
PHYSICS AND MATHEMATICS

JOURNAL EDITORIAL COUNCIL

A.I. Borovkov – vice-rector for perspective projects;
VA.I. Rudskoy – full member of RAS;
A.E. Zhukov – corresponding member of RAS.

JOURNAL EDITORIAL BOARD

V.K. Ivanov – Dr. Sci. (phys.-math.), prof., SPbPU, St. Petersburg, Russia, – editor-in-chief;
A.E. Fotiadi – Dr. Sci. (phys.-math.), prof., SPbPU, St. Petersburg, Russia, – deputy editor-in-chief;
V.M. Kapralova – Candidate of Phys.-Math. Sci., associate prof., SPbPU, St. Petersburg, Russia, – executive secretary;
V.I. Antonov – Dr. Sci. (phys.-math.), prof., SPbPU, St. Petersburg, Russia;
I.B. Bezprozvanny – Dr. Sci. (biology), prof., The University of Texas Southwestern Medical Center, Dallas, TX, USA;
A.V. Blinov – Dr. Sci. (phys.-math.), prof., SPbPU, St. Petersburg, Russia;
A.S. Cherepanov – Dr. Sci. (phys.-math.), prof., SPbPU, St. Petersburg, Russia;
D.V. Donetski – Dr. Sci. (phys.-math.), prof., State University of New York at Stony Brook, NY, USA;
V.V. Dubov – Dr. Sci. (phys.-math.), prof., SPbPU, St. Petersburg, Russia;
D.A. Firsov – Dr. Sci. (phys.-math.), prof., SPbPU, St. Petersburg, Russia;
P.A. Karaseov – Dr. Sci. (phys.-math.), prof., SPbPU, St. Petersburg, Russia;
A.S. Kheifets – Ph.D., prof., Australian National University, Canberra, Australia;
O.S. Loboda – Candidate of Phys.-Math. Sci., associate prof., SPbPU, St. Petersburg, Russia;
J.B. Malherbe – Dr. Sci. (physics), prof., University of Pretoria, Republic of South Africa;
V.M. Ostryakov – Dr. Sci. (phys.-math.), prof., SPbPU, St. Petersburg, Russia;
V.E. Privalov – Dr. Sci. (phys.-math.), prof., SPbPU, St. Petersburg, Russia;
E.M. Smirnov – Dr. Sci. (phys.-math.), prof., SPbPU, St. Petersburg, Russia;
A.V. Solov'yov – Dr. Sci. (phys.-math.), prof., MBN Research Center, Frankfurt am Main, Germany;
A.K. Tagantsev – Dr. Sci. (phys.-math.), prof., Swiss Federal Institute of Technology, Lausanne, Switzerland;
I.N. Toptygin – Dr. Sci. (phys.-math.), prof., SPbPU, St. Petersburg, Russia.

The journal is included in the List of leading peer-reviewed scientific journals and other editions to publish major findings of theses for the research degrees of Doctor of Sciences and Candidate of Sciences.

The publications are presented in the VINITI RAS Abstract Journal and Ulrich's Periodical Directory International Database.

The journal is published since 2008 as part of the periodical edition 'Nauchno-tekhnicheskie vedomosti SPb-GPU'.

The journal is registered with the Federal Service for Supervision in the Sphere of Telecom, Information Technologies and Mass Communications (ROSKOMNADZOR). Certificate ПИ № ФС77-52144 issued December 11, 2012.

The journal is distributed through the CIS countries catalogue, the «Press of Russia» joint catalogue and the «Press by subscription» Internet catalogue. The subscription index is 71823.

The journal is in the **Web of Science** (Emerging Sources Citation Index), **Scopus,** the **Russian Science Citation Index** (RSCI) and the **Directory of Open Access Journals** (DOAJ) databases.

© Scientific Electronic Library (http://www.elibrary.ru).

No part of this publication may be reproduced without clear reference to the source.

The views of the authors may not represent the views of the Editorial Board.

Address: 195251 Politekhnicheskaya St. 29, St. Petersburg, Russia.

Phone: 8 (812) 552-62-16.

http://ntv.spbstu.ru/physics

© Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, 2025

Содерж ание

Физика конденсированного состояния

Голтаев А. С., Федина С. В., Фёдоров В. В., Можаров А. М., Новикова К. Н., Максимова А. А., Баранов А. И., Кавеев А. К., Павлов А. В., Минив Д. В., Устименко Р. В., Винниченко М. Я., Мухин И. С. *Фотодетекторы инфракрасного диапазона на основе эпитаксиальных нитевидных нанокристаллов InAsP на кремнии* 9

Образцов К. В., Чибисов А. Н., Мамонова М. В. *Влияние дырочных состояний на электронные и электростатические свойства двухмерных слоев на основе гетероструктуры кремний-германий-кремний* 22

Математическое моделирование физических процессов

Антонова О. В., Иванов М. В., Михайлов А. А., Кузьмин В. А. *Применение математического моделирования для описания поведения слоистых панелей с тетраэдральным заполнителем* 30

Приборы и техника физического эксперимента

Ермак С. В., Семенов В. В., Сергеева М. В. *Влияние магнитного поля на эффективность магнитного экранирования в рубидиевых атомных часах* 41

Купцов В. Д. *Рентгено-абсорбционная иммерсионная технология обогащения алмазосодержащих руд: физические основы и практическая реализация* 49

Физическая электроника

Бердников А. С., Егорова А. В., Краснова Н. К., Масюкевич С. В., Соловьев К. В. *Влияние несоосности полей и асимметрии электрического поля на зоны устойчивости комбинированной ионной ловушки* 60

Физическое материаловедение

Рябко А. А., Овезов М. К., Максимов А. И., Пермяков Н. В., Тучковский А. К., Врублевский И. А., Муратова Е. Н., Алешин А. Н., Мошников В. А. *Кристаллизация и морфология поликристаллических пленок гибридных перовскитов $MA_xMEA_{1-x}PbI_3$, полученных растворным методом* 69

Загидуллина И. А., Гужова А. А., Карулина Е. А., Кулемина С. М. *Влияние предыстории композиционных материалов на основе полилактида на их электретные свойства (статья на английском языке)* 82

Киселевич В. В. *Электрическая долговечность полимеров с точки зрения теории катастроф* 93

Золоторевский Н. Ю., Беликова Ю. А., Петров С. Н., Зисман А. А. *Образование бейнита в температурном интервале мартенситного превращения при закалке низкоуглеродистой стали (статья на английском языке)* 109

Ядерная физика

Бердников Я. А., Иванищев Д. А., Котов Д. О., Малаев М. В., Рябов А. Ю. *Возможности измерять свойства заряженных K*(892)-мезонов и Σ(1385)-барионов в столкновениях ядер висмута при энергии 9,2 ГэВ в ускорителе NICA на экспериментальной установке MPD* 119

Прикладная и вычислительная математика

Головицкий А. П. *Обратная задача систем дифференциальных уравнений в связи с изучением полупроводниковых материалов и биомедицинских процессов* 132

Теоретическая физика

Ипатов А. Н., Куприянов Г. А. *Коллективные возбуждения в объемно-легированных полупроводниковых нанокристаллах сульфида кадмия* 144

Contents

Condensed matter physics

Goltaev A. S., Fedina S. V., Fedorov V. V., Mozharov A. M., Novikova K. N., Maksimova A. A., Baranov A. I., Kaveev A. K., Pavlov A. V., Miniv D. V., Ustimenko R. V., Vinnichenko M. Ya., Mukhin I. S. *Infrared photodetectors based on InAsP epitaxial nanowires on silicon* 9

Obrazcov K. V., Chibisov A. N., Mamonova M. V. *The influence of hole states on the electronic and electrostatic properties of 2D layers based on the silicon-germanium-silicon heterostructure* 22

Simulation of physical processes

Antonova O. V., Ivanov M. V., Mikhailov A. A., Kuzmin V. A. *Application of mathematical modeling for describing the behavior of layered panels with a tetrahedral core* 30

Experimental technique and devices

Ermak S. V., Semenov V. V., Sergeeva M. V. *The effect of the magnetic field on the shielding efficiency in a rubidium atomic clock* 41

Kuptsov V. D. *The X-ray absorption immersion technology for enrichment of diamond ores: Physical foundations and practical implementation* 49

Physical electronics

Berdnikov A. S., Egorova A. V., Krasnova N. K., Masyukevich S. V., Solovyev K. V. *The influence of field misalignment and electric field asymmetry on the stability zones of a combined ion trap* ... 60

Physical materials technology

Ryabko A. A., Ovezov M. K., Maximov A. I., Permiakov N. V., Tuchkovskiy A. K., Vrublevskiy I. A., Muratova E. N., Aleshin A. N., Moshnikov V. A. *Polycrystalline films of $MA_xMEA_{1-x}PbI_3$ hybrid perovskites obtained by the solution method: Crystallization and morphology* 69

Zagidullina I. A., Guzhova A. A., Karulina E. A., Kulemina S. M. *The effect of PLA-based composite material history on its electret properties* 82

Kiselevich V. V. *An electrical lifetime of polymers in terms of the catastrophe theory* 93

Zolotorevsky N. Yu., Belikova Yu. A., Petrov S. N., Zisman A. A. *Formation of bainite below martensite start temperature in quenching low carbon steel* 109

Nuclear physics

Berdnikov Ya. A., Ivanishchev D. A., Kotov D. O., Malaev M. V., Riabov A. Yu. *Feasibility to measure the properties of charged K*(892) mesons and Σ(1385) baryons in collisions of bismuth nuclei at an energy of 9.2 GeV in the NICA collider using the MPD experimental setup* 119

Applied and computational mathematics

Golovitskii A. P. *An inverse problem of differential equation systems in connection with the study of semiconductor materials and biomedical processes* 132

Theoretical physics

Ipatov A. N., Kupriianov G. A. *Collective excitations in the bulk doped semiconductor cadmium sulfide nanocrystals* 144

Физика конденсированного состояния

Научная статья
УДК 621.383.52
DOI: https://doi.org/10.18721/JPM.18201

ФОТОДЕТЕКТОРЫ ИНФРАКРАСНОГО ДИАПАЗОНА НА ОСНОВЕ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ НИТЕВИДНЫХ НАНОКРИСТАЛЛОВ InAsP НА КРЕМНИИ

А. С. Голтаев [1] ✉, С. В. Федина [1, 2], В. В. Фёдоров [1, 2], А. М. Можаров [1, 2], К. Н. Новиков [1, 2], А. А. Максимов [1], А. И. Баранов [1], А. К. Кавеев [1, 3], А. В. Павлов [1, 2], Д. В. Минив [1], Р. В. Устименко [2], М. Я. Винниченко [2], И. С. Мухин [1, 2]

[1] Академический университет им. Ж. И. Алфёрова РАН, Санкт-Петербург, Россия;
[2] Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия;
[3] Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия
✉ goltaev@goltaev.ru

Аннотация. В работе представлена усовершенствованная технология формирования эпитаксиальных массивов нитевидных нанокристаллов (ННК) InAsP, синтезированных на подложках кремния методом молекулярно-пучковой эпитаксии; исследованы оптические и электрофизические свойства этих ННК. На основе выращенных структур создан прототип фотодиода коротковолнового инфракрасного диапазона (1,2 – 1,9 мкм). Промоделированы зонные диаграммы фотодиода. Экспериментально исследованы температурные зависимости вольтамперных характеристик и спектральной чувствительности этого прототипа. Установлено, что внешняя квантовая эффективность фотопреобразования излучения с длиной волны 1380 нм составила примерно 0,25 % при температуре 100 K.

Ключевые слова: InAsP, кремниевая подложка, молекулярно-пучковая эпитаксия, нитевидный нанокристалл, фотодетектор, квантовая эффективность

Финансирование: А. В. Павлов благодарит Российский научный фонд (соглашение №23-72-01091) за финансовую поддержку при расчете зонной диаграммы InAsP. Работы по эпитаксиальному синтезу, созданию прототипов ИК-фотодиодов и их характеризации выполнены при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках Государственного задания на проведение фундаментальных исследований (код темы FSEG-2023-0007).

Для цитирования: Голтаев А. С., Федина С. В., Фёдоров В. В., Можаров А. М., Новикова К. Н., Максимова А. А., Баранов А. И., Кавеев А. К., Павлов А. В., Минив Д. В., Устименко Р. В., Винниченко М. Я., Мухин И. С. Фотодетекторы инфракрасного диапазона на основе эпитаксиальных нитевидных нанокристаллов InAsP на кремнии // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2025. Т. 18. № 2. С. 9–21. DOI: https://doi.org/10.18721/ JPM.18201

Статья открытого доступа, распространяемая по лицензии CC BY-NC 4.0 (https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/)

© Голтаев А. С., Федина С. В., Фёдоров В. В., Можаров А. М., Новикова К. Н., Максимова А. А., Баранов А. И., Кавеев А. К., Павлов А. В., Минив Д. В., Устименко Р. В., Винниченко М. Я., Мухин И. С., 2025. Издатель: Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого.

Original article
DOI: https://doi.org/10.18721/JPM.18201

INFRARED PHOTODETECTORS BASED ON InAsP EPITAXIAL NANOWIRES ON SILICON

A. S. Goltaev [1] ✉, S. V. Fedina [1, 2], V. V. Fedorov [1, 2], A. M. Mozharov [1, 2], K. N. Novikova [1, 2], A. A. Maksimova [1], A. I. Baranov [1], A. K. Kaveev [1, 3], A. V. Pavlov [1, 2], D. V. Miniv [1], R. V. Ustimenko [2], M. Ya. Vinnichenko [2], I. S. Mukhin [1, 2]

[1] Alferov University of RAS, St. Petersburg, Russia;

[2] Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, St. Petersburg, Russia;

[3] Ioffe Institute, St. Petersburg, Russia

✉ goltaev@goltaev.ru

Abstract. In the paper, the upgraded technology of forming the epitaxial arrays of InAsP nanowires (NWs) synthesized on silicon substrates using molecular beam epitaxy has been presented. The optical and electrophysical properties of the NWs were studied. Based on the grown structures, a prototype of a short-wave infrared photodiode for a range from 1.2 μm to 1.9 μm was fabricated. Its band structures were numerically simulated. The temperature dependencies of the current-voltage characteristics and the spectral sensitivity of the photodetector prototype based on the NWs were experimentally studied. The external quantum efficiency of photoconversion of radiation with a wavelength of 1380 nm was found to be about 0.25% at 100 K.

Keywords: InAsP, silicon substrate, molecular beam epitaxy, nanowires, photodetector, quantum efficiency

Funding: A. V. Pavlov thanks the Russian Science Foundation (Agreement No. 23-72-01091) for financial support in calculating the InAsP zone diagram. The work on epitaxial synthesis, prototyping of IR photodiodes and their characterization was carried out with the financial support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation within the framework of the State Assignment for Fundamental Research (subject code FSEG-2023-0007).

For citation: Goltaev A. S., Fedina S. V., Fedorov V. V., Mozharov A. M., Novikova K. N., Maksimova A. A., Baranov A. I., Kaveev A. K., Pavlov A. V., Miniv D. V., Ustimenko R. V., Vinnichenko M. Ya., Mukhin I. S., Infrared photodetectors based on InAsP epitaxial nanowires on silicon, St. Petersburg State Polytechnical University Journal. Physics and Mathematics. 18 (2) (2025) 9–21. DOI: https://doi.org/10.18721/JPM.18201

This is an open access article under the CC BY-NC 4.0 license (https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/)

Введение

На сегодняшний день гетероструктуры на основе узкозонных полупроводников (их ширина запрещенной зоны составляет менее 1 эВ) находят широкое применение в области инфракрасной (ИК) оптоэлектроники [1, 2]. Практическая значимость работ в данном направлении определяется возможностью создания мультиспектральных ИК радиометров и тепловизоров для систем разведки и опознавания, а также сенсоров химического состава, применяемых в системах обнаружения и идентификации взрывчатых веществ. Наиболее востребованной материальной платформой для ИК детекторов является арсенид индия InAs. Выбор узкозонного (ширина запрещенной зоны E_g составляет 0,35 эВ при температуре 300 K) полупроводникового материала InAs продиктован высокой подвижностью носителей заряда (более 10^4 см^2/(В·с)) и большим временем жизни неосновных носителей.

© Goltaev A. S., Fedina S. V., Fedorov V. V., Mozharov A. M., Novikova K. N., Maksimova A. A., Baranov A. I., Kaveev A. K., Pavlov A. V., Miniv D. V., Ustimenko R. V., Vinnichenko M. Ya., Mukhin I. S., 2025. Published by Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University.

Однако дальнейшее развитие технологии производства детекторов ограничивается двумя основными факторами. Во-первых, малая ширина запрещенной зоны неизбежно ведет к ускорению темпов термогенерации и сопровождается безызлучательной рекомбинацией носителей заряда, что приводит к высоким значениям темнового тока, повышению уровня шумов и снижению чувствительности фотопреобразующих структур [3]. Во-вторых, проблема согласования параметров кристаллических решеток слоев планарной гетероструктуры A^3B^5 и подложки существенно ограничивает возможности управления зонным профилем гетероструктур [4].

Для улучшения приборных характеристик фотодетекторных структур имеется возможность перехода от планарных структур к структурам с развитой поверхностью, а именно – к массивам нитевидных нанокристаллов (ННК) [5]. В этом случае можно за счет развитой боковой поверхности ННК выращивать наноструктуры высокого кристаллического совершенства на подложках, рассогласованных с ними по параметру кристаллической решетки, в частности, на кремниевых. Более того, массивы ННК характеризуются более интенсивным поглощением падающего светового потока, по сравнению с поглощением света планарными слоями того же состава и эквивалентной толщины [6, 7]. Добавление фосфора P в твердый раствор InAsP вызывает увеличение ширины запрещенной зоны, а значит – снижение темновых токов и соответствующих шумов фотоприемников, работающих в коротковолновом ИК-диапазоне (1,0 – 3,5 мкм) [8].

В настоящей работе предложен усовершенствованный технологический подход к созданию фотодетекторов ближнего и коротковолнового ИК-диапазонов (1,3 – 1,9 мкм), в качестве активной области которых используются массивы ННК InAsP, эпитаксиально выращенные на подложках кремния. Эффекты локализации и резонансного усиления электромагнитного поля ИК-диапазона в ННК позволяют существенно улучшить характеристики таких фотодетекторов:

уменьшить объем их активной области, сохранив при этом их чувствительность;

снизить их темновой ток;

повысить быстродействие устройств на их основе [9].

Материалы и методы

Гетеропереход InAsP/Si представляет собой переход II типа с частичным перекрытием зон, что определяет выбор полярности диода. Как следует из зонной диаграммы (рис. 1), для работы структуры в качестве фотодиода возможна только комбинация InAsP с электронным типом проводимости и кремниевая подложка Si с дырочным типом проводимости (*n*-InAsP/*p*-Si). Противоположная комбинация (*p*-InAsP/*n*-Si) будет приводить к формированию барьеров для носителей заряда. Таким образом, встроенное поле формируется на гетеропереходе *n*-InAsP/*p*-Si (см. рис. 1, *a*). Как известно, поверхностные состояния ННК сильно влияют на энергетическую зонную диаграмму наноструктур.

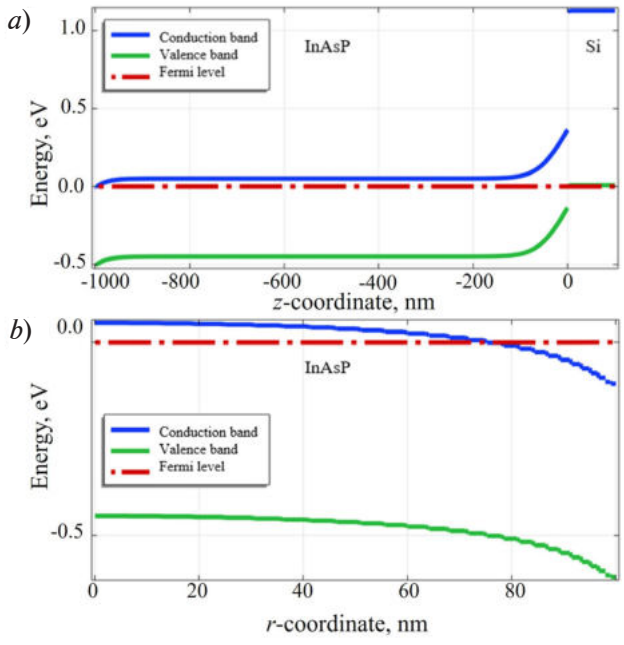


Рис. 1. Зонная структура фотодиода *n*-InAsP/*p*-Si в продольном (*a*) и поперечном (*b*) направлениях

С учетом вышеизложенного,, в рассматриваемой модели для ННК InAsP на боковую поверхность были добавлены дефекты, наличие которых в случае материала InAsP с шириной запрещенной зоны примерно до 600 – 650 мэВ приводит к принудительной инжекции электронов с уровней дефектов, изгибу зон вблизи поверхности (см. рис. 1, *b*) и дополнительному вкладу в процесс разделения носителей заряда при работе фотодиода.

Формирование эпитаксиальных массивов ННК InAsP осуществлялось на подложках кремния, легированных до *p*-типа проводимости (дырочный кремний, легированный бором (КДБ) Si (111)). Подложки имели диаметр 3 дюйма, были разориентированы на 4° к (111), обладали удельным сопротивлением 0,4 – 0,6 Ом·см.

Используемая установка молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ) Veeco GEN III была оснащена эффузионной ячейкой индия, а также молекулярными источниками фосфора P_2 и мышьяка As_4 крекерного типа с игольчатыми клапанами. Интенсивность молекулярных потоков элементов V и III групп считалась пропорциональной давлению, измеренному с помощью ионизационного вакуумметра Байярда – Альперта. Температура подложки (ростовая температура) измерялась термопарой, откалиброванной по температуре фазового перехода поверхностной реконструкции Si (111) 7×7 ↔ 1×1. Контроль процесса зарождения и анализ кристаллической структуры ННК осуществлялся *in situ* методом дифракции быстрых электронов на отражение.

Основные этапы процесса формирования массивов ННК на кремнии представлены на рис. 2. Предварительно перед началом процесса МПЭ ННК подложки кремния очищались по модифицированному методу Шираки [10]. На заключительном этапе очистки она осуществлялась методом мокрого химического окисления в кипящем водном растворе аммиака и перекиси водорода (NH_4OH : H_2O_2 : H_2O) с соотношением компонентов 1 : 1 : 3. В результате процедуры на поверхности кремния формировался тонкий (около 1,5 нм) слой окисла SiO_x (см. рис. 2, *a*).

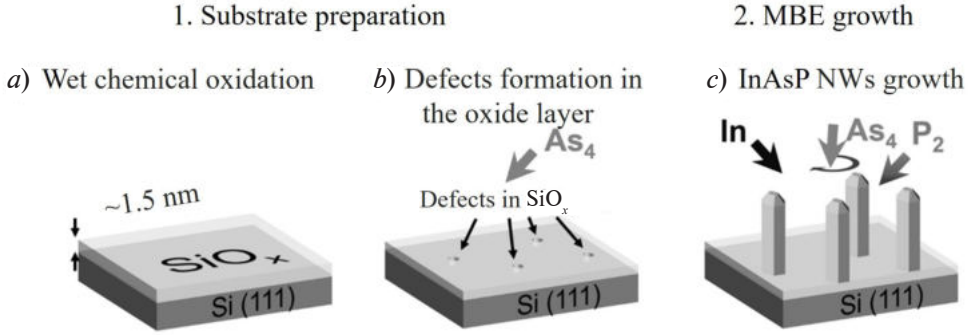


Рис. 2. Основные этапы процесса формирования эпитаксиальных массивов ННК InAsP на кремнии:
1 – подготовка подложки, 2 – выращивание материала методом молекулярно- пучковой эпитаксии; *a* – очистка методом мокрого химического окисления, *b* – формирование дефектов в оксидном слое SiO_x; *c* – рост указанных массивов

Непосредственно перед началом этапа эпитаксиального роста кремниевые подложки подвергались термическому отжигу в условиях сверхвысокого вакуума в течение 30 мин при температуре 780 °C, что приводило к образованию дефектов в слое поверхностного окисла кремния, служащих центрами нуклеации ННК (рис. 2, *b*) [11, 12]. Затем в процессе охлаждения подложки до ростовой температуры в потоке мышьяка As_4, в дефектных областях поверхностного слоя SiO_x стабилизировалась As-замещенная поверхность кремния (рис. 2, *b*) [13]. Формирование ННК инициировалось путем вывода источников V группы на необходимые рабочие потоки и открытия шторки молекулярного источника индия (рис. 2, *c*). Для обеспечения равномерного распределения молекулярных потоков в процессе роста подложка вращалась со скоростью 5 об/мин. В целом, варьирование ростовых потоков V группы позволяет регулировать встраивание атомов фосфора и мышьяка в ННК InAsP, управляя тем самым шириной запрещенной зоны ННК для обеспечения заданной спектральной чувствительности фотодетекторов на их основе.

Исследуемые массивы ННК выращивались при температуре подложки 520°C в течение 60 мин и соотношении потоков P/As, равном 1. Легирования InAsP ННК в процессе роста не осуществлялось, при этом с учетом большого количества поверхностных состояний на боковой поверхности ННК, синтезируемые наноструктуры характеризовались проводимостью *n*-типа. Дополнительно были выращены референсные образцы ННК InAs.

Важно отметить, что особенностью применяемого метода самоиндуцированного формирования массивов ННК является возможность достижения чрезвычайно высокой поверхностной плотности ННК (≥10 мкм$^{-2}$), что существенно снижает рассеяние света и проявляется в виде матово-черной поверхности образца. Для создания фотодетекторных структур в данной работе использовались выращенные ННК InAsP диаметром 110±41 нм, длиной 900±300 нм и поверхностной плотностью 5,5 мкм$^{-2}$. Морфология синтезированных массивов исследовалась методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), микроскопом Zeiss SUPRA 25-30-63. (см. далее СЭМ-изображение на вставке рис. 4, *a*).

Исследования кристаллической структуры ННК методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) показали, что ось роста ННК совпадает с осью [0001]. При этом в ННК наблюдается большое число дефектов упаковки по плоскости роста (0001) [14, 15].

Исследования фотолюминесцентных (ФЛ) свойств массивов ННК проводились на вакуумном ИК-Фурье спектрометре Bruker Vertex 80v, оснащенном светоделителем из бромида калия KBr и германиевыми оптическими окнами. Разрешение спектров фотолюминесценции составляло около 8 мэВ. Для низкотемпературных измерений применялся криостат замкнутого цикла (Janis PTCM-4-7, США) с окнами из селенида цинка. Для возбуждения фотолюминесцентного отклика использовался непрерывный твердотельный Nd:YAG лазер с диодной накачкой (λ = 1064 нм). Измерения проводились при *p*-поляризации и угле падения излучения накачки в 45°. Для модуляции лазерного излучения использовался оптико-механический модулятор с частотой 340 Гц. Сигнал ФЛ регистрировался фотодиодом на основе антимонида индия, охлаждаемым жидким азотом, и детектировался синхронным усилителем SR830 DSP.

Для моделирования электрооптических свойств твердых растворов применялось приближение виртуальных кристаллов (*англ*. Virtual-Crystal Approximation (VCA)). Для представления волновых функций использовался базис плоских волн; при оптимизации геометрии использовался вид обменно-корреляционной энергии PBEsol [16]; для корректного описания электронных свойств и при построении зонных диаграмм использовался meta-GGA потенциал TB09 [17]. Расчет проводился с учетом спин-орбитального взаимодействия. В соответствии с результатами расчетов (см. рис. 4, *b*), наблюдаемый сдвиг положения максимума ФЛ соответствует составу $InAs_{0,81}P_{0,19}$.

Электрофизические характеристики и спектральная зависимость эффективности фотопреобразования исследуемой структуры измерялись на четырехзондовой станции, смонтированной на холодном пальце азотного криостата. В качестве перестраиваемого источника монохроматического излучения использовалась галогеновая лампа и монохроматор (SOLAR Laser Systems M266-IV). Измерение фототока проводилось с использованием токового предусилителя Stanford Research System SR570 и синхронного детектора Stanford Research System SR830. Для калибровки применялся реперный фотодиод с известными характеристиками в спектральном диапазоне 600–2000 нм.

Создание мезаструктур фотодетектора

Для исследования функциональных характеристик приборных структур, на основе выращенных эпитаксиальных массивов ННК InAsP на Si методами постростовых технологий были созданы мезаструктуры фотодетектора. На рис. 3 схематически представлены этапы процесса формирования и упрощенная конструкция фотодетектора на основе ННК.

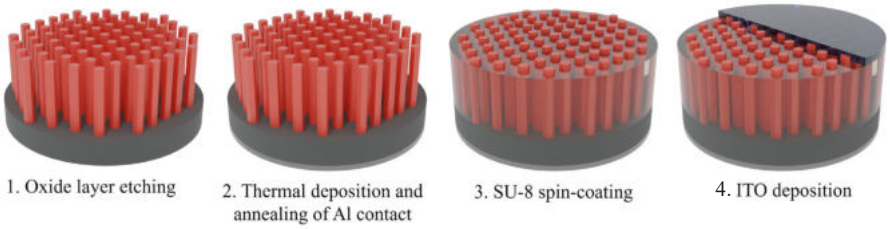


Рис. 3. Процесс формирования и конструкция фотодетектора на основе ННК InAsP на кремниевой подложке:

пассивация H^+ и удаление оксидного слоя с тыльной стороны подложки (1); термическое осаждение и последующее вжигание Al-контакта (2); планаризация массива ННК слоем эпоксидной смолы SU-8 (3); формирование верхнего прозрачного контакта из ITO (4)

На первом этапе была проведена пассивация водородной плазмой H^+ под давлением 500 мТорр, при разрядной мощности 20 Вт, в течение 5 мин; эта обработка необходима для подавления поверхностных состояний и центров рекомбинации на гетерогранице ННК InAs/Si [18]. После удаления оксидного слоя, методами вакуумного термического испарения (нагрев мишени электронным пучком) и быстрого термического отжига (300 °C) формировался тыльный омический контакт (алюминиевый, толщиной 200 нм) к кремниевой подложке. Для частичной планаризации массива ННК, на лицевую сторону структуры методом центрифугирования наносился слой эпоксидной смолы (фоторезист SU-8), заполняющий свободное пространство между ННК в массиве. Толщина наносимого слоя фоторезиста, которая контролировалась методом СЭМ, обеспечивала формирование лицевого контакта к вершинам ННК (см. рис. 3). Для удаления поверхностного окисла с вершин ННК, структуры предварительно обрабатывались в водном растворе соляной кислоты с концентрацией 1 : 3 ($HCl : H_2O$). Верхним прозрачным контактом служил слой оксида индия-олова (ITO) толщиной 200 нм, осаждаемый через теневую маску методом высокочастотного магнетронного распыления; для его создания применялась установка Boc Edwards Auto 500 RF 10 (Великобритания).

Результаты и их обсуждение

Характерные спектры ФЛ, полученные при температуре 5 K от массивов референсных ННК InAs и ННК твердого раствора InAsP представлены на рис. 4, *a*. Видно, что положение максимума ННК InAsP смещено в область более высоких энергий примерно на 120 мэВ относительно ННК InAs; это есть следствие большей ширины запрещенной зоны твердого раствора InAsP.

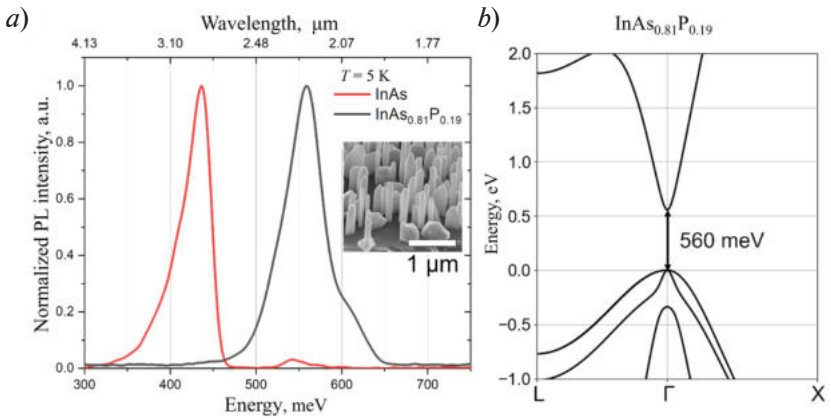


Рис. 4. Спектры низкотемпературной ФЛ от эпитаксиальных массивов ННК InAs и InAsP на кремнии (*a*) и расчетная зонная диаграмма $InAs_{0,81}P_{0,19}$ со сфалеритной кристаллической структурой (*b*).
На вставке: СЭМ-изображение ННК InAsP

Чтобы оценить концентрацию фосфора в рассматриваемом образце, результаты измерений низкотемпературной ФЛ сравнивались с результатами моделирования в рамках теории функционала плотности (см. рис. 4, *b*). Расчет проводился в программе ABINIT [19].

На рис. 5, *a* представлены измеренные и расчетная темновые вольтамперные характеристики (ВАХ) при различных температурах. Численный расчет показывает, что в идеальном случае при отрицательном смещении должна наблюдаться постоянная величина тока. Это означает, что основной вклад в систему вносят только термогенерированные носители заряда. Прямая ветвь отражает экспоненциальную зависимость, что соответствует процессу инжекции дырок из кремниевой подложки в структуру InAsP.

Полученная экспериментально ВАХ (зависимость обратного тока от величины обратного смещения) указывает на наличие токов утечки в исследуемой структуре, связанных с безызлучательной рекомбинацией. Последняя вызвана захватом носителей заряда на состояния ловушек, формирующихся вблизи интерфейса структуры InAsP/Si.

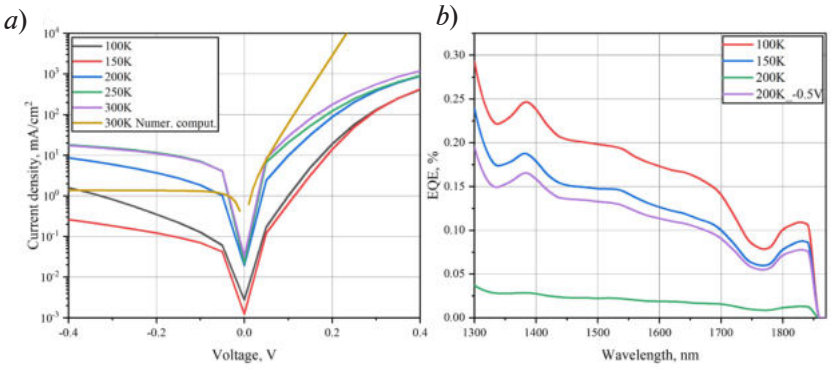


Рис. 5. Электрофизические и спектральные температурно-зависимые характеристики фотодиода: *a* – зависимости плотности тока, нормированного на площадь массива ННК в мезе, от напряжения; *b* – спектры внешней квантовой эффективности (EQE)

При этом уменьшение рабочей температуры ведет к замедлению темпов как термогенерации носителей, так и их рекомбинации через дефекты, что проявляется в понижении обратного тока. Помимо этого, наблюдается рост напряжения открытия диода, вызванный увеличением ширины запрещенной зоны соединения InAsP при понижении температуры. Прямая ветвь имеет характерный изгиб, связанный с наличием последовательного сопротивления в измерительной схеме, даваемого, в частности, верхним токособирающим контактом.

Для исследуемой фотодетекторной структуры были экспериментально получены спектральные зависимости внешней квантовой эффективности фотопреобразования (*англ*. External Quantum Efficiency (EQE)) при нулевом смещении в диапазоне длин волн 1300 – 1900 нм. Эти спектры EQE приведены на рис. 5, *b*. Следует отметить, что фотоотклик для длин волн менее 1300 нм, обусловленный поглощением в кремниевой подложке, в данном исследовании не рассматривался. Так, вне диапазона поглощения кремния, при температуре 200 K и выше (без приложения внешнего электрического смещения) фотоотклик отсутствует, что свидетельствует о высоком темпе рекомбинации фотогенерируемых носителей заряда. При уменьшении температуры ниже 200 K, фототок в длинноволновой области спектра начинает возрастать. При температуре 100 K значение EQE на длине волны 1380 нм доходит до значения 0,25 %.

Можно предположить, что такое поведение EQE вызвано изменением механизма транспорта носителей в активной области наноструктуры при снижении температуры. Для проверки этого предположения была оценена длина экранирования Дебая в рассматриваемой структуре. Установлено, что при 300 K расчетное значение длины Дебая для InAsP составляет около 150 нм (концентрация частиц $n_i = 8 \cdot 10^{14}$ см$^{-3}$), что существенно короче длины ННК. Поэтому термогенерированные носители заряда эффективно экранируют встроенное электрическое поле, и в активной области структуры осуществляется преимущественно диффузионный транспорт носителей. Вследствие малого латерального размера и развитой поверхности ННК, такой тип транспорта оказывается малоэффективным, что приводит к преимущественной рекомбинации фотогенерируемых носителей на поверхностных состояниях.

При снижении температуры длина Дебая возрастает, а область экранирования увеличивается. В области неполного экранирования основным механизмом транспорта выступает дрейф носителей во встроенном электрическом поле между *p*-Si и *n*-InAsP, возникающим ввиду разницы энергетического расположения уровней Ферми в материалах.

Из вышеизложенного можно заключить, что длина диффузии фотогенерируемых носителей в исследуемых структурах при $T \geq 200$ K оказывается недостаточной для эффективного разделения носителей заряда. Это, вероятно, связано с высокой плотностью дефектов упаковки в ННК, снижающих подвижность носителей заряда.

Анализ наблюдаемой неравномерности спектральной зависимости фотоотклика структуры приводит к заключению, что эффективность поглощения света сильно зависит от

диаметра и поверхностной плотности ННК в массиве [20]. Расчетные данные и учет морфологии массива ННК (диаметр ННК составляет около 110 нм, поверхностная плотность – около 5,5 мкм$^{-2}$) позволяют заключить, что коэффициент поглощения излучения с длиной волны 1300 нм в исследуемой структуре не превышает 5 – 7 %.

Следовательно, для того чтобы в дальнейшем повысить чувствительность ИК-фотодетектора на основе ННК InAsP, необходимо оптимизировать параметры морфологии массива ННК путем увеличения их диаметра до 400 – 500 нм и поверхностной плотности до 10 мкм$^{-2}$ и более.

Заключение

В работе проведено комплексное исследование процессов формирования массивов ННК InAsP, а также их оптических и электрофизических свойств. Развиты соответствующие постростовые технологии и изготовлены прототипы фотодетекторов на основе массивов ННК InAsP на поверхности кремниевой подложки Si (111). Изучены температурные зависимости их спектральной чувствительности и электрофизических характеристик. Установлено, что экспериментально измеренная внешняя квантовая эффективность исследуемой системы достигает 0,25% для ИК-диапазона.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Abrand A., Baboli M. A., Fedorenko A., Polly S. J., Manfreda-Schulz E., Hubbard S. M., Mohseni P. K.** Localized self-assembly of InAs nanowire arrays on reusable Si substrates for substrate-free optoelectronics // ACS Applied Nano Materials. 2022. Vol. 5. No. 1. Pp. 840– 851.

2. **Song C., Wang P., Qian Y., Zhou G., Nötzel R.** Enhanced terahertz radiation from InAs (100) with an embedded InGaAs hole blocking layer // Optics Express. 2020. Vol. 28. No. 18. Pp. 25750–25756.

3. **Зи С. М.** Физика полупроводниковых приборов. М.: Мир. 1973, 456 с.

4. **Martyniuk P., Antoszewski J., Martyniuk M., Faraone L., Rogalski A.** New concepts in infrared photodetector designs // Applied Physics Reviews. 2014. Vol. 1. No. 4. P. 041102.

5. **Mårtensson T., Svensson C. P. T., Wacaser B. A., Larsson M. W., Seifert W., Deppert K., Gustafsson A., Wallenberg L. R., Samuelson L.** Epitaxial III–V nanowires on silicon // Nano Letters. 2004. Vol. 4. No. 10. Pp. 1987–1990.

6. **LaPierre R. R., Robson M., Azizur-Rahman K. M., Kuyanov P.** A review of III–V nanowire infrared photodetectors and sensors // Journal of Physics D: Applied Physics. 2017. Vol. 50. No. 12. P. 123001.

7. **Li Z., He Z., Xi C., Zhang F., Huang L., Yu Y., Tan H.H., Jagadish C., Fu L.** Review on III–V semiconductor nanowire array infrared photodetectors // Advanced Materials Technologies. 2023. Vol. 8. No. 13. P. 2202126.

8. **Robson M., Azizur-Rahman K. M., Parent D., Wojdylo P., Thompson D. A., LaPierre R. R.** Multispectral absorptance from large-diameter InAsSb nanowire arrays in a single epitaxial growth on silicon // Nano Futures. 2017. Vol. 1. No. 3. P. 035001.

9. **Wang B., Leu P. W.** Tunable and selective resonant absorption in vertical nanowires // Optics Letters. 2012. Vol. 37. No. 18. Pp. 3756–3758.

10. **Ishizaka A., Shiraki Y.** Low temperature surface cleaning of silicon and its application to silicon MBE // Journal of the Electrochemical Society. 1986. Vol. 133. No. 4. P. 666.

11. **Koblmüller G., Hertenberger S., Vizbaras K., Bichler M., Bao F., Zhang J-P., Abstreiter G.** Self-induced growth of vertical free-standing InAs nanowires on Si(111) by molecular beam epitaxy // Nanotechnology. 2010. Vol. 21. No. 36. P. 365602.

12. **Fedorov V. V., Berdnikov Y., Sibirev N. V., et al.** Tailoring morphology and vertical yield of self-catalyzed GaP nanowires on template-free Si substrates // Nanomaterials. 2021. Vol. 11. No. 8. P. 1949.

13. **Tomioka K., Motohisa J., Hara S., Fukui T.** Control of InAs nanowire growth directions on Si // Nano Letters. 2008. Vol. 8. No. 10. Pp. 3475–3480.

14. **Fedorov V., Vinnichenko M., Ustimenko R., et al.** Non-uniformly strained core–shell InAs/InP nanowires for mid-infrared photonic applications // ACS Applied Nano Materials Journal. 2023. Vol. 6. No. 7. Pp. 5460–5468.

15. **Kaveev A. K., Fedorov V. V., Dvoretckaya L. N. Fedina S. V., Mukhin I. S.** Formation of single and heterostructured nanowires based on $InAs_{1-x}P_x$ solid solutions on Si (111) // Semiconductors. 2024. Vol. 58. No. 4. Pp. 327–330.

16. **Perdew J. P., Ruzsinszky A., Csonka G. I., Vydrov O. A., Scuseria G. E., Constantin L. A., Zhou X., Burke K.** Generalized gradient approximation for solids and their surfaces // Physical Review Letters. 2008 arXiv:0707.2088 [cond-mat.other].https://doi.org/10.48550/arXiv.0707.2088.

17. **Tran F., Blaha P.** Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential // Physical Review Letters. 2009. Vol. 102. No. 22. P. 226401.

18. **Shugurov K. Yu., Mozharov A. M., Bolshakov A. D., Fedorov V. V., Uvarov A. V., Kudryashov D. A., Mikhailovskii V. Yu., Cirlin G. E., Mukhin I. S.** GaN nanowires/*p*-Si interface passivation by hydrogen plasma treatment // Journal of Physics: Conference Series. 2020. Vol. 1537. No. 1. P. 012012.

19. **Gonze X., Amadon B., Antonius G., et al.** The Abinit project: Impact, environment and recent developments // Computer Physics Communications. 2020. Vol. 248. March. P. 107042.

20. **Dvoretckaia L., Mozharov A., Pavlov A., Polozkov R., Mukhin I.** Numerical study of detectivity for near-IR photodetectors based on InAsP NWs // Scripta Materialia. 2023. Vol. 226. 15 March. P. 115246.

REFERENCES

1. **Abrand A., Baboli M. A., Fedorenko A., et al.,** Localized self-assembly of InAs nanowire arrays on reusable Si substrates for substrate-free optoelectronics, ACS Appl. Nano Mater. 5 (1) (2022) 840–851.

2. **Song C., Wang P., Qian Y., et al.,** Enhanced terahertz radiation from InAs (100) with an embedded InGaAs hole blocking layer, Opt. Express. 28 (18) (2020) 25750–25756.

3. **Sze S. M.,** Physics of semiconductor devices, 1st Edition, John Willey & Sons Inc., Chichester, UK, 1969.

4. **Martyniuk P., Antoszewski J., Martyniuk M., et al.,** New concepts in infrared photodetector designs, Appl. Phys. Rev. 1 (4) (2014) 041102.

5. **Mårtensson T., Svensson C. P. T., Wacaser B. A. et al.,** Epitaxial III–V nanowires on silicon, Nano Lett. 4 (10) (2004) 1987–1990.

6. **LaPierre R. R., Robson M., Azizur-Rahman K. M., et al.,** A review of III–V nanowire infrared photodetectors and sensors, J. Phys. D: Appl. Phys. 50 (12) (2017) 123001.

7. **Li Z., He Z., Xi C., et al.,** Review on III–V semiconductor nanowire array infrared photodetectors, Adv. Mater. Technol. 8 (13) (2023) 2202126.

8. **Robson M., Azizur-Rahman K. M., Parent D., et al.,** Multispectral absorptance from large-diameter InAsSb nanowire arrays in a single epitaxial growth on silicon, Nano Futures. 1 (3) (2017) 035001.

9. **Wang B., Leu P. W.,** Tunable and selective resonant absorption in vertical nanowires, Opt. Lett. 37 (18) (2012) 3756–3758.

10. **Ishizaka A., Shiraki Y.,** Low temperature surface cleaning of silicon and its application to silicon MBE, J. Electrochem. Soc. 133 (4) (1986) 666.

11. **Koblmüller G., Hertenberger S., Vizbaras K.,** Self-induced growth of vertical free-standing InAs nanowires on Si (111) by molecular beam epitaxy, Nanotechnol. 21 (36) (2010) 365602.

12. **Fedorov V. V., Berdnikov Y., Sibirev N. V., et al.,** Tailoring morphology and vertical yield of self-catalyzed GaP nanowires on template-free Si substrates, Nanomater. 11 (8) (2021) 1949.

13. **Tomioka K., Motohisa J., Hara S., Fukui T.,** Control of InAs nanowire growth directions on Si, Nano Lett. 8 (10) (2008) 3475–3480.

14. **Fedorov V., Vinnichenko M., Ustimenko R., et al.,** Non-uniformly strained core–shell InAs/InP nanowires for mid-infrared photonic applications, ACS Appl. Nano Mater. 6 (7) (2023) 5460–5468.

15. **Kaveev A. K., Fedorov V. V., Dvoretckaya L. N., et al.,** Formation of single and heterostructured nanowires based on $InAs_{1-x}P_x$ solid solutions on Si (111), Semicond. 58 (4) (2024) 327–330.

16. **Perdew J. P., Ruzsinszky A., Csonka G. I., et al.,** Generalized gradient approximation for solids and their surfaces, Phys. Rev. Lett. 2008. arXiv:0707.2088 [cond-mat.other]. https://doi.org/10.48550/arXiv.0707.2088.

17. **Tran F., Blaha P.,** Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential, Phys. Rev. Lett. 102 (22) 2009 226401.

18. **Shugurov K. Yu., Mozharov A. M., Bolshakov A. D., et al.,** GaN nanowires/*p*-Si interface passivation by hydrogen plasma treatment, J. Phys.: Conf. Ser. 1537(1). (2020) 012012.

19. **Gonze X., Amadon B., Antonius G., et al.,** The Abinit project: Impact, environment and recent developments, Comput. Phys. Commun. 248 (March) (2020) 107042.

20. **Dvoretckaia L., Mozharov A., Pavlov A., et al.,** Numerical study of detectivity for near-IR photodetectors based on InAsP NWs, Scr. Mater. 226 (15 March) (2023) 115246.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

ГОЛТАЕВ Александр Сергеевич – *лаборант лаборатории возобновляемых источников энергии Санкт-Петербургского академического университета имени Ж. И. Алфёрова РАН, Санкт-Петербург, Россия.*

194021, Россия, г. Санкт-Петербург, ул. Хлопина, 8, к. 3
goltaev@goltaev.ru
ORCID: 0000-0001-8179-3169

ФЕДИНА Сергей Викторович – *лаборант лаборатории возобновляемых источников энергии Санкт-Петербургского академического университета имени Ж. И. Алфёрова РАН, инженер-исследователь научно-исследовательской лаборатории эпитаксиальных наноструктур соединений A^3B^5 на кремнии Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия.*

194021, Россия, Санкт-Петербург, ул. Хлопина, 8, к. 3
fedina.serg@yandex.ru
ORCID: 0000-0001-7521-3754

ФЁДОРОВ Владимир Викторович – *кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории возобновляемых источников энергии Санкт-Петербургского академического университета имени Ж. И. Алфёрова РАН, старший научный сотрудник высшей инженерно-физической школы Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия.*

194021, Россия, г. Санкт-Петербург, ул. Хлопина, 8, к. 3
burunduk.uk@gmail.com
ORCID: 0000-0001-5547-9387

МОЖАРОВ Алексей Михайлович – *кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Центра приоритетных направлений науки и технологий Санкт-Петербургского академического университета имени Ж. И. Алфёрова РАН, старший научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории эпитаксиальных наноструктур соединений A^3B^5 на кремнии Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия.*

194021, Россия, г. Санкт-Петербург, ул. Хлопина, 8, к. 3
alex000090@gmail.com
ORCID: 0000-0002-8661-4083

НОВИКОВА Кристина Николаевна – *лаборант лаборатории возобновляемых источников энергии Санкт-Петербургского академического университета имени Ж. И. Алфёрова РАН, инженер-исследователь научно-исследовательской лаборатории эпитаксиальных наноструктур соединений A^3B^5 на кремнии Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия.*

194021, Россия, г. Санкт-Петербург, ул. Хлопина, 8, к. 3
novikova_k@spbau.ru
ORCID: 0000-0001-8440-494X

МАКСИМОВА Алина Андреевна – *инженер лаборатории возобновляемых источников энергии Санкт-Петербургского академического университета имени Ж. И. Алфёрова РАН, Санкт-Петербург, Россия.*

194021, Россия, г. Санкт-Петербург, ул. Хлопина, 8, к. 3
deer.blackgreen@yandex.ru
ORCID: 0000-0002-3503-7458

БАРАНОВ Артем Игоревич – *кандидат физико-математических наук, младший научный сотрудник лаборатории возобновляемых источников энергии Санкт-Петербургского академического университета имени Ж. И. Алфёрова РАН, Санкт-Петербург, Россия.*
194021, Россия, г. Санкт-Петербург, ул. Хлопина, 8, к. 3
baranov_art@spbau.ru
ORCID: 0000-0002-4894-6503

КАВЕЕВ Андрей Камильевич – *доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории возобновляемых источников энергии Санкт-Петербургского академического университета имени Ж. И. Алферова РАН, ведущий научный сотрудник лаборатории мощных полупроводниковых приборов Физико-технического института имени А. Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия.*
194021, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26
kaveev@mail.ioffe.ru
ORCID: 0000-0002-3640-677X

ПАВЛОВ Александр Валерьевич – *кандидат физико-математических наук, младший научный сотрудник лаборатории возобновляемых источников энергии Санкт-Петербургского академического университета имени Ж. И. Алфёрова РАН, младший научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории эпитаксиальных наноструктур соединений A^3B^5 на кремнии Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия.*
194021, Россия, Санкт-Петербург, ул. Хлопина, 8, к. 3
a.pavlov@physics.spbstu.ru
ORCID: 0000-0003-1125-6653

МИНИВ Дмитрий Владимирович – *лаборант лаборатории возобновляемых источников энергии Санкт-Петербургского академического университета имени Ж. И. Алфёрова РАН, Санкт-Петербург, Россия.*
194021, Россия, г. Санкт-Петербург, ул. Хлопина, 8, к. 3
dimin46@mail.ru
ORCID: 0009-0006-3064-4175

УСТИМЕНКО Ратмир Владленович – *аспирант Высшей инженерно-физической школы Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия.*
195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
ustimenko_rv@spbstu.ru
ORCID: 0000-0003-4123-4375

ВИННИЧЕНКО Максим Яковлевич – *кандидат физико-математических наук, заместитель директора Института электроники и телекоммуникаций, доцент Высшей инженерно-физической школы Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия.*
195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
mvin@spbstu.ru
ORCID: 0000-0002-6118-0098

МУХИН Иван Сергеевич – *доктор физико-математических наук, заведующий лабораторией возобновляемых источников энергии Санкт-Петербургского академического университета имени Ж. И. Алфёрова РАН, профессор Высшей инженерно-физической школы Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия.*

194021, Россия, г. Санкт-Петербург, ул. Хлопина, 8, к. 3
imukhin@yandex.ru
ORCID: 0000-0001-9792-045X

THE AUTHORS

GOLTAEV Aleksandr S.
Alferov University of RAS
8 Khlopin St., St. Petersburg, 194021, Russia
goltaev@goltaev.ru
ORCID: 0000-0001-8179-3169

FEDINA Sergey V.
Alferov University of RAS
Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University
8 Khlopin St., St. Petersburg, 194021, Russia
fedina.serg@yandex.ru
ORCID: 0000-0001-7521-3754

FEDOROV Vladimir V.
Alferov University of RAS
Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University
8 Khlopin St., St. Petersburg, 194021, Russia
burunduk.uk@gmail.com
ORCID: 0000-0001-5547-9387

MOZHAROV Alexey M.
Alferov University of RAS
Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University
8 Khlopin St., St. Petersburg, 194021, Russia
alex000090@gmail.com
ORCID: 0000-0002-8661-4083

NOVIKOVA Kristina N.
Alferov University of RAS
Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University
8 Khlopin St., St. Petersburg, 194021, Russia
novikova_k@spbau.ru
ORCID: 0000-0001-8440-494X

MAKSIMOVA Alina A.
Alferov University of RAS
8 Khlopin St., St. Petersburg, 194021, Russia
deer.blackgreen@yandex.ru
ORCID: 0000-0002-3503-7458

BARANOV Artem I.
Alferov University of RAS
8 Khlopin St., St. Petersburg, 194021, Russia
baranov_art@spbau.ru
ORCID: 0000-0002-4894-6503

KAVEEV Andrey K.
Alferov University of RAS
Ioffe Institute of RAS
26 Polytekhnicheskaya St., St. Petersburg, 194021, Russia
kaveev@mail.ioffe.ru
ORCID: 0000-0002-3640-677X

PAVLOV Alexander V.
Alferov University of RAS
Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University
8 Khlopin St., St. Petersburg, 194021, Russia
a.pavlov@physics.spbstu.ru
ORCID: 0000-0003-1125-6653

MINIV Dmitry V.
Alferov University of RAS
8 Khlopin St., St. Petersburg, 194021, Russia
dimin46@mail.ru
ORCID: 0009-0006-3064-4175

USTIMENKO Ratmir V.
Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University
29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia
ustimenko_rv@spbstu.ru
ORCID: 0000-0003-4123-4375

VINNICHENKO Maksim Ya.
Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University
29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia
mvin@spbstu.ru
ORCID: 0000-0002-6118-0098

MUKHIN Ivan S.
Alferov University of RAS
Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University
8 Khlopin St., St. Petersburg, 194021, Russia
imukhin@yandex.ru
ORCID: 0000-0001-9792-045X

Статья поступила в редакцию 19.11.2024. Одобрена после рецензирования 16.12.2024. Принята 16.12.2024.
Received 19.11.2024. Approved after reviewing 16.12.2024. Accepted 16.12.2024.

© Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, 2025

Краткое сообщение
УДК 537.9:004.94
DOI: https://doi.org/10.18721/JPM.18202

ВЛИЯНИЕ ДЫРОЧНЫХ СОСТОЯНИЙ НА ЭЛЕКТРОННЫЕ И ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДВУХМЕРНЫХ СЛОЕВ НА ОСНОВЕ ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ КРЕМНИЙ-ГЕРМАНИЙ-КРЕМНИЙ

К. В. Обр зцов [1,2] ✉, А. Н. Чибисов [2], М. В. М монов [3]

[1] Тихоокеанский государственный университет, г. Хабаровск, Россия;

[2] Вычислительный центр Дальневосточного отделения РАН, г. Хабаровск, Россия;

[3] Омский государственный университет имени Ф. М. Достоевского, г. Омск, Россия

✉ 2018102293@pnu.edu.ru

Аннотация. В работе рассматривается поведение дырочного кубита в гетероструктуре Si/Ge/Si. С этой целью проведено квантовомеханическое исследование с применением теории функционала плотности и метода псевдопотенциала. Для элементарной структуры были построены зонная структура и график плотности электронных состояний. Установлено, что основная часть этих состояний локализована в диапазоне энергий от −2 до −4 эВ. Для построенной суперъячейки была рассчитана работа выхода и выполнена оценка вклада электронной дырки в электростатический потенциал системы. Анализ полученных результатов показал, что изменение работы выхода в системе связано со смещением уровня энергетического вакуума.

Ключевые слова: кремний, германий, теория функционала плотности, двухмерный слой, работа выхода, гетероструктура

Финансирование: Исследования атомной и электронной структуры выполнены в соответствии с Государственным заданием Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект FEME-2024-0005). Расчеты работы выхода и электростатического потенциала были выполнены в рамках проекта Российского научного фонда № 24-13-20024.

Для цитирования: Образцов К. В., Чибисов А. Н., Мамонова М. В. Влияние дырочных состояний на электронные и электростатические свойства двухмерных слоев на основе гетероструктуры кремний-германий-кремний // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2025. Т. 18. № 2. С. 22–29. DOI: https://doi.org/10.18721/ JPM.18202

Статья открытого доступа, распространяемая по лицензии CC BY-NC 4.0 (https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/)

Brief communication
DOI: https://doi.org/10.18721/JPM.18202

THE INFLUENCE OF HOLE STATES ON THE ELECTRONIC AND ELECTROSTATIC PROPERTIES OF 2D LAYERS BASED ON THE SILICON-GERMANIUM-SILICON HETEROSTRUCTURE

K. V. Obrazcov [1,2] ✉, A. N. Chibisov [2], M. V. Mamonova [3]

[1] Pacific National University, Khabarovsk, Russia;

[2] Computing Center of the Far Eastern Branch of the RAS, Khabarovsk, Russia;

[3] Omsk State University named after Dostoevsky, Omsk, Russia

✉ 2018102293@pnu.edu.ru

© Образцов К. В., Чибисов А. Н., Мамонова М. В., 2025. Издатель: Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого.

Abstract. The performance of a hole qubit in the Si/Ge/Si heterostructure is considered in this work. For this purpose, a quantum mechanical study using density functional theory and the pseudopotential method has been carried out. The zone structure and density of electronic states were constructed for the elementary structure. It was found that the bulk of these states are localized in the energy range from −2 to −4 eV. For the constructed supercell the yield work was calculated and the contribution of electron hole to the electrostatic potential of the system was evaluated. The analysis of the obtained results showed that the change of the yield work in the system is associated with the shift of the energy vacuum level.

Keywords: silicon, germanium, density functional theory, two-dimensional layer, work function, heterostructure

Funding: The reported studies of atomic and electronic structure were carried out within the framework of the State Assignment of Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (Project FEME-2024-0005). The calculations of the work function and electrostatic potential were carried out within the framework of the Russian Science Foundation Project No. 24-13-20024.

For citation: Obrazcov K. V., Chibisov A. N., Mamonova M. V., The influence of hole states on the electronic and electrostatic properties of 2D layers based on the silicon-germanium-silicon heterostructure, St. Petersburg State Polytechnical University Journal. Physics and Mathematics. 18 (2) (2025) 22–29. DOI: https://doi.org/10.18721/JPM.18202

This is an open access article under the CC BY-NC 4.0 license (https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/)

Введение

В настоящее время проблема создания квантового вычислителя является приоритетной задачей для современной микроэлектроники. Квантовые вычислители – это устройства, основанные на принципах квантовой механики, которые используют квантовые биты (или кубиты) для обработки информации. В отличие от классических битов в обычных компьютерах, которые способны принимать только одно из состояний (0 или 1), кубиты могут находиться в суперпозиции нескольких состояний одновременно [1, 2], что позволяет квантовым компьютерам выполнять вычисления на порядки быстрее и эффективнее. Они могут использоваться для решения сложных математических задач, криптографии, оптимизации, моделирования молекулярных и химических процессов, исследований искусственного интеллекта и во многих других областях. Создание квантовых компьютеров обещает преобразовывать способы обработки информации, открывая новые возможности для инноваций и научных открытий [3 – 5]. На сегодняшний день существует множество реализаций квантовых процессоров. Однако наиболее популярны кубиты на основе фотонов и сверхпроводниковые кубиты.

В настоящей статье мы рассматриваем дырку в качестве кубита. Основным преимуществом дырочного кубита выступает его сильное спин-орбитальное взаимодействие и возможность образовывать сверхпроводящие парные корреляции. Именно эти свойства дырок крайне важны для быстрого управления дырочными кубитами [6, 7]. Возможными материалами для создания подобного вычислителя могут послужить двухмерная аллотропная модификация кремния (силицен) или германия (германен) с использованием дырочного кубита [8, 9].

Для указанной цели в данной работе мы решили рассмотреть интерфейс Si/Ge/Si. Эта структура обладает уникальными электромагнитными свойствами благодаря различию кристаллических решеток кремния и германия [10]. В этом случае, ввиду низкой эффективной массы дырок [11, 12], можно получать кубит с большим временем отклика и удобной возможностью управлять его состоянием с помощью внешнего магнитного поля. Сама же структура при этом обладает отличной совместимостью с существующей микроэлектронной компонентой базой [13], и ее легко внедрить в существующее электронное производство.

© Obrazcov K. V., Chibisov A. N., Mamonova M. V., 2025. Published by Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University.

Цель нашей работы заключалась в квантовомеханическом исследовании поведения дырочного кубита в двухмерном слое кремний-германий-кремний (Si/Ge/Si) с использованием теории функционала плотности в рамках неколлинеарной намагниченности.

Методы исследования

Расчеты характеристик структур проводились с помощью пакета программ VASP [14 – 16], основанном на теории функционала плотности и методе псевдопотенциала. Были проведены неколлинеарные расчеты с учетом спин-орбитальной связи и дополнительными поправками в обобщенном градиентном приближении (Generalized Gradient Approximation), (GGA + U)-подходе [17]. Для расчета магнитных и электронных свойств сначала для каждого атома устанавливался начальный магнитный момент, затем проводилась полная релаксация системы с учетом обобщенной теории локальной спиновой плотности, а результирующая намагниченность на атомах определялась с учетом полученных результатов. Использовался плосковолновой базис функций с энергией обрезания, равной 450 эВ. Для элементарных ячеек использовалась сетка k-точек 18 × 18 × 1. Для увеличенной ячейки использовалась сетка k-точек 6 × 6 × 1, построенная по схеме Монхорста – Пака [18].

Результаты и их обсуждение

Исследование атомной и электронной структуры двухмерного интерфейса Si/Ge/Si на первом этапе было направлено на рассмотрение одиночных структур силицена и германена. На первом этапе мы провели полную релаксацию атомных структур силицена и германена для нахождения минимума сил и полной электронной энергии для исследуемых систем. Релаксация структуры проводилась с сохранением симметрии ячейки, при этом процедура выполнялась над параметрами ячейки и координатами атомов.

На втором этапе мы строили атомную структуру двухмерного интерфейса Si/Ge/Si. Она создавалась в виде сэндвича, в котором слой германена должен был быть расположен между двумя слоями силицена. На третьем и дальнейших этапах была произведена полная атомная релаксация созданной структуры по такому же принципу, как это уже было выполнено отдельно для силицена и германена.

С помощью программного пакета VASPKIT для постобработки полученных данных, для исследуемого интерфейса были рассчитаны плотность состояний и зонная структура. Расчеты производились с числом k-точек, равным 20. Для наглядности плотность состояний была сопоставлена с зонной структурой исследуемого материала (рис. 1).

Анализ данных на рис. 1 позволяет заключить, что наибольшие по энергии состояния локализованы в диапазоне от −2 до −4 эВ. Полученная зонная структура внешне сильно напоминает индивидуальные зонные структуры силицена и германена. Это говорит о появлении новых энергетических уровней в результате наложения двух структур, а это в свою очередь вызывает образование интерфейсных состояний на границах раздела структур кремния и германия.

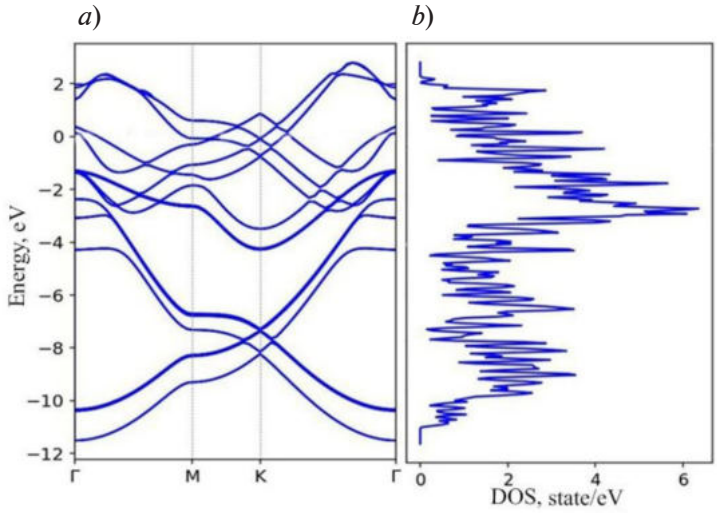


Рис. 1. Построенные зонная структура (*a*) и плотность состояний (*b*) интерфейса Si/Ge/Si

Для дальнейшего исследования электронных и магнитных свойств выбранной системы было необходимо увеличить исходную систему. Для этого мы транслировали исходную ячейку интерфейса с троекратным увеличением параметров a и b. В результате сформировалась суперъячейка со следующими структурными параметрами: a = 11,421 Å, b = 11,421 Å, c = 25,166 Å. Параметр c был

выбран равным 25,166 Å, с тем чтобы исключить влияние взаимодействия между транслируемыми слабами. Межатомное расстояние в слое силицена Si – Si соответствовало значению 2,260 Å, а расстояние Ge – Ge в слое германена составило 2,486 Å. При этом расстояние между слоями было равно 3,647 Å. Полученная суперъячейка состояла в общей сложности из 54 атомов (рис. 2).

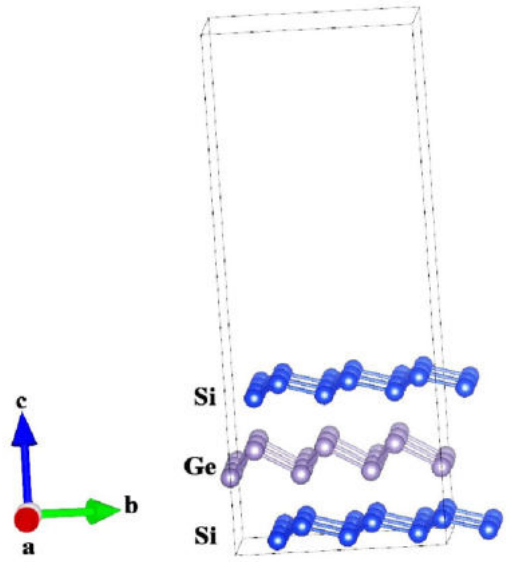


Рис. 2. Изображение структурной модели суперъячейки 2D-интерфейса Si/Ge/Si: структура состоит из 54 атомов, в которой 18 – это атомы германия и 36 – атомы кремния

Затем в системе Si/Ge/Si создавалась свободная валентная связь (дырка) и задавалась начальная намагниченность. Дырка создавалась путем удаления одного электрона из системы. Для наглядной демонстрации вклада созданной электронной вакансии в электростатический потенциал мы сопоставили графики зависимостей электростатического потенциала системы от концентрации дырок и заданного направления начальной намагниченности (рис. 3).

Видно, что при добавлении в систему дырки электростатический потенциал уменьшается. Графики практически идентичны как при заданном направлении намагниченности вверх (рис 3, *a*), так и вниз (рис 3, *b*). Разница состоит лишь в том, что в первом случае расстояние Δ между первыми пиками составляет 0,670 эВ (рис. 3, *a*), а во втором – 0,642 эВ (рис. 3, *b*). Это указывает на тот факт, что знак намагниченности практически не вносит вклада в распределение электростатического потенциала в систему, при этом само значение потенциала больше приходится на атомы кремния.

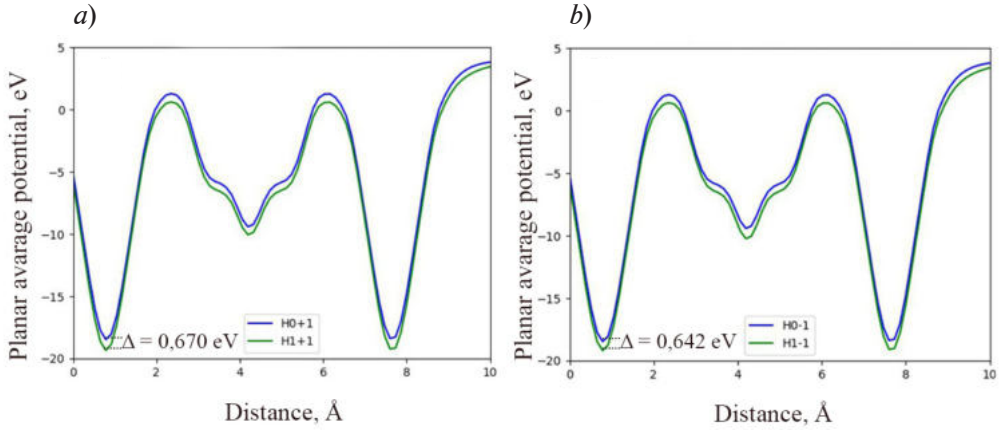


Рис. 3. Сравнение зависимостей электростатического потенциала системы Si/Ge/Si от концентрации дырок с заданными направлениями намагниченности системы +1 (вверх) и −1 (вниз) (*a* и *b* соответственно). Сопоставлены случаи системы без дырок (синие кривые) и с одной дыркой (зеленые кривые)

Расчет электростатического потенциала был выполнен для того, чтобы рассчитать работу выхода W для каждого случая. С этой целью применялась следующая формула:

$$W = -e\varphi - E_f,$$

где e – заряд электрона, φ – значение электростатического потенциала вблизи вакуума,

E_F – уровень Ферми.

Полученные расчетные результаты представлены в таблице.

Таблица

Зависимость работы выхода для интерфейса от направления намагниченности и наличия дырок

Направление намагниченности	Работа выхода W, эВ	
	Отсутствие дырки	Наличие дырок
вверх	4,946	6,460
вниз	4,970	6,456

Из данных рис. 3 и таблицы следует, что значение электростатического потенциала уменьшается при добавлении в систему дырки, а работа выхода растет. Кроме того, можно сделать вывод, что в системе с направлением намагниченности −1 (вниз) работа выхода в отсутствие дырок больше, чем в системе с намагниченностью +1 (вверх). В случае наличия дырок работа выхода становится примерно одинаковой для обоих случаев.

Заключение

В данной работе были рассчитаны зонная структура и плотность состояний для двухмерного слоя Si/Ge/Si. Эти расчеты показали, что основная часть электронных состояний локализована в интервале энергий от −2 до −4 эВ. Изменения же в зонной структуре Si/Ge/Si, по сравнению с индивидуальными зонными структурами германия и кремния, вызваны образованием интерфейсных состояний, что приводит к появлению в ней новых энергетических полос. При добавлении в систему дырки электростатический потенциал снижается за счет смещения уровня энергетического вакуума, при этом знак заданной начальной намагниченности вносит несущественный вклад в изменение электростатического потенциала в системе. Показано, что в системе с отрицательной начальной намагниченностью работа выхода больше, чем в системе с положительной, и что добавление дырки в системы с разной намагниченностью уравнивает значения работы выхода.

В заключение следует отметить, что полученные результаты могут быть использованы для проектирования квантовых вычислителей или квантовых сенсоров для наноэлектроники следующего поколения.

Исследования выполнены с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием «Центр обработки и хранения научных данных» Вычислительного центра Дальневосточного отделения Российской академии наук», г. Хабаровск.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Chibisov A. N., Chibisova M. A.** *Ab initio* calculation of the equilibrium quantum state for hole qubit and electrostatic characteristics of the B : Si system // Journal of Computational Electronics. 2021. Vol. 20. No. 5. Pp. 1959–1963.

2. **Chibisov A. N., Aleshin M. S., Chibisova M. A.,** DFT analysis of hole qubits spin state in germanium thin layer // Nanomaterials. 2022. Vol. 12. No. 13. P. 2244.

3. **Fang Y., Philippopoulos P., Culcer D., Coish W. A., Chesi S.** Recent advances in hole-spin qubits // Materials for Quantum Technology. 2023. Vol. 3. No. 1. P. 012003.

4. **Valentini M., Borovkov M., Prada E., Martí-Sánchez S., Botifoll M., Hofmann A. C., Arbiol J., Aguado R., San-Jose P., Katsaros G.** Majorana-like Coulomb spectroscopy in the absence of zero-bias peaks // Nature. 2022. Vol. 612. No. 7940. Pp. 442–447.

5. **Watzinger H., Kukučka J., Vukušić L., Gao F., Wang T., Schäffler F., Zhang J.-J., Katsaros G.** A germanium hole spin qubit // Nature Communications. 2018. Vol. 9. 25 September. P. 3902.

6. **Goncharov A. V., Chibisov A. N.** Effect of external pressure and quantum state on the local magnetization of germanium layers: *Ab initio* calculation // Advanced Theory and Simulations. 2023. Vol. 6. No. 3. P. 2200816.

7. **Chibisov A. N., Chibisova M. A., Prokhorenko A. V., Obrazcov K. V., Fedorov A. S., Yu Yang-Xin.** Possibilities of controlling the quantum states of hole qubits in an ultrathin germanium layer using a magnetic substrate: Results from *ab initio* calculations // Nanomaterials. 2023. Vol. 13. No. 23. P. 3070.

8. **Watzinger H., Kloeffel C., Vukušić L., et al.** Heavy-hole states in germanium hut wires // Nano Letters. 2016. Vol. 16. No. 11. Pp. 6879–6885.

9. **Ueno N., Sacuraba M., Osakabe Y., Akima H., Sato S.** Electronic properties of Si/Si-Ge Alloy/Si(100) heterostructures formed by ECR Ar plasma CVD without substrate heating // Materials Science Semiconductor Processing. 2017. Vol. 70. 1 November. P. 55–62.

10. **Antonova I. V., Kagan M. S., Polyakov V. I., Golik L. L., Kolodzey J.** Effect of interface states on population of quantum wells in SiGe/Si structures // Physica Status Solidi C. 2005. Vol. 2. No. 6. Pp. 1924–1928.

11. **Žutić I., Fabian J., Erwin S. C.** Spin injection and detection in silicon // Physical Review Letters. 2006. Vol. 97. No. 2. P. 026602.

12. **Gao F., Zhang J. Y., Wang J. H., et al.** Ge/Si quantum wires for quantum computing // Proceedings of the 5th IEEE Electron Devices Technology and Manufacturing Conference (EDTM-2021). April 8–11, 2021. Chengdu, China, IEEE Inc. P. 9420817.

13. **Ercan H. E., Friesen M., Coppersmith S. N.** Charge-noise resilience of two-electron quantum dots in Si/SiGe heterostructures // Physical Review Letters. 2022. Vol. 128. No. 24. P. 247701.

14. **Paquelet Wuetz B., Loset M. P., Koelling S., et al.** Atomic fluctuations lifting the energy degeneracy in Si/SiGe quantum dots // Nature Communications. 2022. Vol. 13. 13 December. P. 7730.

15. **Kresse G., Hafner J.** *Ab initio* molecular dynamics for liquid metals // Physical Review B. 1993. Vol. 47. No. 1. P. 558.

16. **Kresse G., Furthmüller J.** Efficiency of *ab-initio* total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set // Computational Materials Science. 1996. Vol. 6. No. 1. Pp. 15–50.

17. **Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M.** Generalized gradient approximation made simple // Physical Review Letters. 1996. Vol. 77. No. 18. P. 3865.

18. **Monkhorst H. J., Pack J. D.** Special points for Brillouin-zone integrations // Physical Review B. 1976. Vol. 13. No. 12. P. 5188.

REFERENCES

1. **Chibisov A. N., Chibisova M. A.,** *Ab initio* calculation of the equilibrium quantum state for hole qubit and electrostatic characteristics of the B:Si system, J. Comput. Electron. 20 (5) (2021) 1959–1963.

2. **Chibisov A. N., Aleshin M. S., Chibisova M. A.,** DFT analysis of hole qubits spin state in germanium thin layer, Nanomaterials. 12 (13) (2022) 2244.

3. **Fang Y., Philippopoulos P., Culcer D., et al.,** Recent advances in hole-spin qubits, Mater. Quantum Technol. 3 (1) (2023) 012003.

4. **Valentini M., Borovkov M., Prada E., et al.,** Majorana-like Coulomb spectroscopy in the absence of zero-bias peaks, Nature. 612 (7940) (2022) 442–447.

5. **Watzinger H., Kukučka J., Vukušić L., et al.,** A germanium hole spin qubit, Nat. Commun. 9 (25 Sept) (2018) 3902.

6. **Goncharov A. V., Chibisov A. N.,** Effect of external pressure and quantum state on the local magnetization of germanium layers: *Ab initio* calculation, Adv. Theory Simul. 6 (3) (2023) 2200816.

7. **Chibisov A. N., Chibisova M. A., Prokhorenko A. V., et al.,** Possibilities of controlling the quantum states of hole qubits in an ultrathin germanium layer using a magnetic substrate: Results from *ab initio* calculations, Nanomaterials. 13 (23) (2023) 3070.

8. **Watzinger H., Kloeffel C., Vukušić L., et al.** Heavy-hole states in germanium hut wires, Nano Lett. 16 (11) (2016) 6879–6885.

9. **Ueno N., Sacuraba M., Osakabe Y., et al.,** Electronic properties of Si/Si-Ge Alloy/Si(100) heterostructures formed by ECR Ar plasma CVD without substrate heating, Mater. Sci. Semicond. 70 (1 Nov) (2017) 55–62.

10. **Antonova I. V., Kagan M. S., Polyakov V. I., et al.,** Effect of interface states on population of quantum wells in SiGe/Si structures, Phys. Status Solidi C. 2 (6) (2005) 1924–1928.

11. **Žutić I., Fabian J., Erwin S. C.,** Spin injection and detection in silicon, Phys. Rev. Lett. 97 (2) (2006) 026602.

12. **Gao F., Zhang J. Y., Wang J. H., et al.,** Ge/Si quantum wires for quantum computing, Proc. 5th IEEE Electron Devices Technology and Manufacturing Conf. (EDTM-2021). April 8–11, 2021. Chengdu, China, IEEE Inc. (2021) 9420817.

13. **Ercan H. E., Friesen M., Coppersmith S. N.,** Charge-noise resilience of two-electron quantum dots in Si/SiGe heterostructures, Phys. Rev. Lett. 128 (24) (2022) 247701.

14. **Paquelet Wuetz B., Loset M. P., Koelling S., et al.,** Atomic fluctuations lifting the energy degeneracy in Si/SiGe quantum dots, Nat. Commun. 13 (13 Dec) (2022) 7730.

15. **Kresse G., Hafner J.,** *Ab initio* molecular dynamics for liquid metals, Phys. Rev. B. 47 (1) (1993) 558.

16. **Kresse G., Furthmüller J.,** Efficiency of *ab-initio* total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set, Comput. Mater. Sci. 6 (1) (1996) 15–50.

17. **Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M.,** Generalized gradient approximation made simple, Phys. Rev. Lett. 77 (18) (1996) 3865.

18. **Monkhorst H. J., Pack J. D.,** Special points for Brillouin-zone integrations, Phys. Rev. B. 13 (12) (1976) 5188.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

ОБРАЗЦОВ Кирилл Владимирович – *лаборант кафедры физики Тихоокеанского государственного университета, младший научный сотрудник Вычислительного центра Дальневосточного отделения РАН, г. Хабаровск, Россия.*

680035, Россия, г. Хабаровск, Тихоокеанская ул.,136.
2018102293@pnu.edu.ru
ORCID: 0009-0001-6034-7757

ЧИБИСОВ Андрей Николаевич – *доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник Вычислительного центра Дальневосточного отделения Российской академии наук, г. Хабаровск, Россия.*

680000, Россия, г. Хабаровск, ул. Ким Ю Чена, 65
andreichibisov@yandex.ru
ORCID: 0000-0002-5410-8661

МАМОНОВА Марина Владимировна – *кандидат физико-математических наук, доцент кафедры теоретической физики Омского государственного университета имени Ф. М. Достоевского, г. Омск, Россия.*

644077, г. Омск, проспект Мира, д. 55-А
mamonovamv@omsu.ru
ORCID: 0000-0001-7466-086X

THE AUTHORS

OBRAZCOV Kirill V.
Pacific National University
Computing Center of the Far Eastern Branch of the RAS.
136 Tikhookeanskaya St., Khabarovsk, 680035, Russia
2018102293@pnu.edu.ru
ORCID: 0009-0001-6034-7757

CHIBISOV Andery N.
Computing Center of the Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences
65 Kim Yu Chen St., Khabarovsk, 680000, Russia
andreichibisov@yandex.ru
ORCID: 0000-0002-5410-8661

MAMONOVA Marina V.
Omsk State University Named after Dostoevsky
55-A Mir Ave., Omsk, 644077, Russia
mamonovamv@omsu.ru
ORCID: 0000-0001-7466-086X

Статья поступила в редакцию 09.12.2024. Одобрена после рецензирования 16.01.2025. Принята 16.01.2025.
Received 09.12.2024. Approved after reviewing 16.01.2025. Accepted 16.01.2025.

© Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, 2025

Математическое моделирование физических процессов

Научная статья
УДК 539.3
DOI: https://doi.org/10.18721/JPM.18203

ПРИМЕНЕНИЕ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ДЛЯ ОПИСАНИЯ ПОВЕДЕНИЯ СЛОИСТЫХ ПАНЕЛЕЙ С ТЕТРАЭДРАЛЬНЫМ ЗАПОЛНИТЕЛЕМ

О. В. Антонов [1] ✉, М. В. Иванов [1], А. А. Михайлов [1], В. А. Кузьмин [2]

[1] Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия;

[2] ООО «Тетрал», Санкт-Петербург, Россия

✉ antonova_ov@spbstu.ru

Аннотация. В работе выполнено математическое моделирование с целью описания поведения слоистых панелей с тетраэдральным заполнителем под действием различных нагрузок. При этом была реализована серия численных расчетов в программном комплексе конечно-элементного анализа ANSYS. При моделировании использованы полученные ранее эффективные упругие характеристики, что позволило заменить прямое моделирование структуры тетраэдрального заполнителя элементами простой формы с применением ортотропного материала, имеющего эквивалентные характеристики. Решена задача о трехточечном изгибе пластины, проанализировано деформированное состояние панели и характер ее прогиба. Установлена необходимость применения принципов разномодульной теории упругости при моделировании таких объектов и учета эффективных упругих характеристик, полученных при растяжении и сжатии ячейки периодичности. Даны рекомендации по использованию в расчетах итерационного изменения свойств материала и эффективных характеристик, полученных при растяжении и сжатии ячейки периодичности.

Ключевые слова: тетраэдральный заполнитель, слоистая панель, эффективные упругие характеристики, метод конечных элементов

Для цитирования: Антонова О. В., Иванов М. В., Михайлов А. А., Кузьмин В. А. Применение математического моделирования для описания поведения слоистых панелей с тетраэдральным заполнителем // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2025. Т. 18. № 2. С. 30–40. DOI: https://doi.org/10.18721/JPM.18203

Статья открытого доступа, распространяемая по лицензии CC BY-NC 4.0 (https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/)

Original article
DOI: https://doi.org/10.18721/JPM.18203

APPLICATION OF MATHEMATICAL MODELING FOR DESCRIBING THE BEHAVIOR OF LAYERED PANELS WITH A TETRAHEDRAL CORE

O. V. Antonova [1] ✉, M. V. Ivanov [1], A. A. Mikhailov [1], V. A. Kuzmin [2]

[1] Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, St. Petersburg, Russia

[2] Ltd «Tetral», St. Petersburg, Russia

✉ antonova_ov@spbstu.ru

© Антонова О. В., Иванов М. В., Михайлов А. А., Кузьмин В. А., 2025. Издатель: Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого.

Abstract. In the paper, mathematical modeling methods for describing the behavior of sandwich panels with a tetrahedral core under various loads have been used, and a series of numerical calculations carrying out by the ANSYS software. In so doing the previously obtained effective elastic characteristics were taken, which made it possible to replace the direct modeling of the tetrahedral core structure with elements of a simple form using orthotropic material with equivalent characteristics. The problem of the plate's three-point bending was solved, and a deformed state and deflection character of the panel were analyzed. The necessity of applying the heteromodular elasticity theory when modeling such objects and of taking into account the effective elastic characteristics obtained by tension and compression of the periodicity cell was established. Recommendations were given for the use of periodicity cells when computing the iterative changes in material properties and effective characteristics obtained during tension and compression.

Keywords: tetrahedral core, layered panel, effective elastic characteristics, finite element method

For citation: Antonova O. V., Ivanov M. V., Mikhailov A. A., Kuzmin V. A., Application of mathematical modeling for describing the behavior of layered panels with a tetrahedral core, St. Petersburg State Polytechnical University Journal. Physics and Mathematics. 18 (2) (2025) 30–40. DOI: https://doi.org/10.18721/JPM.18203

This is an open access article under the CC BY-NC 4.0 license (https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/)

Введение

В связи с возрастающими потребностями различных отраслей промышленности к использованию композитных панелей с заполнителями разного вида, все чаще требуется проведение анализа и расчетное обоснование применения таких конструктивных элементов с привлечением методов математического моделирования, использующего высокопроизводительное вычислительное оборудование и современное программное обеспечение [1, 2]. При проектировании, подготовке и проведении испытаний и, как следствие, моделировании таких панелей и изделий из них [3 – 5], повышенное внимание уделяется особенностям структуры и формы именно заполнителя [6, 7]. Наиболее широкое распространение в настоящее время получил сотовый заполнитель в составе различных элементов авиационной, автомобильной техники, а также строительных конструкций [8 – 11]. Отметим, что соты имеют закрытую структуру ячеек и хорошо подходят для тепловой защиты; кроме того, они обеспечивают прочность, надежность и несущую способность при значительных нагрузках [12].

С другой стороны, структуры с ферменным заполнителем обладают менее эффективным сопротивлением нагружению [13], но обеспечивают возможность вентиляции. Именно поэтому такие виды заполнителя зарекомендовали себя как решение, способное продлить срок службы строительных фасадов путем защиты от негативного влияния внешних климатических воздействий [14 – 16]. Одна из возможных конфигураций заполнителя – это тетраэдральный заполнитель, представляющий собой комбинацию из усеченных тетраэдров [17, 18].

При моделировании композитную панель с сотовым или ферменным заполнителем можно описать как композиционный материал со сложной микроструктурой. В вычислительной механике сплошных сред заполнитель допустимо считать однородным материалом, эффективные свойства которого могут быть как анизотропными, так и ортотропными [19, 20]. При численном моделировании панели с тетраэдральным заполнителем рассматриваются как конструктивно ортотропный композиционный материал [21, 22].

Для того чтобы корректно осуществить такой подход, на первом этапе выделяется ячейка периодичности и задаются ее эффективные упругие характеристики. Последние часто определяют с использованием метода прямой гомогенизации [23], который позволяет вычислить эффективные значения ортотропных физико-механических параметров композиционного материала со сложной микроструктурой; метод применим и для двоякопериодических структур.

© Antonova O. V., Ivanov M. V., Mikhailov A. A., Kuzmin V. A., 2025. Published by Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University.

Основная цель данной работы – обосновать расчетным путем необходимость применения принципов разномодульной теории упругости для моделирования композиционных панелей с заполнителем.

Для этого были поставлены и решены следующие задачи:

рассчитать жесткостные параметры панели с тетраэдральнымм заполнителем при растяжении и сжатии;

определить напряженно-деформированное состояние панели в задаче о трехточечном изгибе.

Объект исследования

Общий вид конструкции панели и тетраэдрального заполнителя с его геометрическими характеристиками, которые рассмотрены в данном случае, представлены на рис. 1. Панели такого вида нашли преимущественное применение в строительной отрасли, а именно – в конструкциях вентилируемых фасадов и ограждающих сооружений.

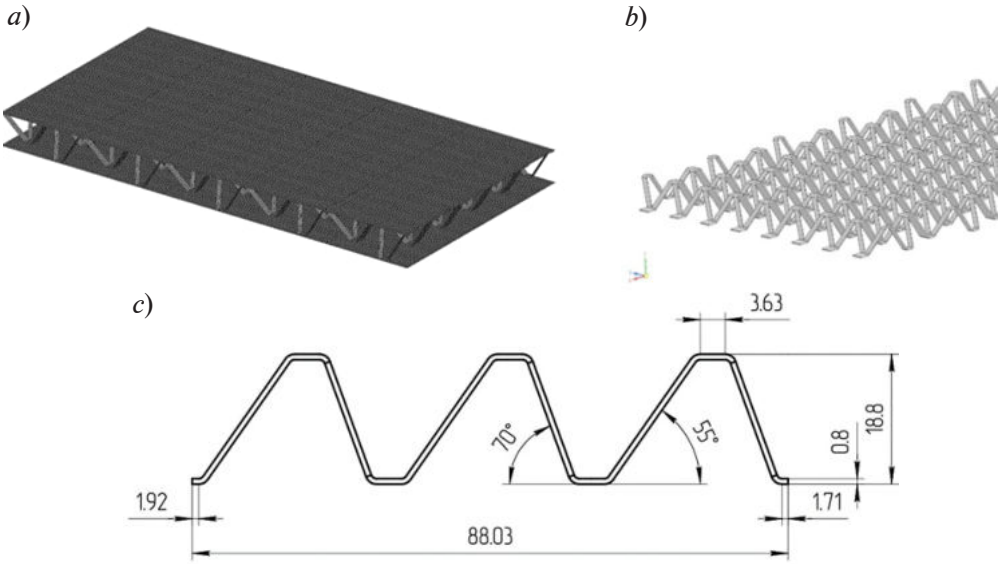


Рис. 1. Общий вид панели с тетраэдральным заполнителем (*a*), ее заполнитель (*b*) и его геометрические характеристики (*c*)

Значения физико-механических параметров используемого материала АМГ2 следующие:

Плотность, кг/м^3 .....2 680;
Модуль упругости, ГПа 71,0;
Временное сопротивление, МПа 190;
Предел текучести, МПа 80;
Коэффициент Пуассона .....0,33.

Предполагается, что для изготовления несущих листов панели и заполнителя используется один и тот же материал.

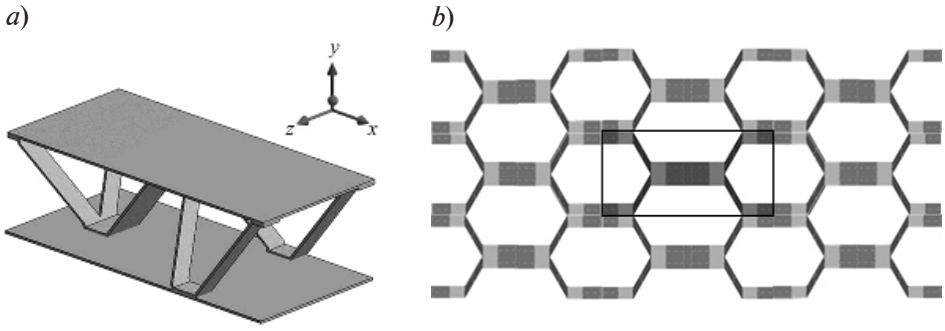


Рис. 2. Схематические изображения ячейки периодичности (*a*) и тетраэдрального заполнителя (вид сверху) (*b*); прямоугольником выделена эта ячейка

Рассматриваемая ячейка периодичности, имеющая размеры 28 × 58 × 19 мм, представлена рис. 2.

Значения упругих параметров были определены методом прямой гомогенизации (соответствующие результаты и подробное описание метода приведены в работе [24]). Использованный метод прямой гомогенизации основан на кинематико-статических граничных условиях [25] и позволил определить ортотропные эффективные физико-механические свойства композиционного материала со сложной микроструктурой.

Задача о трехточечном изгибе композитной панели

Указанная задача представляет как научный, так и практический интерес [26 – 28]. Рассмотрим такую задачу для пластины с тетраэдральным заполнителем, причем структура заполнителя будет моделироваться без каких-либо упрощений, а конструкция представляться в виде однородной среды с эффективными свойствами.

Схема нагружения в задаче о трехточечном изгибе такой панели (ее габаритные размеры – 292 × 140 × 19 мм) представлена на рис. 3.

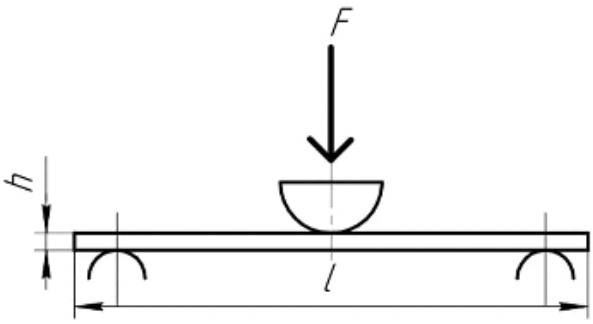


Рис. 3. Схема нагружения к постановке задачи о трехточечном изгибе панели. Показаны геометрические параметры и направление нагружающей силы *F*

При численном моделировании были использованы оболочечные нелинейные конечные элементы. После проведения анализа сходимости была выбрана модель, состоящая из 156050 элементов, число узлов – 532325; характерный размер элемента – 1 мм.

На основании проведенного расчета проанализируем деформированное состояние панели. На рис. 4 представлены вертикальные перемещения рассматриваемой панели и график зависимости ее прогиба в центральном сечении вдоль длины *l*.

Из представленных результатов видно, что для пластины с тетраэдральным

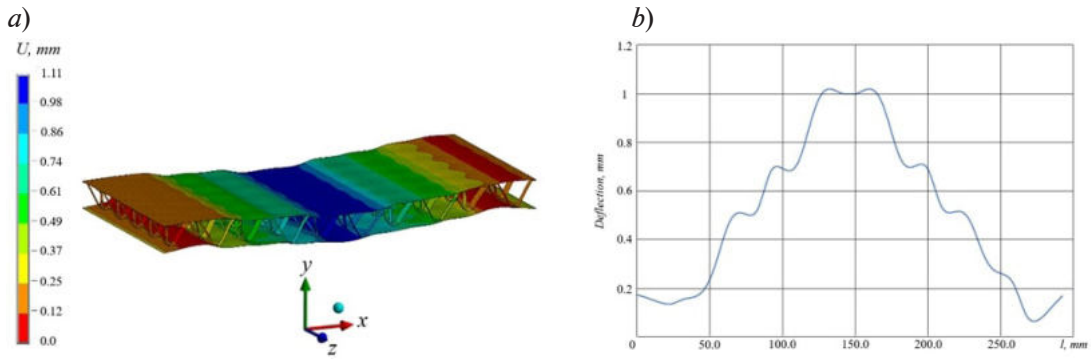


Рис. 4. Деформированное состояние сэндвич-панели: *a* – вертикальные перемещения (цветовая шкала, масштаб 10 : 1), *b* – график зависимости прогиба панели в ее центральном сечении вдоль длины *l* (см. рис. 3)

заполнителем наблюдается влияние расположения заполнителя на величину и характер прогиба. В местах креплений заполнителя прогиб меньше.

Для дальнейшего изложения процедуры моделирования следует установить соответствие между средним прогибом панели с заполнителем и прогибом при изгибе аналогичной панели, но изготовленной из однородного разномодульного материала с ортотропными характеристиками. Подчеркнем, что для этого необходимо сравнить поведение под нагрузкой двух объектов:

панель с тетраэдральным заполнителем,

панель из однородного разномодульного материала с ортотропными характеристиками.

Для указанного сравнения предварительно рассмотрим две вспомогательные задачи:
оценку поведения ячейки периодичности при растяжении и сжатии,
анализ возможности применения принципов разномодульной теории упругости.
Отметим, что постановки этих задач представляют самостоятельный научный интерес.

Применение принципов разномодульной теории упругости

При переходе на макроуровень возникает вопрос о корректном учете геометрических особенностей выбранной ячейки периодичности и ее поведения под нагрузкой. Тетраэдральный заполнитель в составе слоистых конструкций, обладая сложной структурой, ведет себя различным образом при растяжении и сжатии [25, 29, 30], что делает обоснованным применение подходов, лежащих в основе разномодульной теории упругости [31 – 33].

Как известно, в классической теории упругости механические характеристики однородного изотропного материала, описываются двумя упругими константами: модулем Юнга E и коэффициентом Пуассона ν.

Согласно же разномодульной теории упругости, материал имеет разные модули Юнга для случаев одноосного растяжения и одноосного сжатия: E^+ и E^- соответственно, а также разные коэффициенты Пуассона, характеризующие поперечное сужение при растяжении и поперечное расширение при сжатии: ν^+ и ν^-, соответственно.

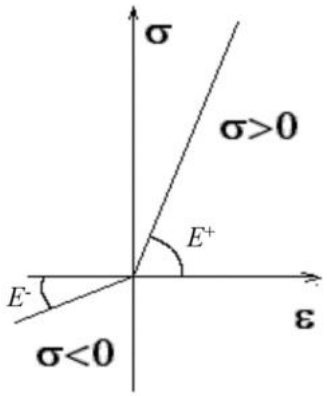


Рис. 5. Начальный участок характерной диаграммы деформирования (напряжение σ – деформация ε) согласно разномодульной теории упругости: материал обладает модулями упругости E^+ для одноосного растяжения и E^- для одноосного сжатия

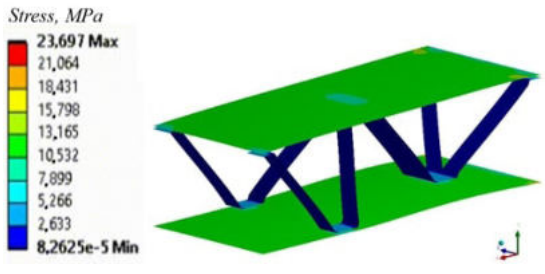
Согласно разномодульной теории упругости, диаграмму деформирования в первом приближении можно представить в виде двух прямых (рис. 5).

Для проверки применимости указанного подхода и его обоснования, другими словами, – возможности применения принципов разномодульной теории упругости при проектировании конструкций из слоистых панелей с тетраэдральным заполнителем, была проведена серия численных экспериментов по растяжению ячейки периодичности (см. рис. 2, *b*) в направлениях осей x, y и z.

Эти расчеты были выполнены с помощью программного комплекса ANSYS Mechanical. При численном моделировании были использованы оболочечные нелинейные конечные элементы. После проведения анализа сходимости была выбрана модель, состоящая из 4148 элементов и числа узлов 13177; характерный размер элемента составил 1 мм. Ранее такая же конечно-элементная модель использовалась в работе [24].

На рис. 6 представлено распределение интенсивности напряжений по Мизесу при растяжении и сжатии ячейки вдоль оси x.

a)



b)

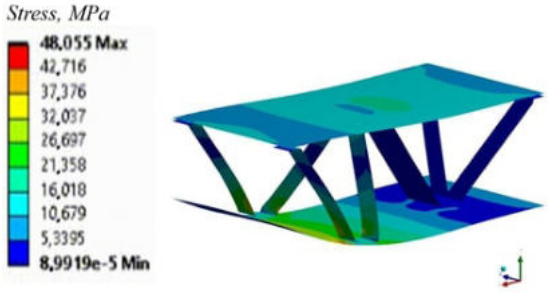


Рис. 6. Интенсивность механических напряжений по Мизесу (см. цветовые шкалы) для ячейки периодичности при растяжении (*a*) и сжатии (*b*) вдоль оси x

Поведение ячейки периодичности при растяжении и сжатии

График зависимостей силы реакции от максимального перемещения U_{max} при разных направлениях воздействия представлен на рис. 7. Пунктиром показана линейная зависимость усилия от перемещения в области сжатия с жесткостью, равной жесткости при растяжении. Значения реакций при смене знака воздействия приведены в табл. 1.

Таким образом, сравнение поведения ячейки периодичности при растяжении и сжатии продемонстрировало различие в величине реакций при воздействии в направлениях x и y.

Отметим, что на этом этапе исследования были использованы значения эффективных упругих характеристик (табл. 2), представленных нами в работе [24].

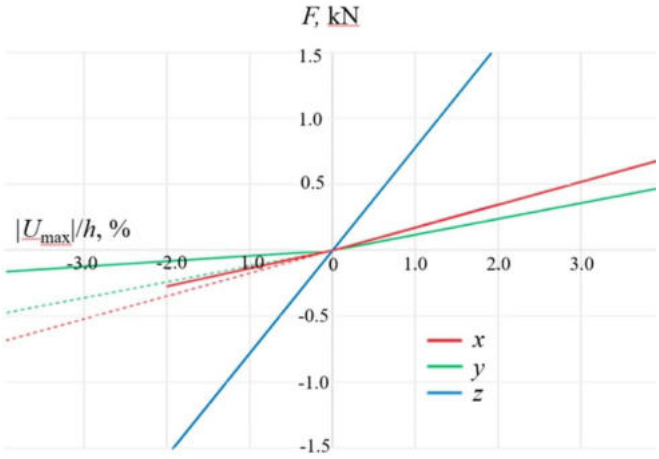


Рис. 7. График зависимостей силы реакции от нормализованного максимального перемещения при разных направлениях воздействия (по осям x, y, z).
Пунктирными прямыми показаны линейные зависимости усилия от перемещения в области сжатия с жесткостью, равной жесткости при растяжении

Таблица 1

Сравнение реакций ячейки периодичности при смене направления и знака приложения нагрузки

Направление воздействия	Значение параметра		
	$+F_1$, кН	$-F_2$, кН	$\lvert U_{max}\rvert/h$, %
Ось x	0,347	0,271	2
Ось y	5,991	2,032	50
Ось z	1,561	1,562	2

Обозначения: $+F_1$, $-F_2$ – силы реакции при растяжении и сжатии, соответственно; $\lvert U_{max}\rvert/h$ – отношение максимального перемещения по каждой оси к толщине листа.

Таблица 2

Значения эффективных упругих параметров, использованные в расчетах

Модули Юнга, ГПа	Коэффициенты Пуассона	Модули сдвига, ГПа
$E_1^* = 58{,}60$	$\nu_{12}^* = 0{,}31$; $\nu_{21}^* = 0{,}03$	$G_{12}^* = 1{,}030$
$E_2^* = 0{,}899$	$\nu_{23}^* = 0{,}01$; $\nu_{32}^* = 0{,}10$	$G_{23}^* = 0{,}113$
$E_3^* = 4{,}53$	$\nu_{13}^* = 0{,}29$; $\nu_{31}^* = 0{,}30$	$G_{13}^* = 0{,}832$

Примечание. Значения параметров, приведенные в таблице, были ранее представлены нами в работе [24].

Данные на рис. 7 и в табл. 1 демонстрируют, что в направлениях x и y наблюдаются различные значения реакций при смене знака воздействия. Особенно сильно это выражено для направления y (вертикального). Этот результат позволяет сделать вывод, что для описания поведения конструкций с выбранным видом заполнителя применение разномодульной теории упругости вполне обосновано. Для более же точного описания поведения ячейки периодичности необходимо находить эффективные характеристики и для случая сжатия.

Заключение

Результаты численного моделирования показали, что композитная панель с выбранным видом тетраэдрального заполнителя обладает различными жесткостными характеристиками при сжатии и растяжении.

Обоснована целесообразность применения метода гомогенизации совместно с принципами разномодульной теории упругости для повышения точности описания поведения пластины на макроуровне.

Полученные результаты открывают возможности для дальнейших исследований. На следующем этапе предстоит подтвердить соответствие величины среднего прогиба панели с заполнителем аналогичному прогибу при изгибе панели, сделанной из однородного разномодульного материала. Необходимо также сравнить поведение панели с тетраэдральным заполнителем с поведением панели из однородного разномодульного материала с ортотропными характеристиками. Необходимо отдельно отметить, что разномодульное поведение конструкции планируется описывать путем итерационного уточнения равновесного состояния для текущей деформированной конфигурации конструкции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Onyibo E. C., Safaei B.** Application of finite element analysis to honeycomb sandwich structures: a review // Reports in Mechanical Engineering. 2022. Vol. 3. No. 1. Pp. 192–209.

2. **Faidzi M. K., Abdullah S., Abdullah M. F., Azman A. H., Hui D., Singh S. S. K.** Review of current trends for metal-based sandwich panel: Failure mechanisms and their contribution factors // Engineering Failure Analysis. 2021. Vol. 123. May. P. 105302.

3. **Makweche D., Morgan D.** A review of the characteristics and structural behaviour of sandwich panels // Proceedings of the Institution of Civil Engineers: Structures and Buildings. 2022. Vol. 175. No. 12. Pp. 965–979.

4. **Catapano A., Montemurro M.** A multi-scale approach for the optimum design of sandwich plates with honeycomb core. Part I: homogenization of core properties // Composite Structures. 2014. Vol. 118. December. Pp. 664–676.

5. **Xu X. F., Qiao P.** Homogenized elastic properties of honeycomb sandwich with skin effect // International Journal of Solids and Structures. 2002. Vol. 39. No. 8. Pp. 2153–2188.

6. **Паймушин В. Р., Галимов Н. К.** Об устойчивости трехслойных пластин с легким заполнителем при изгибе // Труды семинара по теории оболочек. Казань: Изд. Казанского физико-технического ин-та АН СССР, 1974. Вып. 5. С. 35–42.

7. **Queheillalt D. T., Wadley H. N. G.** Cellular metal lattices with hollow trusses //Acta Materialia. 2005. Vol. 53. No. 2. Pp. 303–313.

8. **Kreja I.** A literature review on computational models for laminated composite and sandwich panels // Central European Journal of Engineering. 2011. Vol. 1. No. 1. Pp. 59–80.

9. **Wadley H. N. G., Fleck N. A., Evans A. G.** Fabrication and structural performance of periodic cellular metal sandwich structures // Composites Science and Technology. 2003. Vol. 63. No. 16. Pp. 2331–2343.

10. **Wadley H. N. G.** Multifunctional periodic cellular metals // Philosophical Transactions of the Royal Society A. 2006. Vol. 364. No. 1838. Pp. 31–68.

11. **Feng Y, Qiu H, Gao Y, Zheng H, Tan J.** Creative design for sandwich structures: A review // International Journal of Advanced Robotic Systems. 2020. Vol. 17. No. 3 (May –June) doi:10.1177/1729881420921327.

12. **Паймушин В. Н., Закиров И. М., Луканкин С. А., Закиров И. И., Холмогоров С. А.** Усредненные упругие и прочностные характеристики сотового заполнителя и теоретико-

экспериментальный метод их определения // Механика композитных материалов. 2012. Т. 48. № 5. С. 745–764.

13. **Абдуллин И. Н., Гайнутдинов В. Г.** Проектирование рациональных трехслойных конструкций со стержневым заполнителем. Изд. Казанского национального исследовательского технического университета им. А. Н. Туполева –КАИ (КНИТУ–КАИ), 2017. 31 с.

14. **Найштут Ю. С.** Сотовые строительные конструкции. М.: Изд-во Ассоциации строительных вузов (АСВ), 1998. 140 с.

15. **Панин В. Ф., Гладков Ю. А.** Конструкции с заполнителем. М.: Машиностроение, 1991. 272 с.

16. **Ендогур А. И., Вайнберг М. В., Иерусалимский К. М.** Сотовые конструкции. Выбор параметров и проектирование. М.: Машиностроение, 1986. 200 с.

17. **Кузьмин В. А.** Заполнитель с ферменной объемной структурой многослойной композитной панели. Пат. 2710157C1 Российская Федерация, МПК B32B 7/00, B32B 15/00, B32B 3/12. Заявитель и патентообладатель Кузьмин В. А. № 2019106951: заявл. 12.03.2019: опубл. 25.02.2020.

18. **Кузьмин В. А.** Способ изготовления заполнителя с ферменной объемной структурой и многослойных панелей на его основе. Пат. № 2710177C1 Российская Федерация, МПК B32B 7/00, B32B 15/00, B32B 3/12. Заявитель и патентообладатель Кузьмин В.А. № 2019106952: заявл. 12.03.2019: опубл. 24.12.2019.

19. **Lim J.-H., Kang K.-J.** Mechanical behavior of sandwich panels with tetrahedral and Kagome truss cores fabricated from wires // International Journal of Solids and Structures. 2006. Vol. 43. No. 17. Pp. 5228–5246.

20. **Dragoni E.** Optimal mechanical design of tetrahedral truss cores for sandwich constructions // Journal of Sandwich Structures & Materials. 2013. Vol. 15. No. 4. Pp. 464–484.

21. **Joo J.-H., Kang K.-J.** Modified metallic octet truss cellular cores for sandwich structures fabricated by an expanded metal forming process // Journal of Sandwich Structures & Materials. 2009. Vol. 12. No. 3. Pp. 327–349.

22. **Yang W., Xiong J., Feng L.-J., Pei Ch., Wu L-Z.** Fabrication and mechanical properties of three-dimensional enhanced lattice truss sandwich structures // Journal of Sandwich Structures & Materials. 2018. Vol. 22. No. 5. Pp. 1594–1611.

23. **Боровков А. И., Меза Д. А.** Гомогенизация однонаправленных волокнистых и гранулированных упругих композитов // Научно-технические ведомости Санкт-Петербургского государственного политехнического университета. 2009. № 3 (84). С. 135–153.

24. **Иванов М. В., Михайлов А. А., Антонова О. В., Кузьмин В. А.** Анализ упругого поведения и определение эффективных характеристик слоистых панелей с тетраэдральным заполнителем // Неделя науки ФизМеХ: Сборник материалов Всероссийской научной конференции. 3–7 апреля 2023 г. СПб.: ПОЛИТЕХ-ПРЕСС, 2023. С. 261–263.

25. **Боровков А. И.** Эффективные физико-механические свойства волокнистых композитов. М.: Изд-во ВИНИТИ. 1985. 113 с.

26. **Боровков А. И., Мамчиц Д. В., Немов А. С., Новокшенов А. Д.** Задачи моделирования и оптимизации панелей переменной жесткости и конструкций из слоистых композитов // Известия Российской академии наук. Механика твердого тела. 2018. № 1. С. 113–122.

27. **Букатый С. А., Осадчий Н. В.** Решение плоской задачи теории упругости об изгибе шарнирно-закрепленной многослойной панели с круговой осью // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Механика. 2022. № 2. С. 49–57.

28. **Жигун В. И., Плюме Э. З., Кристоне С. А., Краснов Л. Л.** Метод определения модуля сдвига композитных материалов из опытов на трехточечный поперечный изгиб // Механика композитных материалов. 2022. Т. 58. № 6. С. 1157–1174.

29. **Ломакин Е. В., Работнов Ю. Н.** Соотношения теории упругости для изотропного разномодульного тела // Известия АН СССР. Механика твердого тела. 1978. № 6. С. 29–34.

30. **Гайнутдинов В. Г., Абдуллин И. Н., Мусави-Сафави С. М.** О расчете проектных значений плотности рациональной трехслойной конструкции со стержневым заполнителем // Известия вузов. Авиационная техника. 2016. № 1. С. 59–63.

31. **Амбарцумян С. А., Хачатрян А. А.** Основные уравнения теории упругости для материалов, разносопротивляющихся растяжению и сжатию // Известия АН СССР. Механика твердого тела. 1966. № 2. С. 44–53.

32. **Амбарцумян С. А.** Разномодульная теория упругости М.: Наука, 1982. 320 с.

33. **Цвелодуб И. Ю.** О разномодульной теории упругости // Прикладная механика и техническая физика. 2008. Т. 49. № 1. С. 157–164.

REFERENCES

1. **Onyibo E. C., Safaei B.,** Application of finite element analysis to honeycomb sandwich structures: a review, Rep. Mech. Eng. 3 (1) (2022) 192–209.

2. **Faidzi M. K., Abdullah S., Abdullah M. F., et al.,** Review of current trends for metal-based sandwich panel: Failure mechanisms and their contribution factors, Eng. Fail. Anal. 123 (May) (2021) 105302.

3. **Makweche D., Morgan D.,** A review of the characteristics and structural behaviour of sandwich panels, Proc. Inst. Civil Eng.: Struct. Build. 175 (12) (2022) 965–979.

4. **Catapano A., Montemurro M.,** A multi-scale approach for the optimum design of sandwich plates with honeycomb core. Part I: homogenization of core properties, Compos. Struct. 118 (Dec) (2014) 664–676.

5. **Xu X. F., Qiao P.,** Homogenized elastic properties of honeycomb sandwich with skin effect, Int. J. Solids Struct. 39 (8) (2002) 2153–2188.

6. **Paymushin V. R., Galimov N. K.,** Ob ustoychivosti trekhsloynykh plastin s legkim zapolnitelem pri izgibe [On the bending stability of three-layer plates with light agregate], Tr. seminara po teorii obolochek [Proc. of the Seminar on the Theory of Shells], Zavoisky Physical-Technical Institute, the USSA Academy of Sciences, Kazan. (5) (1974) 35–42 (in Russian).

7. **Queheillalt D. T., Wadley H. N. G.,** Cellular metal lattices with hollow trusses, Acta Mater. 53 (2) (2005) 303–313.

8. **Kreja I.,** A literature review on computational models for laminated composite and sandwich panels, Cent. Eur. J. Eng. 1(1) (2011) 59–80.

9. **Wadley H. N. G., Fleck N. A., Evans A. G.,** Fabrication and structural performance of periodic cellular metal sandwich structures, Compos. Sci. Technol. 63 (16) (2003) 2331–2343.

10. **Wadley H. N. G.,** Multifunctional periodic cellular metals, Phil. Trans. R. Soc. A. 364 (1838) (2006) 31–68.

11. **Feng Y, Qiu H, Gao Y, et al.,** Creative design for sandwich structures: A review, Int. J. Adv. Robot. Syst. 17 (3) (2020) doi:10.1177/1729881420921327.

12. **Paimushin V. N., Zakirov I. M., Lukankin S. A., et al.,** Averaged elastic and strength characteristics of honeycomb core and theoretical and experimental method for their determination, Mech. Compos. Mater. 48 (5) (2012) 511–524.

13. **Abdullin I. N., Gaynutdinov V. G.,** Proyektirovaniye ratsionalnykh trekhsloynykh konstruktsiy so sterzhnevym zapolnitelem [The design of rational three-layer structures with core filler], Tupolev Kazan National Research Technical University publishing, (KNITU-KAI), Kazan, Russia, 2017 (in Russian).

14. **Nayshut Yu. S.,** Sotovyye stroitelnyye konstruktsii [Honeycomb building structures], Publishing House of the Association of Construction Universities (ACU), Moscow, 1998 (in Russian).

15. **Panin V. F., Gladkov Yu. A.,** Konstruktsii s zapolnitelem [Constructions with core], Mashinostroyeniye Publishing, Moscow, 1991 (in Russian).

16. **Endogur A. I., Weinberg M. V., Ierusalimsky K. M.,** Sotovyye konstruktsii. Vybor parametrov i proektirovanie [Honeycomb structures. Parameter selection and design], Mashinostroyeniye Publishing, Moscow, 1986 (in Russian).

17. **Kuzmin V. A.,** Zapolnitel s fermennoy obyemnoy strukturoy mnogosloynoy kompozitnoy paneli [A core with truss bulk structure of a sandwich composite panel], Pat. No. 2710157C1 Russian Federation, MPK B32B 7/00, B32B 15/00, B32B 3/12. Kuzmin Valeriy Anatolievich is a declarant and patentee. No. 2019106951; declar. 12.03.2019; publ. 25.02.2020.

18. **Kuzmin V. A.,** Sposob izgotovleniya zapolnitelya s fermennoy obyemnoy strukturoy i mnogosloynykh paneley na yego osnove [Method of producing a filler with a truss bulk structure and sandwich panels based on it], Pat. No. 2710177C1 Russian Federation, MPK B32B 7/00, B32B 15/00, B32B 3/12; Kuzmin Valeriy Anatolievich is a declarant and patentee. No. 2019106952: declar. 12.03.2019; publ. 24.12.2019.

19. **Lim J.-H., Kang K.-J.,** Mechanical behavior of sandwich panels with tetrahedral and Kagome truss cores fabricated from wires, Int. J. Solids Struct. 43 (17) (2006) 5228–5246.

20. **Dragoni E.,** Optimal mechanical design of tetrahedral truss cores for sandwich constructions, J. Sandw. Struct. Mater. 15 (4) (2013) 464–484.

21. **Joo J.-H., Kang K.-J.,** Modified metallic octet truss cellular cores for sandwich structures fabricated by an expanded metal forming process, J. Sandw. Struct. Mater. 12 (3) (2009) 327–349.

22. **Yang W., Xiong J., Feng L.-J., et al.,** Fabrication and mechanical properties of three-dimensional enhanced lattice truss sandwich structures, J. Sandw. Struct. Mater. 22 (5) (2018) 1594–1611.

23. **Borovkov A. I., Aleman Meza D.,** Homogenization of unidirectional fiber and granular elastic composites, Nauchno-Tekhnicheskiye Vedomosti Sankt-Peterburgskogo Gosudarstvennogo Politekhnicheskogo Universiteta [St. Petersburg Polytechnic State University Journal of Engineering Science and Technology]. (3(84)) (2009) 135–153 (in Russian).

24. **Ivanov M. V., Mikhailov A. A., Antonova O. V., Kuz'min V. A.,** Analiz uprugogo povedeniya i opredelenie effektivnyh harakteristik sloistyh panelej s tetraedral'nym zapolnitelem [An analysis of elastic behavior and determination of effective characteristics of laminated panels with tetrahedral core], Proc. All-Russian Conf. "The Science Week at the Institute of Physics and Mechanics", April 3–7, 2023, St. Petersburg Peter the Great Polytechnic University (2023) 261–263 (in Russian).

25. **Borovkov A. I.,** Effective physical and mechanic properties of fiber composites, Publishing of Russian Institute for Scientific and Technical Information (VINITI RAS), Moscow, 1985 (in Russian).

26. **Borovkov A. I., Mamchits D. V., Nemov A. S., Novokshenov A. D.,** Problems of modeling and optimization of variable-hardness panels and structures made of layered composites, Mechanics of Solids. 53 (1) (2018) 93–100.

27. **Bukatny S. A., Osadchy N. V.,** Solution of the plane problem of the theory of elasticity on bending of an articulated fixed multilayer panel with a circular axis, PNRPU Mechanics Bulletin. (2) (2022) 49–57 (in Russian).

28. **Zhigun V. I., Plume E. Z., Kristone S. A., Krasnov L. L.,** Method for determining the shear moduli of composite materials from experiments in the three-point transverse bending, Mech. Compos. Mater. 2023. 58 (6) (2023) 811–822.

29. **Lomakin E. V., Rabotnov Yu. N.,** A theory of elasticity for an isotropic body with different moduli in tension and compression, Mechanics of Solids. 13 (6) (1978) 25–30.

30. **Gainutdinov V. G., Abdullin I. N., Musavi-Safavi S. M.,** Calculation of design relative density for rational sandwich structure with truss core, Russian Aeronautics. 59 (1) (2016) 64–68.

31. **Ambartsumyan S. A., Khachatryan A. A.,** The basic equations of the theory of elasticity for materials with different stiffness in tension and compression, Mechanics of Solids. 1 (2) (1966) 29–34.

32. **Ambartsumyan S. A.,** Raznomodulnaya teoriya uprugosti [Multi-module theory of elastisity], Nauka Publishing, Moscow, 1982 (in Russian).

33. **Tsvelodub I. Yu.,** Multimodulus elasticity theory, J. Appl. Mech. Tech. Phys. 49 (1) (2008) 129–135.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

АНТОНОВА Ольга Владимировна – *кандидат технических наук, доцент Высшей школы механики и процессов управления Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия.*

195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
antonova_ov@spbstu.ru
ORCID: 0000-0002-4318-7050

ИВАНОВ Максим Вячеславович – *аспирант Физико-механического института Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия.*

195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
ivanov.m@compmechlab.ru
ORCID: 0009-0003-5702-2251

МИХАЙЛОВ Александр Александрович – *аспирант Физико-механического института Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия.*
195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
michailov@compmechlab.com
ORCID: 0000-0002-1025-0148

КУЗЬМИН Валерий Анатольевич – *генеральный директор ООО «Тетрал», Санкт-Петербург, Россия.*
194354, Россия, г. Санкт-Петербург, пр. Луначарского, 19 (к. 1, лит. А).
valerkuzmin@yandex.ru
ORCID: 0009-0002-2129-1591

THE AUTHORS

ANTONOVA Olga V.
Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University
29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia
antonova_ov@spbstu.ru
ORCID: 0000-0002-4318-7050

IVANOV Maksim V.
Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University
29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia
ivanov.m@compmechlab.ru
ORCID: 0009-0003-5702-2251

MIKHAILOV Aleksandr A.
Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University
29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia
michailov@compmechlab.com
ORCID: 0000-0002-1025-0148

KUZMIN Valerii A.
LLC "Tetral"
19, build 1, letter A, Lunacharsky Ave., St. Petersburg, 194354, Russia
valerkuzmin@yandex.ru
ORCID: 0009-0002-2129-1591

Статья поступила в редакцию 26.12.2024. Одобрена после рецензирования 20.02.2025. Принята 20.02.2025.
Received 26.12.2024. Approved after reviewing 20.02.2025. Accepted 20.02.2025.

© Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, 2025

Приборы и техника физического эксперимента

Научная статья
УДК 53.098
DOI: https://doi.org/10.18721/JPM.18204

ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ МАГНИТНОГО ЭКРАНИРОВАНИЯ В РУБИДИЕВЫХ АТОМНЫХ ЧАСАХ

С. В. Ерм к ✉, В. В. Семенов, М. В. Сергеев
Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
Санкт-Петербург, Россия
✉ serge_ermak@mail.ru

Аннотация. В работе представлены результаты экспериментальных исследований зависимости продольного коэффициента экранирования магнитного экрана (в направлении оси экрана) малогабаритных рубидиевых атомных часов (РАЧ) от напряженностей и взаимной ориентации их внутреннего рабочего и дополнительного внешнего магнитных полей. При этом дополнительное поле намагничивает извне магнитный экран РАЧ и проникает внутрь него. Установлено существенное влияние этих полей в их взаимосвязи на экранирующие свойства магнитного экрана РАЧ. Полученные результаты позволяют определять продольный коэффициент экранирования РАЧ при действующих значениях рабочего и дополнительного магнитных полей и, как следствие, компенсировать влияние вариаций геомагнитного поля на частоту бортовых РАЧ.

Ключевые слова: рубидиевые атомные часы, магнитное поле, магнитный экран, продольный коэффициент экранирования

Финансирование: Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 20-19-00146, https://rscf.ru/project/20-19-00146/.

Для цитирования: Ермак С. В., Семенов В. В., Сергеева М. В. Влияние магнитного поля на эффективность магнитного экранирования в рубидиевых атомных часах // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2025. Т. 18. № 2. С. 41–48. DOI: https://doi.org/10.18721/ JPM.18204

Статья открытого доступа, распространяемая по лицензии CC BY-NC 4.0 (https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/)

Original article
DOI: https://doi.org/10.18721/JPM.18204

THE EFFECT OF THE MAGNETIC FIELD ON THE SHIELDING EFFICIENCY IN A RUBIDIUM ATOMIC CLOCK

S. V. Ermak ✉, V. V. Semenov, M. V. Sergeeva
Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, St. Petersburg, Russia
✉ serge_ermak@mail.ru

Abstract. The paper presents the experimental study results of the dependence of the longitudinal shielding coefficient of a magnetic shield (in the direction of the shield axis) on the strengths and mutual orientation of the operational internal and additional external magnetic fields of a small-sized rubidium atomic clock (RAC). In this case, an additional field magnetizes the RAC's magnetic shield from the outside and penetrates inside it. The significant influence of these fields in their interrelation on the shielding properties of the magnetic shield of the RAC has been found. The obtained results allowed us to determine the longitudinal RAC-shielding coefficient at the effective values of the operational and additional magnetic fields and, as a consequence, to compensate for the effect of geomagnetic field variations on the frequency of the onboard RAC.

© Ермак С. В., Семенов В. В., Сергеева М. В., 2024. Издатель: Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого.

Keywords: rubidium atomic clock, magnetic field, magnetic screen, longitudinal shielding coefficient

Funding: The reported study was funded by Russian Science Foundation (Grant No. 20-19-00146), https://rscf.ru/project/20-19-00146/.

For citation: Ermak S. V., Semenov V. V., Sergeeva M. V., The effect of the magnetic field on the shielding efficiency in a rubidium atomic clock, St. Petersburg State Polytechnical University Journal. Physics and Mathematics. 18 (2) (2025) 41–48. DOI: https://doi.org/10.18721/JPM.18204

This is an open access article under the CC BY-NC 4.0 license (https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/)

Введение

В настоящее время с помощью околоземных спутниковых систем решаются важнейшие задачи навигации. Точность таких систем в значительной степени зависит от характеристик бортовых атомных часов [1 – 3], в качестве которых для мини- и наноспутников можно использовать малогабаритные рубидиевые атомные часы (РАЧ) [4]. Магнитный экран последних ослабляет влияние вариаций внешнего магнитного поля (геомагнитного) на частоту РАЧ. Однако вследствие неизбежных дефектов (например, швы и коммуникационные отверстия) такие экраны не позволяют полностью исключать влияние вариаций указанного поля на стабильность частоты РАЧ [5]. Эти неоднородности конструкции экрана приводят к резкому различию поперечного и продольного (вдоль оси экрана) коэффициентов экранирования [6]. Подобное различие коэффициентов экранирования приводит к изменению величины и направления магнитного поля, проникающего в магнитный экран при расположении РАЧ, например, на борту спутника [7], движущегося по околоземной орбите и приводящего к возникновению ориентационной зависимости частоты бортовых РАЧ. Для ослабления такой зависимости обычно прибегают к применению многослойных магнитных экранов, обеспечивающих достаточно высокую стабильность частоты РАЧ. Так например, использование пятислойного магнитного экрана в бортовом варианте атомно-лучевых цезиевых часов с лазерной накачкой, описанного в статье [8], позволило получить долговременную относительную нестабильность частоты на уровне $3{,}5 \cdot 10^{-15}$ при значении кратковременной относительной нестабильности 10^{-13}. При этом экспериментальное значение коэффициента экранирования составляло $3 \cdot 10^5$ в магнитном поле с напряженностью, равной ± 24 А/м.

Негативным фактором использования многослойных магнитных экранов в бортовых РАЧ (особенно малогабаритных) является увеличение их суммарных габаритов и веса, что стимулирует поиск новых схемных решений, обеспечивающих требуемую стабильность частоты РАЧ. В нашей статье [9] было показано, что намагничивание двухслойного магнитного экрана РАЧ дополнительным постоянным внешним полем существенно повышает его коэффициент экранирования, что позволяет снизить влияние вариаций внешнего магнитного поля на стабильность частоты РАЧ. В частности, было обнаружено восьмикратное увеличение коэффициента экранирования для напряженности дополнительного постоянного намагничивающего поля примерно 12,8 А/м, направленного перпендикулярно оси РАЧ (направление наибольшего коэффициента экранирования магнитного экрана РАЧ), при амплитуде внешнего вращающегося магнитного поля около 2,5 А/м, имитирующего геомагнитное поле на орбите навигационного спутника.

Дальнейшие эксперименты показали, что при указанных значениях дополнительного намагничивающего и вращающегося магнитных полей коэффициент экранирования магнитного экрана РАЧ зависит как от величины, так и от ориентации рабочего магнитного поля $\mathbf{H}_{op}$ (внутреннее поле РАЧ), создаваемого в окрестности газовой ячейки магнитной системой РАЧ.

В настоящей работе анализируются детали указанной зависимости по результатам измерений сдвигов частоты РАЧ при встречной и соосной ориентациях внешнего

© Ermak S. V., Semenov V. V., Sergeeva M. V., 2025. Published by Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University.

дополнительного постоянного магнитного поля $\mathbf{H}_0$ относительно рабочего магнитного поля $\mathbf{H}_{op}$.

Данное дополнительное поле $\mathbf{H}_0$ проникает извне внутрь экрана и ориентируется вдоль продольной оси этого экрана. При этом небольшое значение продольного (по сравнению с поперечным) коэффициента экранирования S характеризует степень проникновения поля $\mathbf{H}_0$ внутрь экрана и, как следствие, чувствительность частоты РАЧ к вариациям внешнего магнитного поля. Таким образом, измерения сдвигов частоты РАЧ позволяет извлекать информацию о значениях продольного коэффициента экранирования S.

Цель данного исследования состояла в поиске средств компенсации влияния внешнего магнитного поля на частоту рубидиевых атомных часов (РАЧ). Первоочередная задача, стоявшая в этом случае, – определить поведение ключевой величины – продольного коэффициента экранирования магнитного экрана РАЧ, значения которого можно оптимизировать и использовать для указанной компенсации.

Для решения поставленной задачи было необходимо изучить влияние напряженностей рабочего ($\mathbf{H}_{op}$) и дополнительного ($\mathbf{H}_0$) магнитных полей, а также их взаимной ориентации на величину S.

Методика измерений продольного коэффициента экранирования магнитного экрана

Экспериментальная оценка продольного коэффициента экранирования двухслойного магнитного экрана серийных малогабаритных РАЧ проводилась на установке, описанной в нашей работе [10]. Установка содержала магнитную систему из трех пар колец Гельмгольца, в центре которой размещались малогабаритные РАЧ, подключенные к схеме регистрации вариаций их частоты. С помощью катушек Гельмгольца полностью (с точностью до десятков нТл) компенсировалось геомагнитное поле в зоне размещения РАЧ и создавалось дополнительное постоянное магнитное поле $\mathbf{H}_0$ различной напряженности. Вектор $\mathbf{H}_0$ был ориентирован сонаправлено (ориентация ↑↑) либо противоположно направлено (ориентация ↑↓) относительно рабочего магнитного поля $\mathbf{H}_{op}$. Экран был изготовлен из ферромагнитного сплава пермаллоя 79 НМ. Определение продольного коэффициента экранирования S для обеих ориентаций (↑↑ и ↑↓) рабочего и дополнительного магнитных полей проводилось путем измерения сдвига частоты РАЧ относительно частотного эталона при двух фиксированных значениях тока в катушке, создающей рабочее магнитное поле $\mathbf{H}_{op}$.

Значение величины $|\mathbf{H}_{op}|$ находили с помощью известного выражения для частоты рабочего перехода РАЧ (см. монографию [5]) с добавлением компоненты ΔH_{in}:

$$\nu = \nu_0 + \beta \cdot (H_{op} \pm \Delta H_{in})^2, \qquad (1)$$

где ν_0 – частота атомного перехода для атомов ^{87}Rb (ν_0 = 6,835 МГц); β – коэффициент пропорциональности (β = 90,5 мГц·м^2/А^2); ΔH_{in} – компонента внешнего дополнительного поля $\mathbf{H}_0$, проникающая внутрь магнитного экрана и ориентированная соосно с рабочим магнитным полем $\mathbf{H}_{op}$. Значение последнего в РАЧ обычно составляет порядка десяти А/м [5].

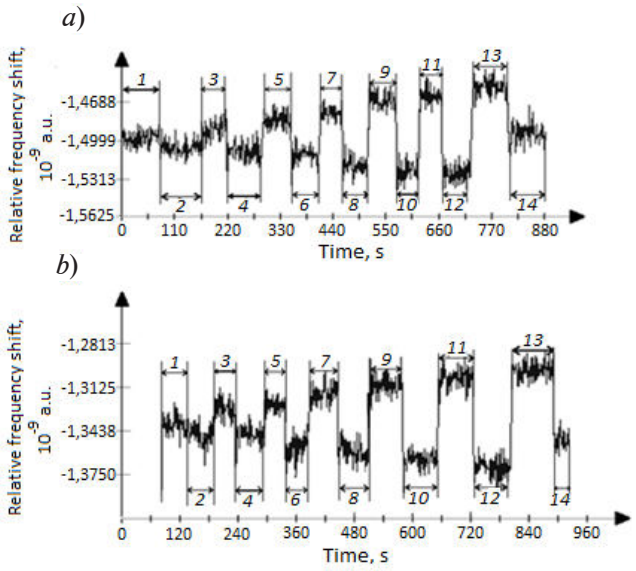
В наших экспериментах измерение продольного коэффициента экранирования проводилось при двух значениях H_{op}: 11,68 и 12,16 А/м.

Значения приращений поля $\pm\Delta H_{in}$ (они действуют внутри экрана и обусловлены приращениями поля $\pm\Delta H_0$), необходимые для последующих вычислений продольного коэффициента экранирования экрана РАЧ, определяли через измерения разности частот исследуемых РАЧ и частотного эталона по формуле (1).

В отличие от методики, приведенной в нашей работе [9], в данной работе не использовалось внешнее вращающееся магнитное поле; в нем не было надобности, поскольку исследование было посвящено влиянию на РАЧ приращений дополнительного поля $\Delta\mathbf{H}_0$, имитирующего геомагнитное поле Земли.

Измерения продольного коэффициента экранирования

На рисунке приведены примеры осциллограмм относительного сдвига частоты РАЧ в диапазоне приращений напряженности магнитного поля ΔH_0, равном 5 – 30 А/м, а в табл. 1 представлены соответствующие значения относительного сдвига частоты РАЧ.



Осциллограммы относительного сдвига частоты РАЧ под действием приращений $\Delta\mathbf{H}_0$ дополнительного постоянного внешнего магнитного поля $\mathbf{H}_0$ различной ориентации при двух значениях рабочего магнитного поля H_{op}, А/м: 11,68 (*a*) и 12,16 (*b*).

Числа над отрезками выражают номера периодов (см. табл. 1).

Таблица 1

Значения относительного сдвига частоты рубидиевых атомных часов при различных приращениях напряженности внешнего магнитного поля и двух значениях рабочего магнитного поля H_{op}

Номер периода	Приращение внешнего магнитного поля ΔH_0, А/м	Относительный сдвиг частоты, 10^{-9} отн. ед.	
		H_{op} =11,68 А/м	H_{op} = 12,16 А/м
1	0	–1,4990	–1,3396
2	+5	–1,5047	–1,3449
3	–5	–1,4881	–1,3201
4	+10	–1,5083	–1,3463
5	–10	–1,4831	–1,3251
6	+15	–1,5113	–1,3539
7	–15	–1,4771	–1,3184
8	+20	–1,5196	–1,3576
9	–20	–1,4655	–1,3112
10	+25	–1,5259	–1,3645
11	–25	–1,4635	–1,3062
12	+30	–1,5262	–1,3707
13	–30	–1,4552	–1,3009
14	0	–1,4917	–1,3521

В качестве эталона частоты, относительно частоты которого измерялся частотный сдвиг РАЧ, использовались малогабаритные РАЧ, однотипные исследуемым. Эти малогабаритные часы были расположены вне магнитной системы, создающей приращения ΔH_0.

Для определения продольного коэффициента экранирования S было использовано следующее выражение:

$$S = \Delta H_0 / \Delta H_{in}. \quad (2)$$

На основании данных табл. 1, по формуле (2) (и с учетом выражения (1)) были вычислены значения продольного коэффициента экранирования S для различных комбинаций взаимного направления векторов $\mathbf{H}_{op}$ и $\mathbf{H}_0$. Результаты этих вычислений представлены в табл. 2.

Таблица 2

Сводная таблица значений коэффициента продольного экранирования для двух значений рабочего магнитного поля $\mathbf{H}_{op}$ и его ориентации относительно внешнего поля $\mathbf{H}_0$

ΔH_0, А/м	Значение коэффициента продольного экранирования S			
	H_{op} =11,68 А/м		H_{op} = 12,16 А/м	
	↑↑	↑↓	↑↑	↑↓
5	128	329	89	294
10	181	366	219	294
15	200	398	225	323
20	178	310	250	351
25	665	293	240	320
30	205	352	250	305
40	294	265	305	234
60	288	290	307	209
80	313	290	260	173

Обозначения: ΔH_0 – приращение внешнего магнитного поля; ↑↑ и ↑↓ – взаимная ориентация магнитных полей $\mathbf{H}_0$ и $\mathbf{H}_{op}$.

Из данных табл. 2 следует, что наибольшее расхождение в значениях коэффициента экранирования S для ориентаций внешнего дополнительного ($\mathbf{H}_0$) и рабочего ($\mathbf{H}_{op}$) магнитных полей (обозначены как ↑↑ и ↑↓) наблюдается в области значений $\Delta H_0 = 5$ А/м, т. е. там, где магнитная проницаемость материала магнитного экрана (пермаллоя) претерпевает наиболее резкое изменение функции внешнего постоянного магнитного поля [11], причем по порядку его величина сравнима с напряженностью геомагнитного поля на орбите спутников навигационных систем. Динамика изменения коэффициента экранирования как функции модулей векторов $\mathbf{H}_{op}$ и $\mathbf{H}_0$ и направлений их взаимной ориентации дает возможность определять значение коэффициента экранирования для различных комбинаций как напряженностей, так и направления этих полей. Информация, относящаяся к коэффициенту экранирования, позволяет определять параметры намагничивающего поля, направленного перпендикулярно оси магнитного экрана, для повышения его коэффициента экранирования [9], а также обеспечивать возможность компенсации влияния вариаций внешнего магнитного поля на частоту РАЧ.

Заключение

Анализ полученных в работе результатов позволяет сделать следующие выводы.

1. Продольный коэффициент экранирования магнитного экрана РАЧ существенно

зависит как от напряженностей рабочего и дополнительного намагничивающего магнитных полей, так и от их взаимной ориентации.

2. При этом максимальное различие в коэффициентах экранирования для двух противоположных ориентаций дополнительного намагничивающего поля $\mathbf{H}_0$ и рабочего поля $\mathbf{H}_{op}$ наблюдается для значений приращения поля $\Delta H_0 \approx 5$ А/м, что примерно соответствует геомагнитному полю на орбите навигационных спутников.

3. Полученная зависимость коэффициента экранирования имеет принципиальное значение для коррекции частоты РАЧ на основе использования данных об изменении величины и направления внешнего магнитного поля при движении спутника по орбите.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Куршин А. В.** Повышение точности определения местоположения потребителей ГЛОНАСС путем увеличения частоты закладок временной информации на спутники // Труды МАИ. 2012. № 57. С. 1–7.

2. **Svehla D.** Geometrical theory of satellite orbits and gravity field (Part of Book Series “Springer Theses”). Cham, Switzerland: Springer, 2018. 542 p.

3. **Бандура А. С.** Оценка точности данных навигационных сообщений космических аппаратов спутниковых радионавигационных систем // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2006. № 6 (29). С. 215–221.

4. **Dinkelaker A. N., Kaparthy A., Reher S. E., Krutzik M.** Optical quantum technologies for compact rubidium vapor-cell frequency standards in space using small satellites // Journal of the British Interplanetary Society. 2019. Vol. 72. No. 3. Pp. 74–82.

5. **Риле Ф.** Стандарты частоты. Принципы и приложения. Пер. с англ. М.: Физматлит, 2009, 512 с.

6. **Donley E. A., Hodby E., Hollberg L., Kitching J.** Demonstration of high-performance compact magnetic shields for chip-scale atomic devices // Review of Scientific Instruments. 2007. Vol. 78. No. 8. P. 083102

7. **Ermak S., Semenov V.** The influence of the operation magnetic field modulation on the short-term frequency stability of rubidium atomic clock at magnetic gradient // Proceedings of 2022 International Conference on Electrical Engineering and Photonics (EExPolytech), 20–21 October, 2022. St. Petersburg. Pp. 347–350.

8. **Духина Н. Г., Мирющенко Н. И., Плешанов С. А., Ревенко К. В., Чугунов В. В.** Исследование эффективности экранирования прецизионных бортовых цезиевых АЛТ-ЛН // Электронная техника. Серия 1: СВЧ-техника. 2020. № 4 (547). С. 37–52.

9. **Ермак С. В., Семенов В. В., Баранов А. А., Рогатин М. А., Сергеева М. В.** Влияние намагничивания экрана на вариации частоты бортовых атомных часов // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2024. Т. 17. № 1. С. 56–63.

10. **Лозов Р. К, Ермак С. В., Семенов В. В., Ермак О. В.** Моделирование влияния геомагнитного поля на точность атомных часов бортовой аппаратуры систем спутниковой навигации // Радиотехника. 2019 Т. 83 № 12 (20). С. 32–37.

11. **Тикадзуми С.** Физика ферромагнетизма. Магнитные характеристики и практические применения. М.: Мир, 1987. 420 с.

REFERENCES

1. **Kurshin A. V.,** Improving the accuracy of GLONASS positioning consumers by increasing the refresh rate of satellite clock information, Trudy MAI. (57) (2012) 10 (in Russian).

2. **Svehla D.,** Geometrical theory of satellite orbits and gravity field (Part of Book Series “Springer Theses”), Springer, Cham, Switzerland, 2018.

3. **Bandura A. S.,** Evaluation of the accuracy of the data of navigation messages of spacecraft of satellite radio navigation systems, Sci. Tech. J. Inf. Technol. Mech. Opt. (6(29)) (2006) 215–221 (in Russian).

4. **Dinkelaker A. N., Kaparthy A., Reher S. E., Krutzik M.,** Optical quantum technologies for compact rubidium vapor-cell frequency standards in space using small satellites, J. Br. Interplanet. Soc. 72 (3) (2019) 74–82.

5. **Riehle F.,** Frequency standards: Basics and applications, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., Weinheim, Germany, 2004.

6. **Donley E. A., Hodby E., Hollberg L., Kitching J.,** Demonstration of high-performance compact magnetic shields for chip-scale atomic devices, Rev. Sci. Instrum. 78 (8) (2007) 083102.

7. **Ermak S., Semenov V.,** The influence of the operation magnetic field modulation on the short-term frequency stability of rubidium atomic clock at magnetic gradient, Proc. 2022 Int. Conf. on Electrical Engineering and Photonics (EExPolytech), 20–21 Oct. 2022., St. Petersburg. (2022) 347–350.

8. **Dukhina N. G., Miryushchenko N. G., Pleshanov S. A., et al.,** The shielding efficiency investigation of precision airborne cesium atomic-beam tubes (ABT) with laser pumping (LP), Elektronnaya Tekhnika [Electronic Engineering], Series 1: Microwave Engineering. (4(547)) (2020) 37–52 (in Russian).

9. **Ermak S. V., Semenov V. V., Baranov A. A., et al.,** Effect of shield magnetization on variations in the frequency of onboard rubidium atomic clocks, St. Petersburg State Polytechnical University Journal. Physics and Mathematics. 17 (1) (2024) 56–63 (in Russian).

10. **Lozov R. K, Ermak S. V., Semenov V. V., Ermak O. V.,** Modeling the geomagnetic field influence on the atomic clock accuracy of the satellite navigation systems on-board equipment, J. Radioeng. 83 (12-2) (2019) 32–37 (in Russian).

11. **Chikazumi S.,** Physics of ferromagnetism (Series of Monographs on Physics), Oxford University Press, Oxford, UK, 2009.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

ЕРМАК Сергей Викторович – *доктор физико-математических наук, профессор Высшей школы прикладной физики и космических технологий Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия.*

195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
serge_ermak@mail.ru
ORCID: 0000-0002-6210-4003

СЕМЕНОВ Владимир Васильевич – *доктор физико-математических наук, профессор Высшей школы прикладной физики и космических технологий Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия.*

195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
vladimir_semenov@mail.ru
ORCID: 0000-0003-0346-8349

СЕРГЕЕВА Мария Вячеславовна – *инженер Высшей школы прикладной физики и космических технологий Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия.*

195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
mamarvel2001@mail.ru
ORCID: 0009-0005-8838-6845

THE AUTHORS

ERMAK Sergey V.
Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University
29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia
serge_ermak@mail.ru
ORCID: 0000-0002-6210-4003

SEMENOV Vladimir V.
Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University
29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia
vladimir_semenov@mail.ru
ORCID: 0000-0003-0346-8349

SERGEEVA Maria V.
Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University
29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia
mamarvel2001@mail.ru
ORCID: 0009-0005-8838-6845

Статья поступила в редакцию 09.07.2024. Одобрена после рецензирования 28.11.2024. Принята 28.11.2024.
Received 09.07.2024. Approved after reviewing 28.11.2024. Accepted 28.11.2024.

© Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, 2025

Научная статья
УДК 622.7
DOI: https://doi.org/10.18721/JPM.18205

РЕНТГЕНО-АБСОРБЦИОННАЯ ИММЕРСИОННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ОБОГАЩЕНИЯ АЛМАЗОСОДЕРЖАЩИХ РУД: ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И ПРАКТИЧЕСКАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ

В. Д. Купцов ✉
Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
Санкт-Петербург, Россия
✉ kuptsov@spbstu.ru

Аннотация. В работе представлены физические основы рентгено-абсорбционной иммерсионной технологии (РАИТ), основанной на регистрации рентгеновского излучения, прошедшего через алмазосодержащую руду, пустоты между кусками которой предварительно заполняются иммерсионной средой (ИС). При этом определен диапазон энергий рентгеновских фотонов, в котором алмаз более прозрачен, чем компоненты руды. На основе предложенной аппроксимации массовых коэффициентов ослабления элементов суммой двух степенных функций проведено обоснование осознанного выбора массового коэффициента ослабления ИС, равного среднему значению по всем компонентам руды с учетом их весового содержания. По результатам тестирования предложен оптимальный состав ИС в виде сыпучего материала: порошок сплава алюминия с цинком. Эксперименты, проведенные на разработанном и изготовленном образце сепаратора, подтвердили возможность применения РАИТ, обладающей существенными преимуществами над аналогами.

Ключевые слова: рентгено-абсорбционная технология, иммерсионная среда, массовый коэффициент ослабления, рентгеновское излучение, алмазы

Для цитирования: Купцов В. Д. Рентгено-абсорбционная иммерсионная технология обогащения алмазосодержащих руд: физические основы и практическая реализация // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2025. Т. 18. № 2. С. 49–59. DOI: https://doi.org/10.18721/ JPM.18205

Статья открытого доступа, распространяемая по лицензии CC BY-NC 4.0 (https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/)

Original article
DOI: https://doi.org/10.18721/JPM.18205

THE X-RAY ABSORPTION IMMERSION TECHNOLOGY FOR ENRICHMENT OF DIAMOND ORES: PHYSICAL FOUNDATIONS AND PRACTICAL IMPLEMENTATION

V. D. Kuptsov ✉
Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, St. Petersburg, Russia
✉ kuptsov@spbstu.ru

Abstract. The paper presents physical principles of X-ray absorption immersion technology (XRAIT) based on recording X-ray radiation passed through diamond-containing ore, pore spaces between the pieces of which are preliminarily filled with an immersion medium (IM). The energy range of X-ray photons where the diamond is more transparent than the ore components has been determined. Based on the proposed approximation of the mass attenuation coefficients of elements by the sum of two power functions, a justification for a conscious choice of the mass attenuation coefficient of the IM equal to the average value for all ore components was carried out taking into account their weight content. An optimal composition of the IM in the form of a bulk material, namely aluminum-zinc alloy powder, was proposed. Experiments conducted on a developed and manufactured prototype of the separator confirmed the possibility of using the XRAIT with significant advantages over analogues.

© Купцов В. Д., 2025. Издатель: Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого.

Keywords: X-ray absorption technology, immersion medium, mass attenuation coefficient, X-ray radiation, diamonds

For citation: Kuptsov V. D., The X-ray absorption immersion technology for enrichment of diamond ores: Physical foundations and practical implementation, St. Petersburg State Polytechnical University Journal. Physics and Mathematics. 18 (2) (2025) 49–59. DOI: https://doi.org/10.18721/JPM.18205

This is an open access article under the CC BY-NC 4.0 license (https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/)

Введение

Рентгено-абсорбционная технология обогащения полезных ископаемых использует в своей физической основе ослабление (поглощение и рассеивание) электромагнитного излучения рентгеновского диапазона при прохождении через алмазосодержащую руду. Разделительным признаком при сепарации минералов служит различие интенсивностей излучения, прошедшего через руду в ее сечениях, содержащих алмазы и не содержащих.

Рост технологических показателей рентгено-абсорбционной технологии, достигнутый в последнее время, указывает на возможность заменить широко применяемые методы обогащения алмазосодержащих руд этой технологией, причем не только на доводочных, но и на основных операциях их обогащения [1].

В настоящее время на горно-обогатительных фабриках широкое распространение получили рентгенолюминесцентная, гравитационная и липкостная технологии.

Физической основой рентгенолюминесцентной технологии является люминесцентное излучение алмаза в результате воздействия на него импульсного рентгеновского излучения. Для анализа этой люминесценции используют два критерия разделения: автокорреляционную функцию и соотношение компонент времени затухания люминесценции [1]. Такой анализ предполагает, что алмаз должен находиться на поверхности куска кимберлита, иначе он не будет обнаружен. Следовательно, эта технология требует дезинтеграции руды в шаровых мельницах мокрого самоизмельчения или в щековых дробилках, а это наносит вред (технологические сколы) самим драгоценным камням, значительно снижая их стоимость. Кроме проблемы образования технологических сколов, при рентгенолюминесцентной сепарации возникают потери, обусловленные нехарактерной кинетикой люминесценции, которая свойственна части алмазов [2].

Для преодоления этого недостатка технологии, ведутся исследования по обработке сырья люминофорсодержащими органическими композициями для модифицирования рентгенолюминесцентных свойств слаболюминесцирующих алмазов и их избирательной идентификации в рентгенолюминесцентных сепараторах [3].

Физической основой гравитационной (тяжелосредной) технологии является различие значений плотности алмазов и пустой породы. Плотность алмаза составляет 3,40 – 3,55 г/см^3, а пустой породы – около 2,5 г/см^3. В процессе такого разделения, в жидкой среде с плотностью примерно 3,0 г/см^3 куски руды с алмазами опускаются ко дну емкости, а пустая порода всплывает. Применение вращения жидкости вместе с кусками руды в специальных гидроциклонах ускоряет процесс разделения [4]. К преимуществу гравитационной технологии относится возможность извлечения невскрытых алмазов (находящихся внутри кусков руды). К ее недостаткам можно отнести необходимость прецизионного поддержания плотности тяжелосредной жидкости на уровне 3,0 г/см^3, а главное – экологический вред окружающей среде.

Физической основой липкостной (жировой) технологии является разница в адгезии алмаза и кусков кимберлита к жировому покрытию. Липкостная сепарация применима, в основном, на доводочных операциях извлечения алмазов.

Технологии обогащения алмазосодержащих руд постоянно совершенствуются. Среди последних достижений стоит выделить двуэнергетический рентгенографический метод, использующий наносекундные импульсы двух уровней энергии взрывоэмиссионной рентгеновской трубки [5], а также объединение и взаимное дополнение рентгенолюминесцентного и рентгено-абсорбционного методов [6, 7].

© Kuptsov V. D., 2025. Published by Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University.

Перечисленные недостатки технологий обогащения алмазосодержащей руды можно существенно снизить и даже полностью устранить путем внедрения рентгено-абсорбционной иммерсионной технологии [8].

Рентгено-абсорбционная иммерсионная технология основана на помещении кусков алмазосодержащей руды в иммерсионную среду, имеющую линейный коэффициент ослабления рентгеновского излучения, близкий к линейному коэффициенту ослабления кимберлита. Предназначение иммерсионной среды состоит в ее способности заполнять все полости между кусками алмазосодержащей руды и создавать таким образом композицию руды с этой средой, обладающую постоянной толщиной на конвейере [9].

Иммерсионная среда позволяет представлять подготовленную композицию кусков алмазосодержащей руды на конвейере в виде параллелепипеда из кимберлита, внутри которого может находиться алмаз. Принципиальная блок-схема рентгено-абсорбционной иммерсионной технологии представлена на рис. 1.

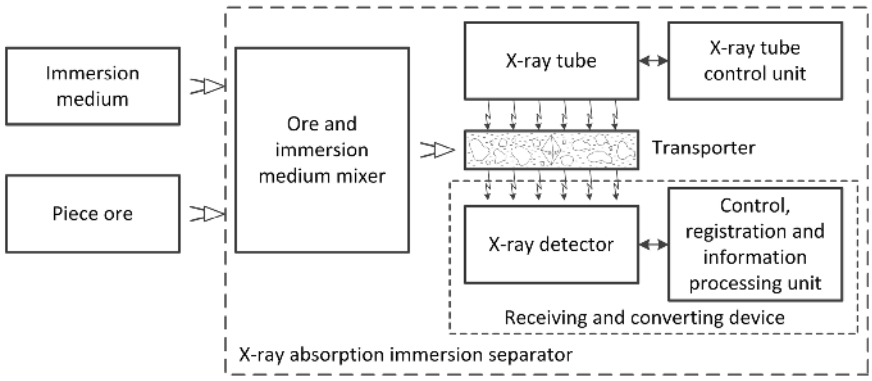


Рис. 1. Принципиальная блок-схема рентгено-абсорбционной иммерсионной технологии: immersion medium – иммерсионная среда; piece ore – кусковая руда; X-ray tube control unit – блок управления рентгеновской трубкой; receiving and converting device – приемно-преобразующее устройство

Целями настоящей работы являлись теоретический анализ физических основ рентгено-абсорбционной иммерсионной технологии и решение ее основных технологических проблем.

Для достижения указанных целей было необходимо выявить особенности ослабления рентгеновского излучения в алмазе и сопутствующих минералах, а также на этой основе провести экспериментальную апробацию предложенной технологии.

Ослабление рентгеновского излучения различными средами

Проникающее излучение, генерируемое в рентгеновской трубке, проходит сквозь смесь руды и иммерсионной среды, преобразуется в оптическое излучение в сцинтилляторе, которое, в свою очередь, преобразуется в электрический сигнал в приемно-преобразующем устройстве. Тормозное излучение рентгеновской трубки возникает при криволинейном движении электронов в кулоновском поле атомов анода трубки. Кроме тормозного излучения, рентгеновские трубки излучают достаточно узкие спектральные линии характеристического рентгеновского излучения, связанные с переходом электронов с одной орбиты на другую. Однако в характеристическом излучении сосредоточена значительно меньшая энергия, по сравнению с тормозным, что позволяет не учитывать характеристическое излучение в расчетах интенсивности прошедшего излучения.

Принцип рентгено-абсорбционной иммерсионной технологии основан на регистрации излучения, прошедшего через руду, помещенную в иммерсионную среду с линейным коэффициентом ослабления, близким к линейному коэффициенту ослабления пустой породы алмазосодержащей руды. В итоге уровень интенсивности рентгеновского излучения после прохождения алмазосодержащей руды в иммерсионной среде определяется ослаблением излучения в кимберлите, алмазе, иммерсионной среде и сцинтилляторе. В приемно-преобразующем устройстве формируется уровень фототока, пропорциональный интенсивности прошедшего рентгеновского излучения.

Интенсивность рентгеновского излучения I_x на глубине среды x определяется законом Бугера – Ламберта:

$$I_x = I_0 \exp\left(-\mu_x x\right) = I_0 \exp\left(-\mu_m \rho x\right), \quad (1)$$

где μ_x – линейный коэффициент ослабления рентгеновского излучения, μ_m – массовый коэффициент ослабления, ρ – плотность поглощающего вещества, I_0 – интенсивность падающего излучения.

Массовый коэффициент ослабления, в отличие от линейного, не зависит от агрегатного состояния вещества. Значения массовых коэффициентов ослабления элементов, полученные экспериментально, приведены в таблицах Интернет-источника [10].

Для аналитических расчетов проникающего излучения применяются аппроксимации энергетической зависимости массовых коэффициентов ослабления. В отличие от дискретного набора энергий в таблицах экспериментальных данных [10], аппроксимированные зависимости позволяют проводить расчеты ослабления рентгеновского излучения непрерывно по всем энергиям фотонов.

Из рассмотренных автором аппроксимаций массового коэффициента ослабления наименьшую погрешность обеспечивает аппроксимация в виде суммы двух степенных функций:

$$\begin{cases} \mu_1 = a_{11} E^{-b_{11}} + a_{12} E^{-b_{12}} + c_1, & E < E_k; \\ \mu_2 = a_{21} E^{-b_{21}} + a_{22} E^{-b_{22}} + c_2, & E \geq E_k, \end{cases} \quad (2)$$

где E_k – энергия k-края поглощения.

Для элементов с атомным номером Z, меньшим 26, в диапазоне энергий 1 – 150 кэВ относительная погрешность данной аппроксимации не превышает 1 % по сравнению с экспериментальными данными [10]. Для элементов с атомным номером выше 26 (^{26}Fe), в диапазоне 1 – 400 кэВ относительная погрешность не превышает 2 %. В табл. 1 приведены полученные аппроксимации массовых коэффициентов ослабления элементов алмазосодержащей руды, материалов анодов рентгеновских трубок, фильтров и сцинтилляторов. Характеристическое излучение не учитывалось.

Массовый коэффициент ослабления сложной молекулы равен

$$(\mu_m)_{mol} = \sum_i C_i \mu_{mi}, \quad (3)$$

где μ_{mi} – массовый коэффициент ослабления i-го элемента в молекуле, C_i – весовое содержание i-го элемента в молекуле, причем суммирование проводится по всем элементам в молекуле. Аналогично определяются массовые коэффициенты ослабления смесей суспензий, сплавов, растворов. В этом случае C_i – весовое содержание i-го вещества в такой среде [11].

Интенсивность прошедшего излучения снижается вдвое в так называемом слое половинного поглощения [11]:

$$d\left(E\right) = \frac{\ln 2}{\mu_m\left(E\right) \cdot \rho} = \frac{\ln 2}{\mu_x\left(E\right)}. \quad (4)$$

Химический состав основных компонентов алмазосодержащей руды приведен в табл. 2. На основании полученных энергетических зависимостей массовых коэффициентов ослабления элементов и в соответствии с выражениями (3) и (4), рассчитаны слои половинного ослабления компонентов алмазосодержащей руды в зависимости от энергии рентгеновских фотонов для диапазонов 10 – 100 и 100 – 1000 кэВ (рис. 2).

В диапазоне энергий фотонов 10 – 50 кэВ наблюдается существенное превышение значения слоя половинного ослабления алмаза по отношению к любому из компонентов алмазосодержащей руды (см. рис. 2, *а*). При энергии 30 кэВ слой половинного ослабления алмаза в два раза превышает слой половинного ослабления ближайшего компонента алмазосодержащей руды – серпентина.

За основу рентгено-абсорбционной иммерсионной технологии взята особенность ослабления рентгеновского излучения алмазом в диапазоне энергий фотона 10 – 50 кэВ, в

Таблица 1

Формулы полученных аппроксимаций массовых коэффициентов ослабления элементов суммой двух степенных функций (см. ф-лу (2))

Элемент	Формула аппроксимации μ (E, кэВ), см^2/г	Пределы энергии E, кэВ
^{6}C	$2{,}781\cdot10^{3}\cdot E^{-3{,}100} - 8{,}477\cdot10^{-4}\cdot E^{0{,}840} + 0{,}1930$	$1{,}0000 \le E < 200{,}00$
^{8}O	$6{,}284\cdot10^{3}\cdot E^{-3{,}032} - 3{,}403\cdot10^{-4}\cdot E^{0{,}977} + 0{,}1820$	$1{,}0000 \le E < 200{,}00$
^{11}Na	$1{,}575\cdot10^{4}\cdot E^{-3{,}010} - 7{,}884\cdot10^{-7}\cdot E^{2{,}044} + 0{,}1557$	$1{,}0000 \le E < 200{,}00$
^{12}Mg	$2{,}130\cdot10^{4}\cdot E^{-3{,}007} - 6{,}825\cdot10^{-6}\cdot E^{1{,}655} + 0{,}1640$	$1{,}0000 \le E < 200{,}00$
^{13}Al	$1{,}955\cdot10^{3}\cdot E^{-2{,}623} - 10{,}5560$	$1{,}0000 \le E < 1{,}5596$
	$2{,}390\cdot10^{4}\cdot E^{-2{,}961} - 1{,}880\cdot10^{4}\cdot E^{-4{,}541} + 0{,}1430$	$1{,}5596 \le E < 105{,}00$
^{14}Si	$1{,}582\cdot10^{3}\cdot E^{-2{,}616} - 12{,}2000$	$1{,}0000 \le E < 1{,}8389$
	$3{,}190\cdot10^{4}\cdot E^{-2{,}967} - 3{,}020\cdot10^{4}\cdot E^{-4{,}403} + 0{,}1480$	$1{,}8389 \le E < 110{,}00$
^{19}K	$4{,}272\cdot10^{3}\cdot E^{-2{,}684} - 2{,}100\cdot10^{2}\cdot E^{-6{,}354} - 3{,}7300$	$1{,}0000 \le E < 3{,}6074$
	$7{,}720\cdot10^{4}\cdot E^{-2{,}949} - 1{,}080\cdot10^{5}\cdot E^{-4{,}094} + 0{,}1350$	$3{,}6074 \le E < 125{,}00$
^{20}Ca	$5{,}163\cdot10^{3}\cdot E^{-2{,}677} - 2{,}900\cdot10^{2}\cdot E^{-6{,}183} - 4{,}3500$	$1{,}0000 \le E < 4{,}0381$
	$8{,}565\cdot10^{4}\cdot E^{-2{,}930} - 1{,}855\cdot10^{5}\cdot E^{-4{,}367} + 0{,}1365$	$4{,}0381 \le E < 125{,}00$
^{25}Mn	$9{,}770\cdot10^{3}\cdot E^{-2{,}716} - 1{,}680\cdot10^{3}\cdot E^{-4{,}701} - 1{,}3000$	$1{,}0000 \le E < 6{,}5390$
	$1{,}380\cdot10^{5}\cdot E^{-2{,}902} - 7{,}830\cdot10^{5}\cdot E^{-4{,}580} + 0{,}1185$	$6{,}5390 \le E < 150{,}00$
^{26}Fe	$1{,}113\cdot10^{4}\cdot E^{-2{,}709} - 2{,}050\cdot10^{3}\cdot E^{-4{,}758} - 1{,}4000$	$1{,}0000 \le E < 7{,}1120$
	$1{,}555\cdot10^{5}\cdot E^{-2{,}897} - 10{,}45\cdot10^{5}\cdot E^{-4{,}609} + 0{,}1204$	$7{,}1120 \le E < 150{,}00$
^{29}Cu	$1{,}505\cdot10^{4}\cdot E^{-2{,}709} - 3{,}700\cdot10^{3}\cdot E^{-4{,}741} - 1{,}0000$	$1{,}0961 \le E < 8{,}9789$
	$1{,}840\cdot10^{5}\cdot E^{-2{,}864} - 8{,}300\cdot10^{6}\cdot E^{-5{,}350} + 0{,}1120$	$8{,}9789 \le E < 175{,}00$
^{30}Zn	$1{,}685\cdot10^{4}\cdot E^{-2{,}710} - 4{,}600\cdot10^{3}\cdot E^{-4{,}617} - 0{,}9000$	$1{,}1936 \le E < 9{,}6586$
	$2{,}029\cdot10^{5}\cdot E^{-2{,}859} - 3{,}600\cdot10^{6}\cdot E^{-4{,}872} + 0{,}1100$	$9{,}6586 \le E < 195{,}00$
^{39}Y	$3{,}210\cdot10^{4}\cdot E^{-2{,}660} - 2{,}777\cdot10^{4}\cdot E^{-5{,}381} - 0{,}9100$	$2{,}3725 \le E < 17{,}0384$
	$3{,}131\cdot10^{5}\cdot E^{-2{,}791} - 8{,}232\cdot10^{7}\cdot E^{-5{,}558} + 0{,}0950$	$17{,}0384 \le E < 220{,}00$
^{42}Mo	$4{,}007\cdot10^{4}\cdot E^{-2{,}665} - 9{,}713\cdot10^{4}\cdot E^{-5{,}978} - 0{,}6500$	$2{,}8655 \le E < 19{,}9995$
	$3{,}852\cdot10^{5}\cdot E^{-2{,}792} - 1{,}489\cdot10^{8}\cdot E^{-5{,}533} + 0{,}0970$	$19{,}9995 \le E < 220{,}00$
^{47}Ag	$5{,}557\cdot10^{4}\cdot E^{-2{,}667} - 5{,}017\cdot10^{5}\cdot E^{-6{,}354} - 0{,}3500$	$3{,}8058 \le E < 25{,}5140$
	$4{,}413\cdot10^{5}\cdot E^{-2{,}751} - 1{,}476\cdot10^{9}\cdot E^{-6{,}066} + 0{,}0895$	$25{,}5140 \le E < 280{,}00$
^{48}Cd	$5{,}733\cdot10^{4}\cdot E^{-2{,}663} - 8{,}930\cdot10^{5}\cdot E^{-6{,}629} - 0{,}3200$	$4{,}0180 \le E < 26{,}7112$
	$4{,}439\cdot10^{4}\cdot E^{-2{,}743} - 4{,}511\cdot10^{8}\cdot E^{-5{,}663} + 0{,}0850$	$26{,}7112 \le E < 320{,}00$
^{53}I	$8{,}091\cdot10^{4}\cdot E^{-2{,}693} - 1{,}333\cdot10^{6}\cdot E^{-5{,}932} + 0{,}0600$	$5{,}1881 \le E < 33{,}1694$
	$5{,}245\cdot10^{5}\cdot E^{-2{,}724} - 1{,}200\cdot10^{9}\cdot E^{-5{,}790} + 0{,}0824$	$33{,}1694 \le E < 320{,}00$
^{55}Cs	$8{,}757\cdot10^{4}\cdot E^{-2{,}684} - 2{,}230\cdot10^{6}\cdot E^{-6{,}050} + 0{,}0260$	$5{,}7143 \le E < 35{,}9846$
	$5{,}920\cdot10^{5}\cdot E^{-2{,}732} - 2{,}150\cdot10^{10}\cdot E^{-6{,}447} + 0{,}0860$	$35{,}9846 \le E < 320{,}00$
^{56}Ba	$8{,}986\cdot10^{4}\cdot E^{-2{,}679} - 2{,}253\cdot10^{6}\cdot E^{-5{,}983} + 0{,}0210$	$5{,}9888 \le E < 37{,}4406$
	$5{,}943\cdot10^{5}\cdot E^{-2{,}725} - 1{,}631\cdot10^{10}\cdot E^{-6{,}368} + 0{,}0839$	$37{,}4406 \le E < 320{,}00$
^{64}Gd	$1{,}294\cdot10^{5}\cdot E^{-2{,}669} - 3{,}501\cdot10^{5}\cdot \mathrm{E}^{-6{,}639} + 0{,}0800$	$8{,}3756 \le E < 50{,}2391$
	$7{,}300\cdot10^{5}\cdot E^{-2{,}689} - 1{,}330\cdot10^{8}\cdot E^{-4{,}800} + 0{,}0818$	$50{,}2391 \le E < 320{,}00$
^{65}Tb	$1{,}341\cdot10^{5}\cdot E^{-2{,}664} - 4{,}335\cdot10^{7}\cdot E^{-6{,}673} + 0{,}0740$	$8{,}7080 \le E < 51{,}9957$
	$7{,}520\cdot10^{5}\cdot E^{-2{,}684} - 2{,}260\cdot10^{7}\cdot E^{-4{,}300} + 0{,}0804$	$51{,}9957 \le E < 320{,}00$
^{74}W	$1{,}959\cdot10^{5}\cdot E^{-2{,}665} - 2{,}036\cdot10^{7}\cdot E^{-5{,}619} + 0{,}1390$	$12{,}0998 \le E < 69{,}5250$
	$7{,}715\cdot10^{5}\cdot E^{-2{,}623} - 3{,}140\cdot10^{8}\cdot E^{-4{,}981} + 0{,}0775$	$69{,}5250 \le E < 400{,}00$
^{79}Au	$2{,}194\cdot10^{5}\cdot E^{-2{,}642} - 3{,}200\cdot10^{7}\cdot E^{-5{,}631} + 0{,}1290$	$14{,}3528 \le E < 80{,}7249$
	$8{,}118\cdot10^{5}\cdot E^{-2{,}600} - 2{,}784\cdot10^{7}\cdot E^{-4{,}400} + 0{,}0795$	$80{,}7249 \le E < 400{,}00$
^{82}Pb	$2{,}385\cdot10^{5}\cdot E^{-2{,}636} - 3{,}226\cdot10^{7}\cdot E^{-5{,}471} + 0{,}1250$	$15{,}8608 \le E < 88{,}0045$
	$7{,}526\cdot10^{5}\cdot E^{-2{,}569} + 0{,}0770$	$88{,}0045 \le E < 400{,}00$

Таблица 2

Ключевые характеристики природных минералов алмазосодержащей руды

Номер	Минерал	Химическая формула	Плотность, кг/м^3
1	Серпентин	$Mg_6Si_4O_{18}H_8$	2,52
2	Кварц	SiO_2	2,60
3	**Алмаз**	**C**	**3,51**
4	Кальцит	$CaCO_3$	2,65
5	Пироп	$Mg_3Al_2Si_3O_{12}$	3,55
6	Дистен	Al_2O_8Si	3,58
7	Диопсид	$CaMgSiO_2$	3,28
8	Биотит	$KMg_3Fe_3AlO_{12}H_2F_2$	3,00
9	Ильменит	$FeTiO_3$	4,73
10	Пирит	FeS_2	4,95
11	Магнетит	Fe_3O_4	5,00
12	Циркон	$SrSiO_4$	4,66
13	Шеелит	$CaWO_4$	5,90

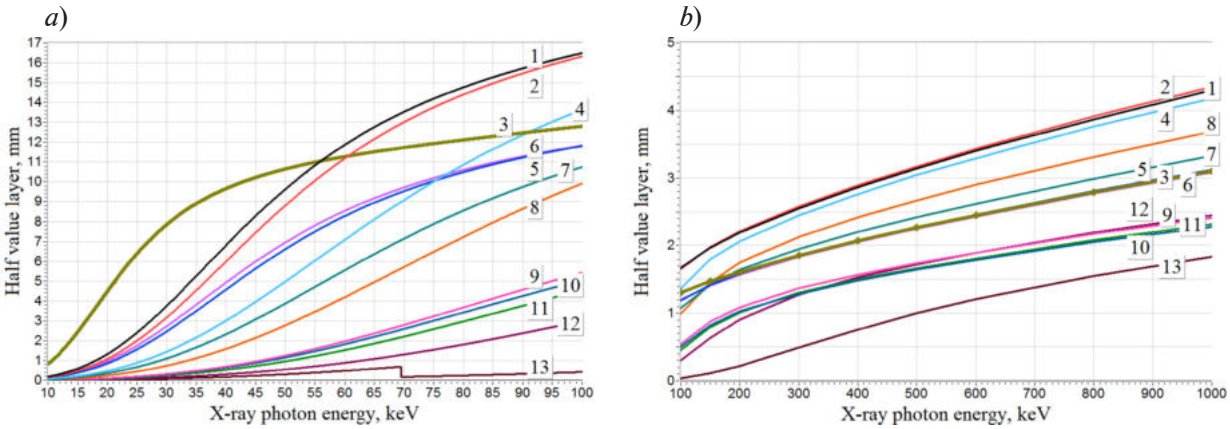


Рис. 2. Зависимости слоев половинного ослабления рентгеновского излучения компонентами алмазосодержащей руды от энергии рентгеновских фотонов в диапазонах 10 – 100 кэВ (*a*) и 100 – 1000 кэВ (*b*).
Номера кривых соответствуют приведенным в табл. 2

котором толщина слоя половинного ослабления рентгеновского излучения алмазом оказывается превышенной над таковой для всех остальных минералов руды, а также обстоятельство заполнения пустот между кусками руды иммерсионной средой с линейным коэффициентом ослабления, близким к среднему значению линейных коэффициентов всех компонентов руды с учетом их весового содержания.

В диапазоне энергий фотона 10 – 50 кэВ алмаз значительно прозрачнее, чем любой из остальных компонентов алмазосодержащей руды. Иммерсионная среда применяется для заполнения пустот между кусками алмазосодержащей руды. Тогда в сечении алмаза возникает существенное увеличение интенсивности прошедшего рентгеновского излучения. Если же пустоты оставить незаполненными, то интенсивность прошедшего рентгеновского излучения в сечениях пустот возрастает так же, как если бы в этом сечении был большой алмаз. Пустот между кусками руды на многослойном конвейере очень много, поэтому без применения иммерсионной среды рентгено-абсорбционная технология не способна выделять куски руды, содержащие алмаз.

В случае, когда иммерсионная среда равномерно заполняет все пустоты между кусками руды, рентгеновское излучение будет гарантированно проходить при движении конвейера через одинаковую толщину смеси компонентов: руды, алмаза и иммерсионной среды. Разделительным признаком алмаза от пустой породы служит превышение уровня прошедшего рентгеновского излучения над пороговым, определяемым флуктуациями рентгеновского фона, связанными с неоднородным составом руды.

В патенте [5] предложен способ двуэнергетической рентгенопроекционной сепарации минерального сырья, основанный на эффектах снижения показателя ослабления излучения, по сравнению с исходной вмещающей породой при низком уровне энергии рентгеновского излучения (приводятся значения 20 – 230 кэВ) и (наоборот) повышения этого показателя на высоком уровне энергии (250 – 700 кэВ).

Следует отметить, что в энергетическом диапазоне 250 – 700 кэВ компоненты руды серпентин, кварц, кальцит и биотит меньше ослабляют первичное излучение, чем алмаз (см. рис. 2, *b*). Следовательно, эти минералы подходят под разделительный признак, предложенный в патенте [5]. Однако такие минералы, как диопсид, пироп и дистен практически неотличимы по ослаблению проникающего излучения от алмаза. Что же касается таких минералов, как ильменит, пирит, магнетит, циркон и шеелит, то они так же, как и в диапазоне прозрачности алмаза 10 – 50 кэВ, обладают значительно меньшей прозрачностью, по сравнению с алмазом. Значит, эти минералы противоречат разделительному признаку, предложенному в патенте [5]. В итоге метод, предложенный авторами патента [5], не всегда применим для отделения алмаза от его руды.

Результаты экспериментов, проведенных на рентгено-абсорбционном иммерсионном сепараторе

Рентгено-абсорбционные иммерсионные сепараторы составляют производственное оборудование предложенной технологии. Образец такого сепаратора был создан, и на нем были проведены эксперименты по обнаружению невскрытых алмазов в кусках кимберлита. В состав сепаратора входят следующие части:

рентгеновская трубка с блоком управления и системой охлаждения вольфрамового анода проточной водой;

вибропитатель для подачи руды;

устройство подачи иммерсионной среды;

отделяющее устройство;

приемно-преобразующее устройство.

Преобразование рентгеновского излучения, прошедшего сквозь руду в иммерсионной среде, в электрический сигнал осуществляется в приемно-преобразующем устройстве, в состав которого входят позиционно-чувствительный сцинтилляционный детектор на основе оксисульфида гадолиния $Gd_2O_2S(Tb)$ (толщина – 0,3 мм), 256 фотоинтеграторов на основе фотодиодов и операционных усилителей с емкостной обратной связью, а также блок регистрации проникающего рентгеновского излучения, обработки информации и управления исполнительными устройствами сепаратора. Сцинтиллятор $Gd_2O_2S(Tb)$ преобразует прошедшие рентгеновские лучи в оптическое излучение зеленого цвета (видимый диапазон), которое подается на фотодиоды. Электрический заряд с фотодиодов, пропорциональный прошедшему рентгеновскому излучению, поступает на операционные усилители интегрирующего типа. Блок регистрации позволяет визуализировать интенсивность прошедшего рентгеновского излучения в поперечном сечении конвейера в виде графиков на экране монитора компьютера.

Иммерсионная среда может быть жидкой: как в виде суспензий, так и водных растворов солей. Проведенные экспериментальные исследования показали возможность применения суспензий сульфата бария $BaSO_4$ и ферросилиция FeSi. Тестирование многих водных растворов позволило выделить для практического применения йодистый калий KI, уксуснокислый свинец $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ и вольфрамат натрия $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$. Чтобы достичь требуемого линейного коэффициента ослабления рентгеновского излучения иммерсионной среды, необходим подбор соответствующей концентрации. При этом важно отметить, что требуемая весовая плотность иммерсионных суспензий и растворов оказалась ниже, чем плотность жидких сред в гравитационной технологии.

Однако возникла следующая проблема: при смешении кусковой руды и жидкой иммерсионной среды образовывались воздушные пузырьки, которые еще прозрачнее для рентгеновского излучения, чем алмазы; как следствие этого, пузырьки ошибочно регистрировались как крупные алмазы. Несмотря на попытки устранять пузырьки путем барботирования, эффективного решения указанной проблемы получить не удалось.

Гораздо лучше зарекомендовала себя иммерсионная среда в виде сыпучего порошка. При использовании сыпучего материала дополнительно требовалось выравнивание толщины слоя насыпного материала, но эта задача была легко решена с помощью скребка, установленного над конвейером. Были проведены эксперименты по применению измельченного ферросилиция, оксида железа, отдельно железного и алюминиевого порошков, порошков сплавов алюминия с оловом и медью, алюминия с цинком, алюминия с никелем, а также кварцевого песка.

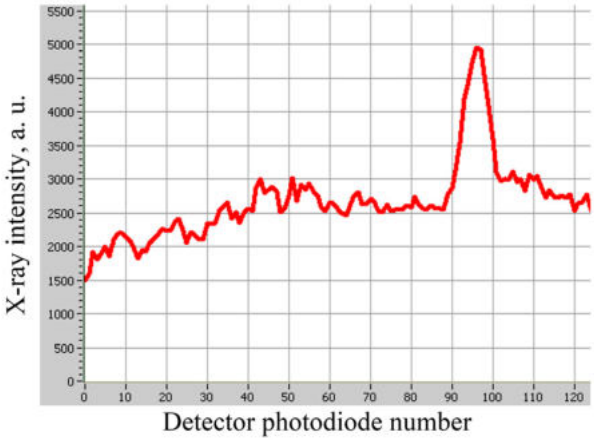


Рис. 3. Распределение интенсивности рентгеновского излучения, прошедшего через руду с алмазом размером 4 мм, помещенную в иммерсионную среду (порошок сплава Al+Zn) вдоль поперечного сечения конвейера. По горизонтали отложены номера фотодиодов позиционно-чувствительного сцинтилляционного детектора

Порошки сплавов металлов используются в порошковой металлургии, поэтому они доступнее, так как налажен их выпуск в промышленных масштабах. По рентгено-абсорбционным и потребительским свойствам лучше всех остальных зарекомендовал себя порошок сплава алюминия с цинком (94 % Al + 6 % Zn) с фракцией 100 – 200 мкм. Этот материал обладает целым рядом преимуществ: он полностью безвреден и неопасен, ему свойственна хорошая сыпучесть, беспыльность, он отлично отделяется от кусков алмазосодержащей руды, просушивается и не комкуется. Перечисленные свойства определяют сравнительную легкость его возврата в оборотный цикл иммерсионной среды на обогатительных предприятиях. Применение порошка позволило полностью решить проблему воздушных пузырьков на конвейере.

Распознавание невскрытых алмазов по предложенному рентгено-абсорбционному иммерсионному методу было проведено на экспериментальном образце сепаратора. Полученные результаты представлены на рис. 3, где приведено распределение интенсивности прошедшего рентгеновского излучения через кусковую руду в поперечном сечении конвейера при анодном напряжении рентгеновской трубки 30 кВ и толщине слоя 26 мм. Иммерсионной средой служил порошок сплава алюминия с цинком (94 % Al + 6 % Zn), фракция 100 – 200 мкм, насыпная плотность – 1,46 г/см^3.

Амплитуда отклика алмаза размером 4 мм вдвое превышала средний уровень прошедшего рентгеновского излучения. Отношение полезного сигнала, определяемого наличием алмаза, к уровню флуктуаций, связанных с неоднородностью фракций в составе кусков кимберлита, превышало пятикратное значение. В итоге вероятность определения алмаза в куске алмазосодержащей руды составила 99 %.

Заключение

Исследования физических основ рентгено-абсорбционной иммерсионной технологии выявили особенности распространения электромагнитных волн рентгеновского диапазона в алмазосодержащей руде, содержащей много разных минералов. Это серпентин, кварц, кальцит, пироп, дистен, диопсид, биотит, ильменит, циркон и шеелит. Нами найден и обоснован удобный диапазон энергий фотонов рентгеновского излучения: 10 – 50 кэВ, в котором алмаз более прозрачен для проникающего рентгеновского излучения, по сравнению с другими природными минералами алмазосодержащей руды.

Установлено, что в этом диапазоне наиболее близким по прозрачности к алмазу является серпентин.

Для математического описания физического явления ослабления проникающего рентгеновского излучения через набор изучаемых объектов создана модель, для которой предложена аппроксимация массовых коэффициентов ослабления суммой двух степенных функций, содержащих набор ключевых параметров. Предложенные аппроксимации обеспечивают относительную погрешность 1 – 2 % в энергетическом диапазоне 1 – 400 кэВ и пригодны для расчета энергетических зависимостей проникающего рентгеновского излучения.

На основе выявленных закономерностей ослабления рентгеновского излучения предложена рентгено-абсорбционная иммерсионная технология извлечения природных алмазов, которая предполагает заполнение пустот между кусками кимберлита иммерсионной средой с линейным коэффициентом ослабления, равным среднему значению по всем компонентам руды, с учетом их весового процентного содержания. Выявлены преимущества применения иммерсионной среды в виде сыпучего материала (порошок сплава алюминия с цинком) над жидкими иммерсионными средами, с которыми возникла проблема устранения влияния образующихся воздушных пузырьков.

Экспериментальная апробация предложенного рентгено-абсорбционного иммерсионного метода была проведена на разработанном и созданном образце сепаратора, на котором проведены эксперименты по обнаружению невскрытых алмазов в кусках кимберлита. Проведенные эксперименты показали, что амплитуда отклика алмаза 4 мм вдвое превышает средний уровень прошедшего рентгеновского излучения. Такой важный показатель, как отношение полезного сигнала, отвечающего наличию алмаза, к уровню флуктуаций, связанных с неоднородностью фракций в составе кусков кимберлита, как установлено, превышал пятикратное значение. В результате наличие алмаза в куске алмазосодержащей руды определяется с высокой вероятностью – 99 %.

Предлагаемая рентгено-абсорбционная иммерсионная технология извлечения природных алмазов обладает существенными преимуществами:

возможностью извлечения невскрытых алмазов,

уменьшением количества техногенных сколов при дезинтеграции руды,

возможностью извлечения слабо люминесцирующих алмазов,

малым нанесением экологического вреда окружающей среде.

Разумеется, реализация столь значимых преимуществ потребует введения на горно-обогатительных предприятиях дополнительного оборудования, связанного с необходимостью смешения иммерсионной среды (сухого порошка) с дезинтегрированной алмазосодержащей рудой и обеспечения замкнутого цикла по многократному использованию иммерсионной среды. Потребуется также перестройка технологических схем предприятия.

Но такие затраты, несомненно, оправданы и быстро окупятся: даже сбережение от сколов всего одного алмаза в 100 карат дает выручку вплоть до десятков млн. долларов.

Настройка технических параметров рентгено-абсорбционных иммерсионных сепараторов позволит добиться извлечения алмазов на беднотоварных и удаленных месторождениях, и даже разработки отвальных терриконов на действующих месторождениях с высокой экономической эффективностью.

Благодарности

Автор выражает искреннюю благодарность доктору технических наук В. П. Валюхову за поддержку в проведении исследований рентгено-абсорбционной иммерсионной технологии и полезное обсуждение полученных результатов.

Светлая благодарная память уже ушедшим из жизни коллегам: кандидатам технических наук В. В. Новикову, разработчику первых промышленных рентгенолюминесцентных сепараторов, и В. А. Ольховому; оба они принимали активное участие на ранних стадиях представленной здесь работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Зырянов И. В., Яковлев В. Н., Иванов А. В., Макалин И. А.** История и перспективы развития отечественной технологии радиометрического обогащения алмазосодержащих руд // Горный журнал. 2024. № 2. С. 37–41.

2. **Mironov V. P., Emelyanova A. S., Shabalin S. A., Bubyr E. V., Kazakov L. V., Martynovich E. F.** X-ray luminescence in diamonds and its application in industry // AIP Conference Proceedings. 2021. Vol. 2392. No. 1. P. 020010.

3. **Морозов В. В., Чантурия В. А., Двойченкова Г. П., Чантурия В. А., Подкаменный Ю. А.** Выбор органических коллекторов в составе люминофорсодержащих модификаторов для извлечения слабосветящихся алмазов // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. 2023. № 2. С. 122–133.

4. **Карлина А. И.** Изучение гидродинамики гравитационного обогащения полезных ископаемых // Вестник Иркутского государственного технического университета. 2015. № 3 (98). С. 194–199.

5. **Дворцов М. А., Комарский А. А., Корженевский С. Р., Корженевский Н. С.** Способ и устройство для рентгенопроекционной сепарации минерального сырья. Пат. 2785068 Российская Федерация, МПК B 07 C 5/34, G 01 N 23/083., заявитель и патентообладатель ООО «ИМПУЛЬС-У». № 2022105162; заявл.26.02.2022; опубл. 02.12.2022, Бюл. № 34. 22 с.

6. **Modise E. G., Zungeru A. M., Mtengi B., Ude A.** A fast and noise rejecting Kolmogorov – Smirnov sorting algorithm in X-ray diamond sorting // Proceedings of the 2022 International Conference on Smart Applications, Communications and Networking (SmartNets). Nov. 29th–Dec 1st, 2022. Palapye, Botswana (Southern Africa), 2022. Pp. 1–5.

7. **Modise E. G., Zungeru A. M., Chuma J. M., Prabaharan S. R. S., Mtengi B., Ude A., Nedev Z.** The new paradox of dual modality X-ray diamond sorting // IEEE Photonics Journal. 2021. Vol. 13. No. 3. P. 3400124.

8. **Купцов В. Д., Валюхов В. П. Новиков В. В., Ольховой В. А.** Новая технология извлечения природных алмазов в кусках кимберлита // Труды СПбГТУ. 2008. № 507. С. 98–100.

9. **Новиков В. В., Рудаков В. В., Злобин М. Н., Малаховский В. И., Купцов В. Д., Валюхов В. П., Купцов М. В., Ольховой В. А.** Способ сепарации минералов. Пат. 2472595 Российская Федерация, МПК B07C 5/346, заявитель и патентообладатель Новиков Владлен Васильевич. № 2011150666/12; заявл.14.12.2011; опубл. 20.01.2013, Бюл. № 2. 11 с.

10. Physical reference data. Tables of X-ray mass attenuation coefficients and mass energy-absorption coefficients. Режим доступа: http://physics.nist.gov/PhysRefData/XrayMassCoef/cover.html (дата обращения: 15.06.2024).

11. **Павлинский Г. В.** Основы физики рентгеновского излучения: Физматлит, 2007. 240 с.

REFERENCES

1. **Zyryanov I. V., Yakovlev V. N., Ivanov A. V., Makalin I. A.,** Istoriya i perspektivy razvitiya otechestvennoy tekhnologii radiometricheskogo obogashcheniya almazosoderzhashchikh rud [History and prospects for the development of domestic technology for radiometric enrichment of diamond ores], Gornyi Zhurnal [Mining Magazine]. (2) (2024) 37–41 (in Russian).

2. **Mironov V. P., Emelyanova A. S., Shabalin S. A., et al.,** X-ray luminescence in diamonds and its application in industry, AIP Conf. Proc. 2392 (1) (2021) 020010.

3. **Morozov V. V., Chanturia V. A., Dvoichenkova G. P., et al.,** Selecting organic collectors for luminophore-bearing modifying agents to extract weakly fluorescent diamonds, J. Min. Sci. 59 (2) (2023) 292–301.

4. **Karlina A.,** Mineral gravity separation hydrodynamics study, Proc. Irkutsk State Techn. Univers. (3(98)) (2015) 194–199 (in Russian).

5. **Dvortsov M. A., Komarskii A. A., Korzhenevskii S. R., Korzhenevskii N. S.,** Method and device for X-ray projection separation of mineral raw materials, Pat. No. 2785068 Russian Federation, MPK B 07 C 5/34, G 01 N 23/083; OOO "IMPULS-U" is a declarant and patentee. No. 2022105162; declar.26.02.2022; publ. 02.12.2022, Bull. No. 34.

6. **Modise E. G., Zungeru A. M., Mtengi B., Ude A.,** A fast and noise rejecting Kolmogorov – Smirnov sorting algorithm in X-ray diamond sorting, Proc. 2022 Int. Conf. Smart Appl., Commun.

Networking (SmartNets). Nov.29th–Dec. 1st, 2022. Palapye, Botswana (Southern Africa) (2022) 1–5.

7. **Modise E. G., Zungeru A. M., Chuma J. M., et al.,** The new paradox of dual modality X-ray diamond sorting, IEEE Photonics J. 13 (3) (2021) 3400124.

8. **Kuptsov V. D., Valjukhov V. P. Novikov V. V., Olkhovoy V. A.,** The new natural diamonds extraction out of fragmented kimberlite technology, Trudy SPbGTU [Transactions of St. Petersburg State Technical University]. (507) (2008) 98–100 (in Russian).

9. **Novikov V. V., Rudakov V. V., Zlobin M. N., et al.,** The method of separation of minerals, Pat. No. 2472595 Russian Federation, MPK B07C 5/346, Novikov Vladlen Vasilyevich is a declarant and patentee. No. 2011150666/12; declar. 14.12.2011; publ. 20.01.2013, Bull. No. 2.

10. Physical reference data. Tables of X-ray mass attenuation coefficients and mass energy-absorption coefficients. Access Mode: http://physics.nist.gov/PhysRef Data/ XrayMassCoef /cover.html (Date of Access is 15.06.2024).

11. **Pavlinsky G. V.,** Fundamentals of X-ray physics, Cambridge International Science Publishing, Cambridge, UK, 2008.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРЕ

КУПЦОВ Владимир Дмитриевич – *доктор технических наук, профессор Высшей школы прикладной физики и космических технологий Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия.*

195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29

kuptsov@spbstu.ru

ORCID: 0000-0001-8594-9423

THE AUTHOR

KUPTSOV Vladimir D.

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University

29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia

kuptsov@spbstu.ru

ORCID: 0000-0001-8594-9423

Статья поступила в редакцию 20.06.2024. Одобрена после рецензирования 13.02.2025. Принята 13.02.2025.

Received 20.06.2024. Approved after reviewing 13.02.2025. Accepted 13.02.2025.

© Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, 2025

Физическая электроника

Научная статья
УДК 621.384.8
DOI: https://doi.org/10.18721/JPM.18206

ВЛИЯНИЕ НЕСООСНОСТИ ПОЛЕЙ И АСИММЕТРИИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА ЗОНЫ УСТОЙЧИВОСТИ КОМБИНИРОВАННОЙ ИОННОЙ ЛОВУШКИ

А. С. Бердников [1], А. В. Егоров [2], Н. К. Кр снов [2], С. В. М сюкевич [1], К. В. Соловьев [2, 1] ✉

[1] Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург, Россия;
[2] Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия
✉ k-solovyev@mail.ru

Аннотация. Данное исследование продолжает цикл статей, посвященных особенностям функционирования ионно-оптических устройств с периодическим электрическим питанием и постоянным однородным магнитным полем, применяемых в масс-спектрометрии. В статье показано, как диаграмма устойчивости комбинированной ионной ловушки меняет свою структуру при отклонении конфигурации ловушки от идеальной. Определено влияние величины угла между осью симметрии электрического поля и направлением магнитной индукции, а также влияние нарушения осевой симметрии электрического поля на картину зон устойчивости. Полученные результаты целесообразно использовать как для оценки влияния дефектов изготовления либо юстировки на работу классической комбинированной ловушки, так и для проектирования новых ловушек, не использующих осевую симметрию.

Ключевые слова: комбинированная ионная ловушка, зона устойчивости, масс-спектрометрия, удержание ионов

Финансирование: Работа частично профинансирована в рамках темы FFZM-2022-0009 (номер гос. регистрации 122040600002-3) Государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации № 075-01157-23-00 от 29.12.2022 для Института аналитического приборостроения Российской академии наук (Санкт-Петербург).

Для цитирования: Бердников А. С., Егорова А. В., Краснова Н. К., Масюкевич С. В., Соловьев К. В. Влияние несоосности полей и асимметрии электрического поля на зоны устойчивости комбинированной ионной ловушки // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2025. Т. 18. № 2. С. 60–68. DOI: https://doi.org/10.18721/ JPM.18206

Статья открытого доступа, распространяемая по лицензии CC BY-NC 4.0 (https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/)

© Бердников А. С., Егорова А. В., Краснова Н. К., Масюкевич С. В., Соловьев К. В., 2025. Издатель: Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого.

Original article
DOI: https://doi.org/10.18721/JPM.18206

THE INFLUENCE OF FIELD MISALIGNMENT AND ELECTRIC FIELD ASYMMETRY ON THE STABILITY ZONES OF A COMBINED ION TRAP

A. S. Berdnikov [1], A. V. Egorova [2], N. K. Krasnova [2], S. V. Masyukevich [1], K. V. Solovyev [2, 1] ✉

[1] Institute for Analytical Instrumentation of RAS, St. Petersburg, Russia;

[2] Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, St. Petersburg, Russia

✉ k-solovyev@mail.ru

Abstract. This study continues a series of articles devoted to the operating features of ion-optical devices with periodic electric power supply and constant homogenous magnetic field, used in mass spectrometers. It has been shown how the structure of combined ion trap stability diagram is changed when the trap configuration deviates from the ideal one. The influence of an angle between the electric field symmetry axis and a magnetic field direction as well as the influence of the electric field asymmetry on the pattern of stability zones were found. The results obtained are worthy of use both for estimating the impact of manufacturing defects and for designing new ion traps without axial symmetry.

Keywords: combined ion trap, stability zones, mass spectrometry, ion confinement

Funding: The research was funded in part within the framework of the FFZM-2022-0009 topic (State registration No. 122040600002-3) of the State Assignment No. 075-01157-23-00, dated 29.12.2022, of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation for Institute for Analytical Instrumentation of RAS (St. Petersburg).

For citation: Berdnikov A. S., Egorova A. V., Krasnova N. K., Masyukevich S. V., Solovyev K. V., The influence of field misalignment and electric field asymmetry on the stability zones of a combined ion trap, St. Petersburg State Polytechnical University Journal. Physics and Mathematics. 18 (2) (2025) 60–68. DOI: https://doi.org/10.18721/JPM.18206

This is an open access article under the CC BY-NC 4.0 license (https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/)

Введение

Комбинированной ионной ловушкой обычно называют ловушку Пеннинга с поданным на ее электроды периодическим питанием. Фактически эта ловушка представляет собой комбинацию ловушек Пеннинга и Пауля [1, 2]. Комбинированная ионная ловушка хотя и обладает недостатками каждой из составляющих, однако имеет ряд достоинств, в частности увеличенную зону стабильности.

Построение областей устойчивости ионов в комбинированной ловушке удобно проводить во вращающейся системе координат, позволяющей разделить переменные и получить пару независимых уравнений Хилла [3] (в частном случае – уравнений Матье). Область устойчивости системы в этом случае строится как область пересечения зон устойчивости полученных уравнений Хилла.

Однако данный прием эффективен лишь для систем с осевой симметрией. В то же время существует ряд вариаций конфигурации комбинированной ловушки, выводящих систему из числа осесимметричных, но сохраняющих линейность уравнений движения ионов. Последний факт дает возможность изучать характер движения ионов, применяя аналитические средства теории Флоке [4, 5]. Подход с использованием указанной теории уже использовался нами ранее [6 – 8]. Он позволяет непосредственно прояснять условия устойчивости движения ионов, а значит, облегчать исследование системы и делать предположения о возможных режимах ее работы.

© Berdnikov A. S., Egorova A. V., Krasnova N. K., Masyukevich S. V., Solovyev K. V., 2025. Published by Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University.

В данной статье показана возможность использования теории Флоке для анализа ионных ловушек на основе неосесимметричных гиперболических электрических полей с периодическим питанием, погруженных в однородное магнитное поле произвольного направления.

Исследование устойчивости безразмерной модели ловушки

Для упрощения дальнейшего изложения введем безразмерные единицы измерения [6], полагая, что размерные координаты $\mathbf{R} = (X, Y, Z)$ и время t связаны с соответствующими безразмерными координатами $\mathbf{r} = (x, y, z)$ и временем τ следующими соотношениями:

$$\mathbf{R} = \ell\mathbf{r},\ t = T\tau, \tag{1}$$

где ℓ, T – линейный и временной масштабы, выбранные из физических соображений.

Движение частицы заряда e и массы m в ловушке происходит в однородном постоянном магнитном поле с вектором магнитной индукции, определяемом его величиной B_0 и направлением, задаваемым полярным и азимутальным углами (θ, φ) относительно системы координат, привязанной к геометрии электрического квадруполя:

$$\mathbf{B} = B_0\,(\sin\theta\cdot\cos\varphi,\ \sin\theta\cdot\sin\varphi,\ \cos\theta) \tag{2}$$

и в электрическом поле (с периодическим питанием), квадратичном по координатам:

$$\begin{gathered} U = \left[U_0 - U_1 f(\omega t)\right]\frac{\alpha X^2 + \beta Y^2 + \gamma Z^2}{\ell^2}, \\ f(\omega(t+\sigma)) = f(\omega t), \\ \alpha + \beta + \gamma = 0, \end{gathered} \tag{3}$$

где U_0, U_1 – амплитуды постоянной и переменной составляющих питающего напряжения; ω – круговая частота последнего, σ – его период; α, β, γ –параметры, которые задают геометрию поля.

Безразмерные уравнения движения в указанных полях образуют систему

$$\begin{aligned} \ddot{x} &= -2\alpha\left[a - 2q\cdot f(2\tau)\right]x + \dot{y}\,b_z - \dot{z}\,b_y, \\ \ddot{y} &= -2\beta\left[a - 2q\cdot f(2\tau)\right]y + \dot{z}\,b_x - \dot{x}\,b_z, \\ \ddot{z} &= -2\gamma\left[a - 2q\cdot f(2\tau)\right]z + \dot{x}\,b_y - \dot{y}\,b_x, \end{aligned} \tag{4}$$

где компоненты безразмерного магнитного поля определяются равенством

$$\mathbf{b} = b\,(\sin\theta\cos\varphi,\ \sin\theta\sin\varphi,\ \cos\theta) = (b_x, b_y, b_z), \tag{5}$$

а коэффициенты a, q, b, при выборе масштаба времени $T = 2/\omega$, задаются соотношениями

$$a = \frac{4eU_0}{\omega^2 m\ell^2},\ q = \frac{2eU_1}{\omega^2 m\ell^2},\ b = \frac{2eB_0}{\omega m}. \tag{6}$$

Точки над переменными в уравнениях (4) обозначают дифференцирование по безразмерному времени τ.

Система (4) имеет в общем случае шесть независимых параметров, влияющих на устойчивость:

традиционные a и q;

новые – b, θ, φ, которые связаны с индукцией и направлением магнитного поля;

два параметра геометрии электрического поля, например α, β (с учетом последнего уравнения системы (3)).

Визуализация многомерной зоны возможна, очевидно, лишь сечениями с размерностью не более трех. Здесь мы ограничимся традиционными двумерными диаграммами.

Для безразмерного магнитного поля $\mathbf{b} = b\,(0, 0, 1)$, направленного вдоль оси симметрии поля электрического, вид уравнений (4) упрощается:

$$\begin{aligned} \ddot{x} &= -2\alpha\,(a - 2q\ f(2\tau))\,x + b\,\dot{y} \\ \ddot{y} &= -2\beta\,(a - 2q\ f(2\tau))\,y - b\,\dot{x} \\ \ddot{z} &= -2\gamma\,(a - 2q\ f(2\tau))\,z = -\,(a_z - 2q_z\ f(2\tau))\,z \end{aligned} \tag{7}$$

Электрическому полю с осевой симметрией соответствует набор параметров

$$(\alpha, \beta, \gamma) = (-1/4, -1/4, 1/2).$$

Дальнейшие изображения зонных диаграмм будут приведены в координатах $(q, a) = (q_z, a_z)$.

Устойчивость движения ионов в осесимметричном гиперболическом электрическом и продольном магнитном полях исследуется в системе координат, вращающейся вокруг оси z. Напомним, что если ввести комплексную переменную $\xi = x + iy$ при $\alpha = \beta = -1/4$, то из первых двух уравнений системы (7) мы получаем следующее уравнение:

$$\ddot{\xi} = \frac{1}{2}\left[a - 2q \cdot f(2\tau)\right]\xi - ib\dot{\xi}. \tag{8}$$

Далее, переходя к вращающейся системе координат $\eta = x^* + iy^*$, используя преобразование

$$\xi = \eta \exp(-ib\tau/2),$$

приводим уравнение (8) к следующему виду:

$$\ddot{\eta} - \frac{1}{2}\left[a - \frac{b^2}{2} - 2q \cdot f(2\tau)\right]\eta = 0. \tag{9}$$

Таким образом мы получаем уравнение Хилла со смещением по параметру a. И тогда систему, включающую третье уравнение системы (7) и уравнения (8), (9), можно легко исследовать на устойчивость традиционным способом суперпозиции зон устойчивости уравнения Хилла [1, 2].

Случай I. Рассмотрим вариант, когда электрическое поле осесимметрично, а именно $(\alpha, \beta, \gamma) = (-1/4, -1/4, 1/2)$, а магнитное направлено под углом θ к оси z, т. е. имеет место несоосность магнитного поля и оси симметрии поля электрического. Зависимости от азимутального угла нет, вектор индукции безразмерного магнитного поля $\mathbf{b} = b\,(\sin\theta, 0, \cos\theta)$. Тогда система (4) принимает следующий вид:

$$\begin{aligned} \ddot{x} &= (1/2)\,(a - 2q\,f(2\tau))\,x + b\,\dot{y}\cos\theta, \\ \ddot{y} &= (1/2)\,(a - 2q\,f(2\tau))\,y + b\,(\dot{z}\sin\theta - \dot{x}\cos\theta), \\ \ddot{z} &= -(a - 2q\,f(2\tau))\,z - b\,\dot{y}\sin\theta. \end{aligned} \tag{10}$$

Систему (10) уже невозможно свести к набору уравнений Хилла, но она остается линейной с периодическими коэффициентами и потому подлежит исследованию по методике статьи [6].

Перепишем систему уравнений (4) в следующем виде:

$$\dot{\mathbf{x}} = \mathbf{A}(\tau)\mathbf{x},\ \mathbf{A}(\tau + A) = \mathbf{A}(\tau), \tag{11}$$

где

$$\mathbf{x} = (x_1\ \ x_2\ \ x_3\ \ x_4\ \ x_5\ \ x_6)^T = (x\ \ \dot{x}\ \ y\ \ \dot{y}\ \ z\ \ \dot{z})^T \tag{12}$$

(верхним индексом T обозначено транспонирование);

$$\mathbf{A}(\tau) = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -2\alpha\left[a - 2q \cdot f(2\tau)\right] & 0 & 0 & b_z & 0 & -b_y \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & -b_z & -2\beta\left[a - 2q \cdot f(2\tau)\right] & 0 & 0 & b_x \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & b_y & 0 & -b_x & -2\gamma\left[a - 2q \cdot f(2\tau)\right] & 0 \end{pmatrix}. \tag{13}$$

Вынести суждение об устойчивости решений (13) позволяет, согласно теории Флоке [4, 5], анализ собственных чисел матрицы монодромии системы (11). Процедура построения диаграмм устойчивости системы (11) – (13) достаточно подробно описана в статье [6];

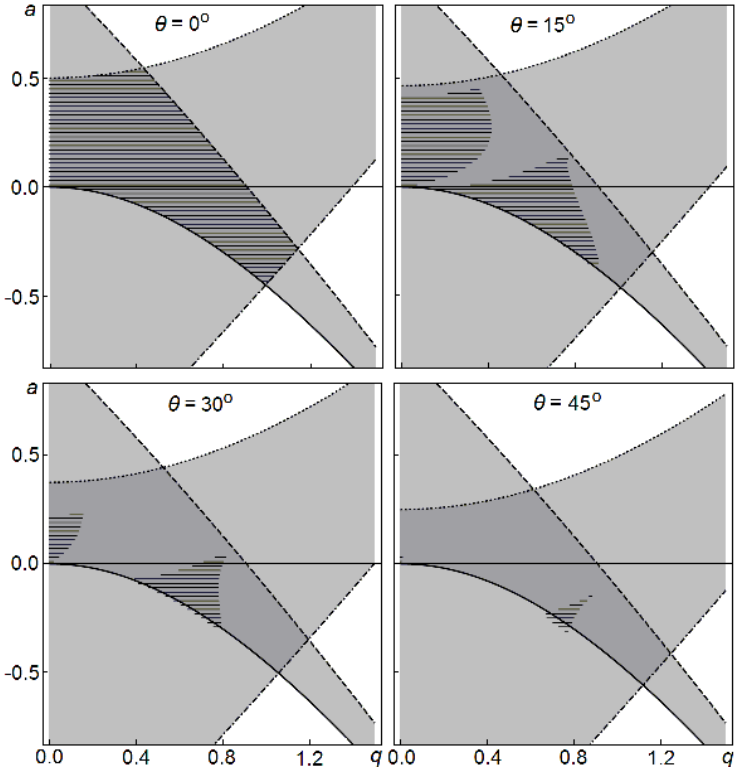


Рис. 1. Зоны устойчивости (показаны горизонтальной штриховкой) для различных значений угла θ – угла рассогласования оси симметрии электрического поля с направлением магнитного поля; $b = 1$; $f(\tau) = \cos\tau$ (случай I)

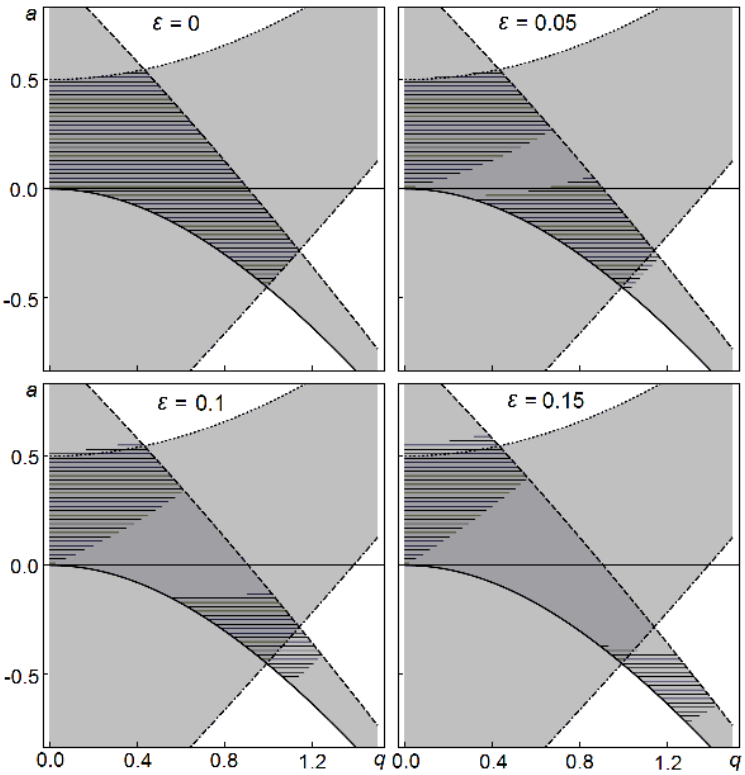


Рис. 2. Зоны устойчивости (показаны горизонтальной штриховкой) для различных значений параметра асимметрии ε электрического поля; $b = 1$, $f(\tau) = \cos\tau$ (случай II)

кратко напомним ее суть: строится фундаментальная матрица решений $\mathbf{X}(\tau)$, $\mathbf{X}(0) = \mathbf{E}$. Далее исследуется спектр матрицы монодромии $\mathbf{X}(A)$. Значениям параметров, соответствующим устойчивому движению, отвечает спектральный радиус, равный единице.

Рис. 1 иллюстрирует динамику изменения конфигурации первой зоны устойчивости для $f(\tau) = \cos\tau$ при $b = 1$ и варьировании параметра θ.

Случай II. Рассмотрим ситуацию, когда нарушена осевая симметрия электрического поля. Введем параметр ε, который лежит в интервале $0 < \varepsilon < \min(\alpha, \beta)$, и проанализируем случай электрического поля с геометрическими параметрами $(\alpha, \beta, \gamma) = (-1/4 - \varepsilon, -1/4 + \varepsilon, 1/2)$. Условие равенства нулю суммы параметров соблюдается, при $\varepsilon = 0$ имеем поле с эквипотенциалями – гиперболоидами вращения, при $\varepsilon \neq 0$ – гармоническое неосесимметричное поле. Система уравнений движения – та же: (11) – (13). Хотя в этом случае важны все компоненты (5) вектора магнитного поля $\mathbf{b}$, для простоты визуализации остановимся на варианте $\mathbf{b} = b\,(0, 0, 1)$. Представленный далее результат получен при выполнении уже указанной выше последовательности действий. Рис. 2 демонстрирует изменение конфигурации первой зоны устойчивости комбинированной ловушки для $f(\tau) = \cos\tau$ при $b = 1$ и изменении ε.

Заметим, что при получении диаграмм (рис. 1, 2) была реализована методика уточнения точек границы как точек перехода к/от неединичности спектрального радиуса матрицы монодромии, ранее использованная для более простой системы [7, 8]. Указанный подход иллюстрирует рис. 3, в верхней части которого показана зависимость спектрального радиуса матрицы монодромии L от параметра q уравнений (10) при значении параметра $a = 0{,}02$ (вариант $b = 1$, $\varepsilon = 0{,}05$); в нижней части рисунка показано соответствие значений q изменения спектрального радиуса границам областей устойчивости системы (10).

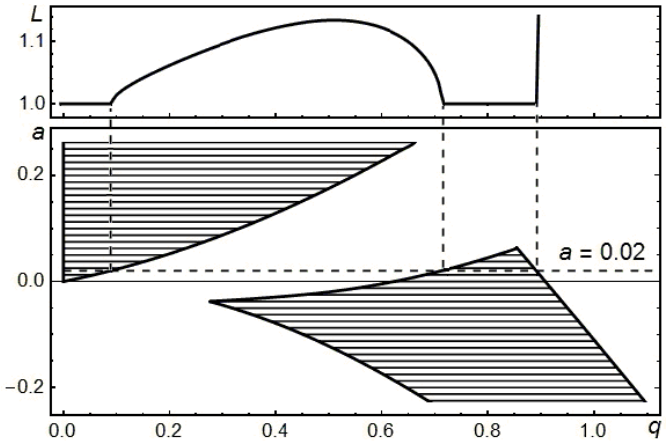


Рис. 3. Диаграмма (q, a) (нижняя часть рисунка) и зависимость $L(q)$ (его верхняя часть): первая показывает конфигурацию областей устойчивости в координатах (q, a), вторая – смену значения спектрального радиуса матрицы монодромии L с единичного на неединичное и обратно на границах областей устойчивости при изменении параметра q вдоль линии $a = 0{,}02$ (горизонтальная пунктирная линия)

Заключение

Несоосность электрического и магнитного полей, как и неосесимметричность электрического поля существенно влияют на структуру диаграммы устойчивости традиционной (осесимметричной) комбинированной ионной ловушки и приводят к изменению этой диаграммы. Последняя дробится на фрагменты, определяя по-новому поведение системы в зависимости от значений параметров неидеальности.

Полученные результаты и методику можно использовать как для оценки влияния дефектов изготовления и юстировки на работу традиционной ионной ловушки, так и для проектирования новых ловушек, не использующих осевую симметрию.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Major F. G., Gheorghe V. N., Werth G.** Charged particle traps. Berlin–Heidelberg: Springer-Verlag, 2005. 354 p.

2. **Vogel M.** Particle confinement in penning traps. 2nd ed. Cham, Switzerland: Springer Int. Pub. AG, part of Springer Nature, 2024. 467 p.

3. **Камке Э.** Справочник по обыкновенным дифференциальным уравнениям. М.: Наука, 1976. 576 с.

4. **Floquet G.** Sur les équations différentielles linéaires coefficients périodiques // Annales Scientifiques de l'École Normale Superieure. 2e Serie, 1883. Tome 12. Pp. 47–88.

5. **Демидович Б. П.** Лекции по математической теории устойчивости. М.: Наука, 1967. 471 с.

6. **Голиков Ю. К., Краснова Н. К., Соловьев К. В., Елохин В. А., Николаев В. И.** Зоны устойчивости квадрупольного масс-спектрометра в продольном магнитном поле // Прикладная физика. 2006. № 3. С. 78–81.

7. **Berdnikov A., Kapralov V., Solovyev K., Krasnova N.** Algorithm for constructing a multidimensional stability domain of a charged particle in an ion-optical system with periodic supply voltage // Proc. of 2021 IEEE Int. Conference on Electrical Engineering and Photonics (EExPolytech-2021), Oct. 14–15, 2021. Pp. 51–54.

8. **Бердников А. С., Краснова Н. К., Масюкевич С. В., Соловьев К. В.** Визуализация трехмерной зоны устойчивости квадрупольного фильтра масс в постоянном продольном магнитном поле // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2022. Т. 15. № 2. С. 26–33.

REFERENCES

1. **Major F. G., Gheorghe V. N., Werth G.,** Charged particle traps, Springer-Verlag, Berlin–Heidelberg, 2005.

2. **Vogel M.,** Particle confinement in penning traps., 2nd ed., Cham, Switzerland: Springer Int. Pub. AG, part of Springer Nature, 2024.

3. **Kamke E.,** Differentialgleichungen Lösungsmethoden und Lösungen, Band 1. 10 Ed. B. G. Teubner, Springer, Leipzig, 1977.

4. **Floquet G.,** Sur les équations différentielles linéaires coefficients périodiques, Ann. Sci. Éc. Norm. Supér. 2e Serie. 12 (1883) 47–88.

5. **Demidovich B. P.,** Lektsii po matematicheskoy teorii ustoychivosti [Lectures on the mathematical stability theory], Nauka, Moscow, 1967 (in Russian).

6. **Golikov Yu. K., Krasnova N. K., Solovyev K. V., et al.,** Stability zones of quadrupole mass spectrometer in longitudinal magnetic field, Appl. Phys. (Prikladnaya fizika). (3) (2006) 78–81 (in Russian).

7. **Berdnikov A., Kapralov V., Solovyev K., Krasnova N.,** Algorithm for constructing a multidimensional stability domain of a charged particle in an ion-optical system with periodic supply voltage, In: Proc. of 2021 IEEE Int. Conf. on Electrical Engineering and Photonics (EExPolytech-2021), Oct. 14–15, 2021. St. Petersburg, Russia. (2021) 51–54.

8. **Berdnikov A. S., Krasnova N. K., Masyukevich S. V., Solovyev K. V.,** Visualization of the 3D stability zone of a quadrupole mass filter in the static longitudinal magnetic field, St. Petersburg State Polytechnical University Journal. Physics and Mathematics. 15 (2) (2022) 26–33 (in Russian).

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

БЕРДНИКОВ Александр Сергеевич – *доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник ФГБУН «Институт аналитического приборостроения Российской академии наук», Санкт-Петербург, Россия.*

190103, Россия, г. Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, 31–33, лит. А.

asberd@yandex.ru

ORCID: 0000-0003-0985-5964

ЕГОРОВА Анастасия Васильевна – *студентка Института электроники и телекоммуникаций Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия.*
195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
e4av2abao@mail.ru
ORCID: 0009-0001-8247-6410

КРАСНОВА Надежда Константиновна – *доктор физико-математических наук, профессор Высшей инженерно-физической школы Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия.*
195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
n.k.krasnova@mail.ru
ORCID: 0000-0002-6162-9481

МАСЮКЕВИЧ Сергей Владимирович – *старший научный сотрудник ФГБУН «Институт аналитического приборостроения Российской академии наук», Санкт-Петербург, Россия.*
198095, Россия, г. Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, 31–33, лит. А.
serg_08@mail.ru
ORCID: 0000-0002-0873-8849

СОЛОВЬЕВ Константин Вячеславович – *кандидат физико-математических наук, доцент Высшей инженерно-физической школы Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия.*
195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
k-solovyev@mail.ru
ORCID: 0000-0003-3514-8577

THE AUTHORS

BERDNIKOV Alexander S.
Institute for Analytical Instrumentation of RAS
31–33, Ivan Chernykh St., St. Petersburg, 198095, Russia
asberd@yandex.ru
ORCID: 0000-0003-0985-5964

EGOROVA Anastasia V.
Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University
29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia
e4av2abao@mail.ru
ORCID: 0009-0001-8247-6410

KRASNOVA Nadezhda K.
Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University
29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia
n.k.krasnova@mail.ru
ORCID: 0000-0002-6162-9481

MASYUKEVICH Sergey V.
Institute for Analytical Instrumentation of RAS
31–33, Ivan Chernykh St., St. Petersburg, 198095, Russia
serg_08@mail.ru
ORCID: 0000-0002-0873-8849

SOLOVYEV Konstantin V.
Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University
29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia
k-solovyev@mail.ru
ORCID: 0000-0003-3514-8577

Статья поступила в редакцию 03.11.2024. Одобрена после рецензирования 05.12.2024. Принята 05.12.2024.
Received 03.11.2024. Approved after reviewing 05.12.2024. Accepted 05.12.2024.

© Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, 2025

Физическое материаловедение

Научная статья
УДК 538.91
DOI: https://doi.org/10.18721/JPM.18207

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ И МОРФОЛОГИЯ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК ГИБРИДНЫХ ПЕРОВСКИТОВ $MA_xMEA_{1-x}PbI_3$, ПОЛУЧЕННЫХ РАСТВОРНЫМ МЕТОДОМ

А. А. Рябко [1], М. К. Овезов [1] ✉, А. И. М ксимов [2], Н. В. Пермяков [2], А. К. Тучковский [3], И. А. Врублевский [3], Е. Н. Мур тов [2], А. Н. Алешин [1], В. А. Мошников [2]

[1] Физико-технический институт имени А. Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия;
[2] Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В. И. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург, Россия;
[3] Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск, Республика Беларусь
✉ strontiumx94@gmail.com

Аннотация. В работе были исследованы морфологические особенности поликристаллических пленок гибридных перовскитов $MA_xMEA_{1-x}PbI_3$, сформированных одностадийным методом центрифугирования из растворов ДМФ и ДМСО (4:1). Результаты исследований показали, что увеличение доли моноэтаноламмония в $MA_xMEA_{1-x}PbI_3$ приводит не только к изменению спектров поглощения и увеличению межплоскостных расстояний кристаллической решетки, но также к существенному изменению морфологии пленок от вытянутых расщепленных кристаллитов до однородного покрытия из нанокристаллитов. Увеличение доли моноэтаноламмония йодида в растворе также обеспечивает улучшение смачиваемости растворов и сплошность покрытия подложек гибридным перовскитом $MA_xMEA_{1-x}PbI_3$ без дополнительных процессов активации их поверхности. Увеличенная ширина запрещенной зоны $MA_xMEA_{1-x}PbI_3$, по сравнению с $MAPbI_3$, делает эти гибридные перовскиты привлекательными для использования в тандемных солнечных элементах.

Финансирование: Авторы благодарны аспиранту СПбГЭТУ «ЛЭТИ» Корепанову О. А. за измерения рентгенограмм образцов гибридных перовскитов $MA_xMEA_{1-x}PbI_3$. В части синтеза металлоорганических перовскитов работа выполнена при поддержке гранта Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований № Ф23РНФ-160 и Российского научного фонда № 23-42-10029 (https://rscf.ru/project/23-42-10029/) от 20.12.2022.

Ключевые слова: гибридные перовскиты, поликристаллическая пленка, солнечный элемент, расщепленный кристаллит, морфология, кристаллизация

Для цитирования: Рябко А. А., Овезов М. К., Максимов А. И., Пермяков Н. В., Тучковский А. К., Врублевский И. А., Муратова Е. Н., Алешин А. Н., Мошников В. А. Кристаллизация и морфология поликристаллических пленок гибридных перовскитов $MA_xMEA_{1-x}PbI_3$, полученных растворным методом // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2025. Т. 18. № 2. С. 69–81. DOI: https://doi.org/10.18721/ JPM.18207

Статья открытого доступа, распространяемая по лицензии CC BY-NC 4.0 (https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/)

© Рябко А. А., Овезов М. К., Максимов А. И., Пермяков Н. В., Тучковский А. К., Врублевский И. А., Муратова Е. Н., Алешин А. Н., Мошников В. А., 2025. Издатель: Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого.

Original article
DOI: https://doi.org/10.18721/JPM.18207

POLYCRYSTALLINE FILMS OF $MA_xMEA_{1-x}PbI_3$ HYBRID PEROVSKITES OBTAINED BY THE SOLUTION METHOD: CRYSTALLIZATION AND MORPHOLOGY

A. A. Ryabko [1], M. K. Ovezov [1] ✉, A. I. Maximov [2], N. V. Permiakov [2], A. K. Tuchkovskiy [3], I. A. Vrublevskiy [3], E. N. Muratova [2], A. N. Aleshin [1], V. A. Moshnikov [2]

[1] Ioffe Institute of RAS, St. Petersburg, Russia;

[2] St. Petersburg Electrotechnical University "LETI", St. Petersburg, Russia;

[3] Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, Minsk, Republic of Belarus

✉ strontiumx94@gmail.com

Abstract. In this work, the morphological features of polycrystalline films of hybrid perovskites $MA_xMEA_{1-x}PbI_3$ formed by a single-stage centrifugation method from DMF and DMSO solutions (4:1) have been investigated. The results of the studies showed that an increase in the proportion of monoethanolammonium in $MA_xMEA_{1-x}PbI_3$ led not only to a change in the absorption spectra and an increase in the interplanar distances of the crystal lattice, but also to a significant change in the morphology of the films from elongated split crystallites to a uniform coating of nanocrystallites. An increase in the proportion of monoethanolammonium iodide in the solution also improved the wettability of solutions and the continuity of the coating of substrates with hybrid perovskite $MA_xMEA_{1-x}PbI_3$ without additional surface activation processes. The increased band gap of $MA_xMEA_{1-x}PbI_3$ compared to $MAPbI_3$ makes these hybrid perovskites attractive for use in tandem solar cells.

Keywords: hybrid perovskites, polycrystalline film, solar cell, split crystallite, morphology, crystallization

Funding: The work was carried out with the support of a grant from Russian Science Foundation No. 23-42-10029 dated 20 December 2022, https://rscf.ru/en/project/23-42-10029/. This research was funded by the Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research grant number F23RNF-160.

For citation: Ryabko A. A., Ovezov M. K., Maximov A. I., Permiakov N. V., Tuchkovskiy A. K., Vrublevskiy I. A., Muratova E. N., Aleshin A. N., Moshnikov V. A., Polycrystalline films of $MA_xMEA_{1-x}PbI_3$ hybrid perovskites obtained by the solution method: Crystallization and morphology, St. Petersburg State Polytechnical University Journal. Physics and Mathematics. 18 (2) (2025) 69–81. DOI: https://doi.org/10.18721/JPM.18207

This is an open access article under the CC BY-NC 4.0 license (https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/)

Введение

Материалы на основе гибридных перовскитов представляют большой интерес с точки зрения их применения в фотовольтаике и фотодетекторах, благодаря прямозонной структуре, настраиваемой ширине запрещенной зоны, высокому коэффициенту поглощения, высокой подвижности и большой длине свободного пробега носителей заряда [1, 2]. Кроме того, гибридные перовскиты перспективны для создания детекторов рентгеновского излучения, мемристоров с оптическим возбуждением, а также светоизлучающих приборов [3 – 5].

Сегодня для создания фотовольтаических структур используется широкий набор составов поликристаллических пленок на основе $APbX_3$, как правило, с вариацией долей катионов формамидиния (FA^+, $CH(NH_2)_2^+$) и метиламмония (MA^+, $CH_3NH_3^+$), анионов I^-, Br^-, Cl^-, а также введением неорганических катионов или частичной заменой свинца [6 – 9]. Широкий набор составов гибридных перовскитов используется также для создания тандемных солнечных элементов [10, 11], что является особенно привлекательным для дальнейшего развития индустрии гетероструктурных кремниевых солнечных элементов, где

© Ryabko A. A., Ovezov M. K., Maximov A. I., Permiakov N. V., Tuchkovskiy A. K., Vrublevskiy I. A., Muratova E. N., Aleshin A. N., Moshnikov V. A., 2025. Published by Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University.

применяются гибридные перовскиты с большей шириной запрещенной зоны. Использование сложных составов гибридных перовскитов направлено на улучшение стабильности с обеспечением оптимальных значений ширины запрещенной зоны и эффективности солнечного элемента [12].

В настоящее время происходит интенсивный переход от нанотехнологий к наноархитектонике, обеспечивающий синергетический эффект от контактирования двух наноматериалов [13]. С целью улучшения стабильности перовскитных фотовольтаических структур широко используют молекулярную пассивацию и формирование пленок из 3D/2D перовскитов [14 – 17]. Для этого, как правило, применяют длинноцепочечные амины, которые концевыми $-NH_2$-группами взаимодействуют с некоординированными ионами свинца и пассивирует дефекты на периферии зерен, либо так же, как некоторые короткоцепочечные амины, могут служить органическими связующими между неорганическими октаэдрическими каркасами в квази-2D-перовскитах [15]. Однако некоторые короткоцепочечные амины наряду с катионами формамидиния и метиламмония могут встраиваться в кристаллическую решетку гибридного перовскита с изменением ширины запрещенной зоны [18].

Цель данной работы – выявить влияние доли моноэтаноламмония в гибридном перовските $MA_xMEA_{1-x}PbI_3$ на кристаллизацию, оптические свойства и морфологию поликристаллических пленок, получаемых одностадийным растворным методом.

Экспериментальная часть

Получение препаратов. Раствор гибридного перовскита $MA_xMEA_{1-x}PbI_3$ получали путем смешивания раствора моноэтаноламмония йодида $HOCH_2CH_2NH_3I$ (с концентраций 0,645 моль/л) и иодида свинца PbI_2 (с такой же концентрацией, т. е. 0,645 моль/л) с раствором гибридного перовскита $MAPbI_3$ эквимолярной концентрации с соотношением объемов растворов 1 : 3, 1 : 1 и 3 : 1 для вариации долей катиона моноэтаноламмония $HOCH_2CH_2NH_3^+$ (MEA) в диапазоне от 0,25 до 0,75, соответственно.

В качестве растворителя использовался раствор диметилформамида (ДМФА) с диметилсульфоксидом (ДМСО) с объемным соотношением 4 : 1. ДМСО повышает предел растворимости иодида свинца [19]. Выбранное соотношение ДМФА и ДМСО обусловлено также возможностью дальнейшего успешного использования осадителя в одноэтапном методе центрифугирования [19, 20].

Для получения поликристаллических слоев $MA_xMEA_{1-x}PbI_3$ растворы с массовой концентрацией около 400 мг/мл наносились на стеклянные подложки методом центрифугирования с последующим нагревом на лабораторной нагревательной плитке при температуре 110 °C в течение 10 мин. Скорость центрифугирования составляла 3000 об/мин (в течение 30 с) с предварительным центрифугированием на скорости 1000 об/мин (10 с). Перед нанесением перовскитных пленок стеклянные подложки тщательно отмывались в мыльном растворе, дистиллированной воде, ацетоне и изопропиловом спирте с помощью ультразвуковой ванны (по 10 мин). Для подтверждения формирования кристаллической структуры гибридных перовскитов образцы наносились на стеклянные подложки методом полива с последующим отжигом при 110 °C для получения толстых слоев.

Использованные методы. С целью исследования краевого угла смачивания растворов $MA_xMEA_{1-x}PbI_3$ в ДМФА и ДМСО растворы объемом примерно 5 мкл наносились на чистые стеклянные подложки и затем контролировались с помощью оптического микроскопа.

Морфология поликристаллических слоев $MA_xMEA_{1-x}PbI_3$ исследовалась с помощью оптической микроскопии (поляризационный микроскоп ПОЛАМ-312) и атомно-силовой микроскопии (зондовая нанолаборатория Интегра Терма (NT-MDT)).

Измерения спектров оптического поглощения проводились с помощью спектрофотометра ПЭ-5400УФ. Рентгенограммы были получены с помощью дифрактометра Bruker D2 PHASER (Bruker, США) со скоростью сканирования 1 град/мин с использованием источника рентгеновского излучения CuK_α.

Результаты и обсуждение

Результаты рентгенофазового анализа для $MAPbI_3$ и твердых растворов $MA_{0,75}MEA_{0,25}PbI_3$, $MA_{0,5}MEA_{0,5}PbI_3$, $MA_{0,25}MEA_{0,75}PbI_3$ (рис. 1) с интенсивными пиками, которые были отнесены к плоскостям (110), (220), (310), (224), (330), и незначительными пиками плоскостей (200), (202) и (312) подтвердили тетрагональную структуру перовскита [21]. При этом, как стоит отметить, с увеличением доли моноэтаноламмония в составе гибридных перовскитов на рентгенограмме наблюдается смещение пиков в сторону уменьшения угла 2Θ, указывающее на увеличение межплоскостных расстояний кристаллической решетки.

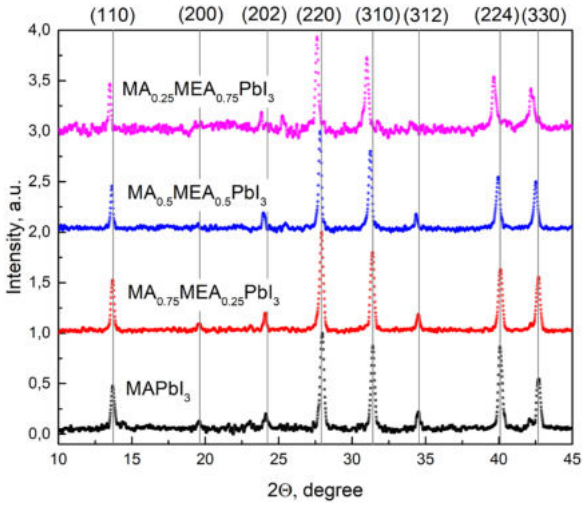


Рис. 1. Рентгенограммы полученных материалов: толстых пленок $MAPbI_3$ и твердых растворов $MA_{0,75}MEA_{0,25}PbI_3$, $MA_{0,5}MEA_{0,5}PbI_3$, $MA_{0,25}MEA_{0,75}PbI_3$

Увеличение доли моноэтаноламмония в составе гибридных перовскитов $MA_xMEA_{1-x}PbI_3$ приводит также к изменению спектров оптического поглощения пленок. Как следует из спектров на рис. 2, увеличение доли моноэтаноламмония в составе приводит к смещению края полосы его поглощения в коротковолновую область, т. е. увеличению ширины запрещенной зоны.

Результаты рентгенофазового анализа и спектрофотометрии указывают на встраивание катионов моноэтаноламмония в кристаллическую решетку, что приводит к увеличению межкоплоскостных расстояний в кристаллической решетке, увеличению оптической ширины запрещенной зоны и изменению спектров поглощения при увеличении доли моноэтаноламмония в твердых растворах $MA_xMEA_{1-x}PbI_3$. Возможность увеличения ширины запрещенной зоны с увеличением доли моноэтаноламмония делает твердые растворы $MA_xMEA_{1-x}PbI_3$ привлекательными для применения в тандемных солнечных элементах.

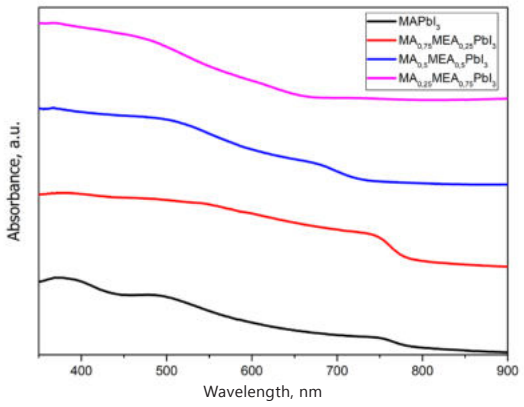


Рис. 2. Нормированные спектры оптического поглощения пленок перовскитов $MAPbI_3$ и твердых растворов $MA_{0,75}MEA_{0,25}PbI_3$, $MA_{0,5}MEA_{0,5}PbI_3$, $MA_{0,25}MEA_{0,75}PbI_3$

Результаты исследования краевых углов смачивания соединений $MAPbI_3$, $MA_{0,75}MEA_{0,25}PbI_3$, $MA_{0,5}MEA_{0,5}PbI_3$, $MA_{0,25}MEA_{0,75}PbI_3$ в растворе ДМФА и ДМСО на поверхности стеклянных подложек представлены на рис. 3.

Согласно данным на рис. 3, раствор $MAPbI_3$ демонстрирует наибольший угол смачивания, а соотношение компонентов MEAI и MAI как 1 : 3 в растворе уже приводит к значительному

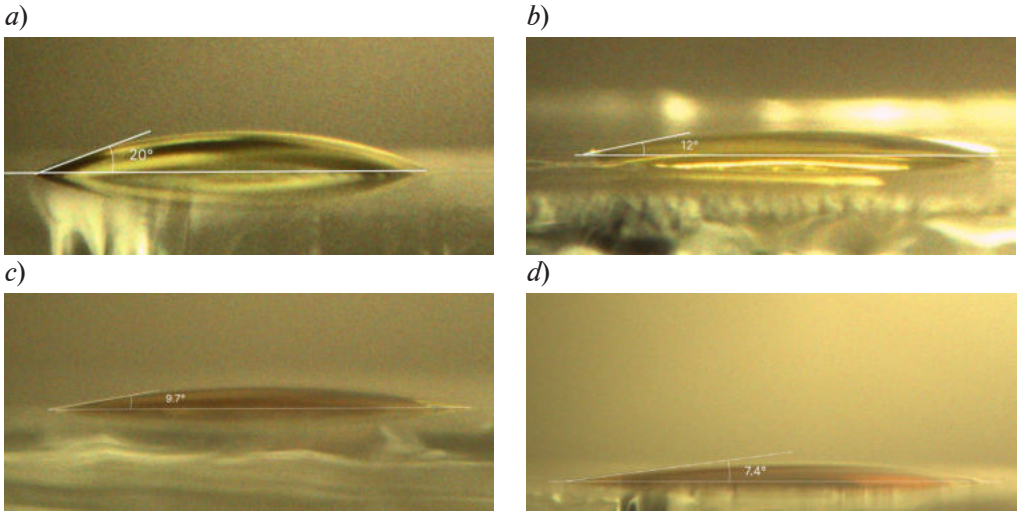


Рис. 3. Результаты определения краевых углов смачивания растворов гибридных перовскитов в ДМФА с ДМСО из фотографий: $MAPbI_3$ (*a*), $MA_{0,75}MEA_{0,25}PbI_3$ (*b*), $MA_{0,5}MEA_{0,5}PbI_3$ (*c*), $MA_{0,25}MEA_{0,75}PbI_3$ (*d*)

уменьшению этого угла от примерно 20 до 12°. Следовательно, такое соотношение позволяет улучшить смачиваемость без внесения значительных искажений в кристаллическую решетку перовскита. Дальнейшее увеличение доли MEAI относительно MAI до соотношения 3 : 1 обеспечивает дальнейшее уменьшение угла смачивания (до примерно 7,4°). Лучшая смачиваемость поверхности подложки раствором, как правило, способствует более однородному покрытию подложки, как в макро- так и микромасштабе.

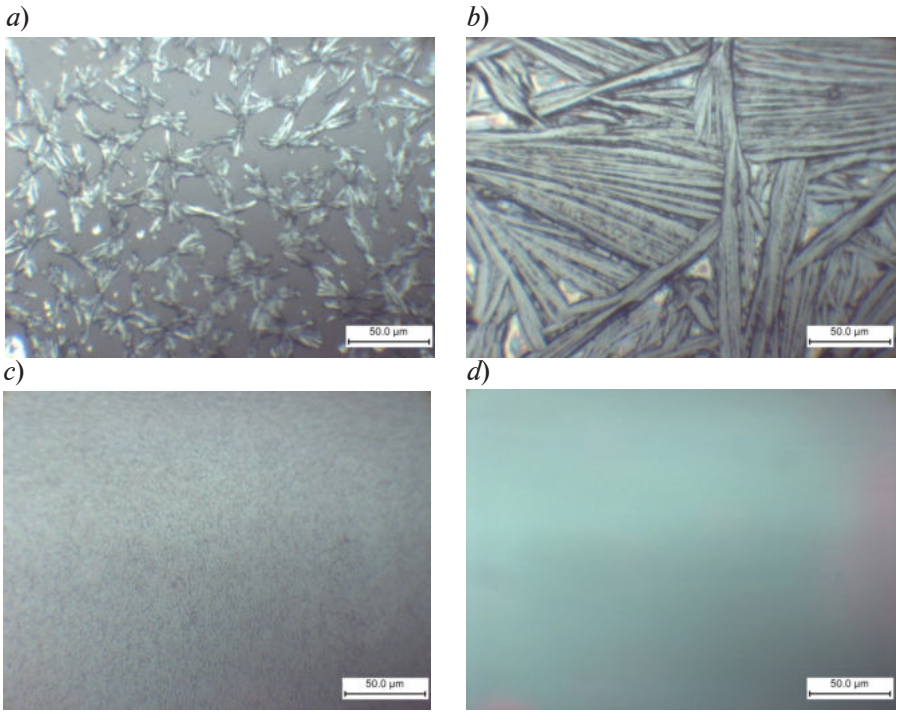


Рис. 4. Микрофотографии твердых растворов $MA_xMEA_{1-x}PbI_3$, полученных методом одноэтапного центрифугирования из раствора ДМФА и ДМСО (1:4) на стеклянных подложках: $MAPbI_3$ (*a*), $MA_{0,75}MEA_{0,25}PbI_3$ (*b*), $MA_{0,5}MEA_{0,5}PbI_3$ (*c*), $MA_{0,25}MEA_{0,75}PbI_3$ (*d*)

Результаты исследования объектов методом оптической микроскопии перовскитных пленок $MA_xMEA_{1-x}PbI_3$ представлены на рис. 4. Можно видеть, что при формировании пленки $MAPbI_3$ из раствора в ДМФА и ДМСО, в данных условиях преимущественно формируются вытянутые расщепленные кристаллиты с характерным размерами около 25 мкм (см. рис. 4, *a*). Кристаллизация пленок $MA_{0,75}MEA_{0,25}PbI_3$ приводит к формированию более крупных, вытянутых и расщепленных кристаллитов с характерными размерами 0,1 – 0,2 мм (см. рис. 4, *b*). Такие вытянутые кристаллиты могут быть перспективными для применения в планарных структурах, например, для создания фотодетекторов или детекторов рентгеновского излучения [22], так как, по всей вероятности, содержат меньше границ зерен в латеральном направлении, чем в поликристаллических пленках с характерными размерами кристаллитов в доли микрометров. Однако такой процесс кристаллизации может оказаться критическим для вертикальных структур, поскольку может сопровождаться несплошностью покрытия поверхности подложки, неоднородностью по толщине, формированием микропустот под расщепленными кристаллитами, а это может приводить к уменьшению эффективности устройства или шунтированию перовскитного слоя.

Как показано в работе [23], формирование крупных вытянутых кристаллитов гибридных перовскитов может быть связано с гомогенным зародышеобразованием в приповерхностной области тонкой пленки раствора. Испарение растворителя приводит к увеличению концентрации растворенного вещества в приповерхностной области, а меньшая температура у поверхности слоя раствора снижает растворимость перовскита, обеспечивая пересыщение и гомогенное зародышеобразование. Небольшая концентрация зародышей в приповерхностном слое и длительный процесс испарения приводят к формированию крупных вытянутых кристаллитов. Другой предпочтительной областью зародышеобразования является граница раздела фаз на поверхности подложки, поскольку для гетерогенного зародышеобразования энергетический барьер ниже, чем для гомогенного.

Анализ изображений атомно-силовой микроскопии покрытия $MAPbI_3$ (рис. 5) показывает наличие мелких кристаллитов на поверхности подложки.

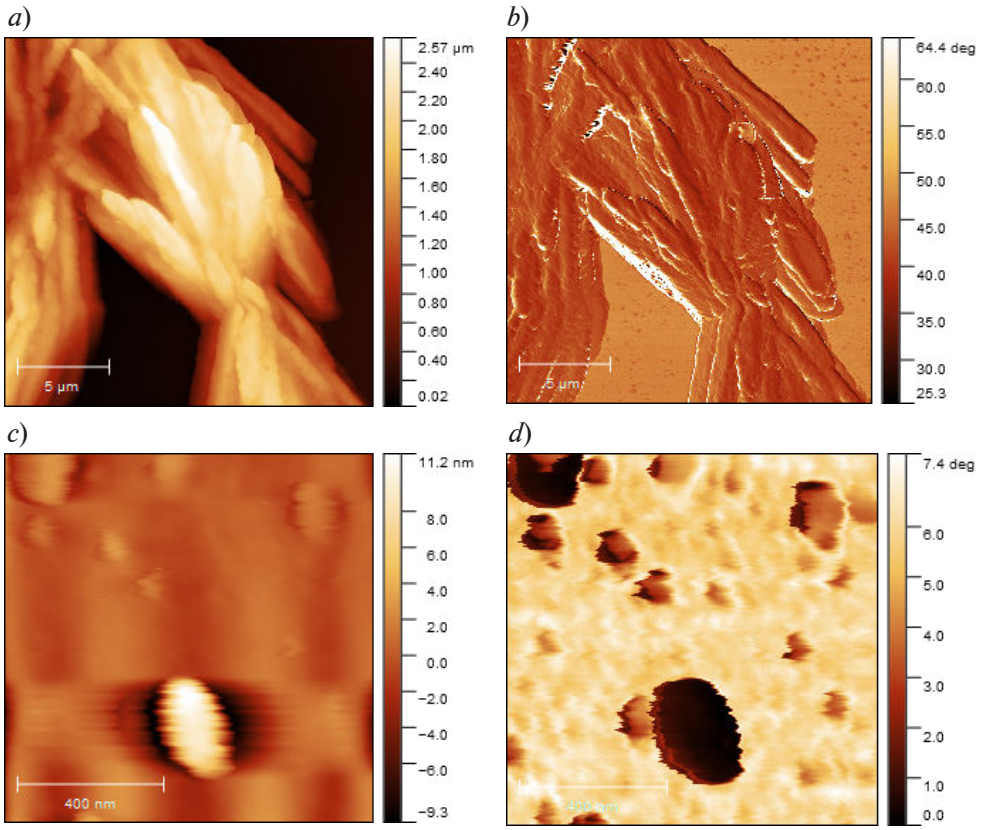


Рис. 5. АСМ-изображения пленки $MAPbI_3$: ее топология (*a*, *b*) и фазовый контраст (*c*, *d*)

Так, на рис. 5, *b* наблюдаемые небольшие темные области между крупными вытянутыми кристаллитами являются кристаллитами, сформированными при гетерогенном зародышеобразовании. На рис. 5, *c*, *d* видно, что размер данных кристаллитов составляет десятки и сотни нанометров. В процессе сушки раствора увеличение концентрации растворенного вещества в приповерхностной области приводит также к его диффузии в направлении к поверхности подложки, а процессы роста с гомогенной и гетерогенной нуклеацией конкурируют и часто наблюдаются одновременно [23 – 25].

На рис. 4, *a* и 5 можно также видеть, что слой пленки $MAPbI_3$ содержит непокрытые области подложки и в целом меньший объем материала на подложке, в то время как пленка $MA_{0,75}MEA_{0,25}PbI_3$ сплошь покрывает подложку даже в макромасштабе, а вытянутые структуры гораздо крупнее (см. рис. 4, *b*). Это, возможно, связано с плохой смачиваемостью поверхности подложки раствором $MAPbI_3$, что может приводить к большему отрыву капель раствора в процессе центрифугирования и уменьшению объема раствора на подложке [26]. Также меньшая смачиваемость подложки раствором может приводить к несплошному покрытию подложки с формированием отдельных микрокапель в процессе высыхания. В то время как резкое улучшение смачиваемости раствора $MA_{0,75}MEA_{0,25}PbI_3$ с изменением краевого угла смачивания почти в два раза (от 20 до 12°), вероятно, приводит к увеличению объема раствора на подложке в процессе центрифугирования. Тем не менее, разница в размерах вытянутых кристаллитов может быть связана не только с доступным объемом раствора, но и другой кинетикой кристаллизации пленки $MA_{0,75}MEA_{0,25}PbI_3$.

Как следует из данных оптической микроскопии пленок $MA_{0,5}MEA_{0,5}PbI_3$ и $MA_{0,25}MEA_{0,75}PbI_3$ (см. рис. 4, *c*, *d*), дальнейшее уменьшение краевого угла смачивания коррелирует с качеством покрытия подложек сплошными и однородными поликристаллическими слоями. При этом, очевидно, резко меняется кинетика кристаллизации слоя, когда превалирует гетерогенное зародышеобразование, а формирования вытянутых кристаллитов не наблюдается.

Краевой угол смачивания для раствора $MA_{0,25}MEA_{0,75}PbI_3$ также меньше, чем для раствора $MA_{0,5}MEA_{0,5}PbI_3$, а по результатам изучения слоя $MA_{0,25}MEA_{0,75}PbI_3$ методом оптической микроскопии не наблюдается границ зерен или шероховатости. Как показывают АСМ-изображения (рис. 6, *a*, *b*), поликристаллическая пленка $MA_{0,5}MEA_{0,5}PbI_3$ демонстрирует иерархическую структуру, при которой более крупные зерна с приблизительными размерами 0,5 – 1,0 мкм состоят из нанокристаллитов с характерными размерами около 50 нм. Пленка с большей долей моноэтаноламмония ($MA_{0,25}MEA_{0,75}PbI_3$) представляет собой однородное покрытие из нанокристаллитов размером около 50 нм, не образуя более крупных зерен (рис. 6, *c*, *d*).

В работе [27] отмечается, что увеличение смачиваемости поверхности подложки раствором (уменьшение краевого угла смачивания) приводит к увеличению концентрации зерен поликристаллической пленки гибридного перовскита. Однако в нашей работе изменение морфологии пленок нельзя объяснить лишь изменением смачиваемости поверхности раствором, поскольку полученные пленки $MA_{0,5}MEA_{0,5}PbI_3$ и $MA_{0,25}MEA_{0,75}PbI_3$ в наномасштабе состоят из близких по размерам нанокристаллитов. Концентрация моноэтаноламмония, очевидно, влияет на выстраивание в пленке нанокристаллитов между собой. Это явление может быть связано с встраиванием моноэтаноламмония не только в кристаллическую решетку, но и в области на границах нанокристаллитов, выступая в качестве молекул-лигандов, ограничивающих рост зерен.

Таким образом, мы предполагаем, что изменение морфологии пленок $MA_xMEA_{1-x}PbI_3$ связано как с изменением краевого угла смачивания растворов (и, вероятно, скоростью испарения растворителя и пересыщения), так и с выстраиванием нанокристаллитов пленки между собой в зависимости от концентрации моноэтаноламмония на границах нанокристаллитов. Так, для пленки $MA_{0,75}MEA_{0,25}PbI_3$ значительное изменение краевого угла смачивания относительно раствора $MAPbI_3$ обеспечивает сплошное покрытие подложки вытянутыми расщепленными кристаллитами, в отличие от несплошного покрытия для раствора $MAPbI_3$. Однако отсутствие вытянутых кристаллитов в пленках $MA_{0,5}MEA_{0,5}PbI_3$ и $MA_{0,25}MEA_{0,75}PbI_3$ может быть связано не только с нарушением условий гомогенной нуклеации и роста вытянутых кристаллитов за счет уменьшения краевого угла смачивания, скорости испарения и превалирования механизма гетерогенной нуклеации, но также с

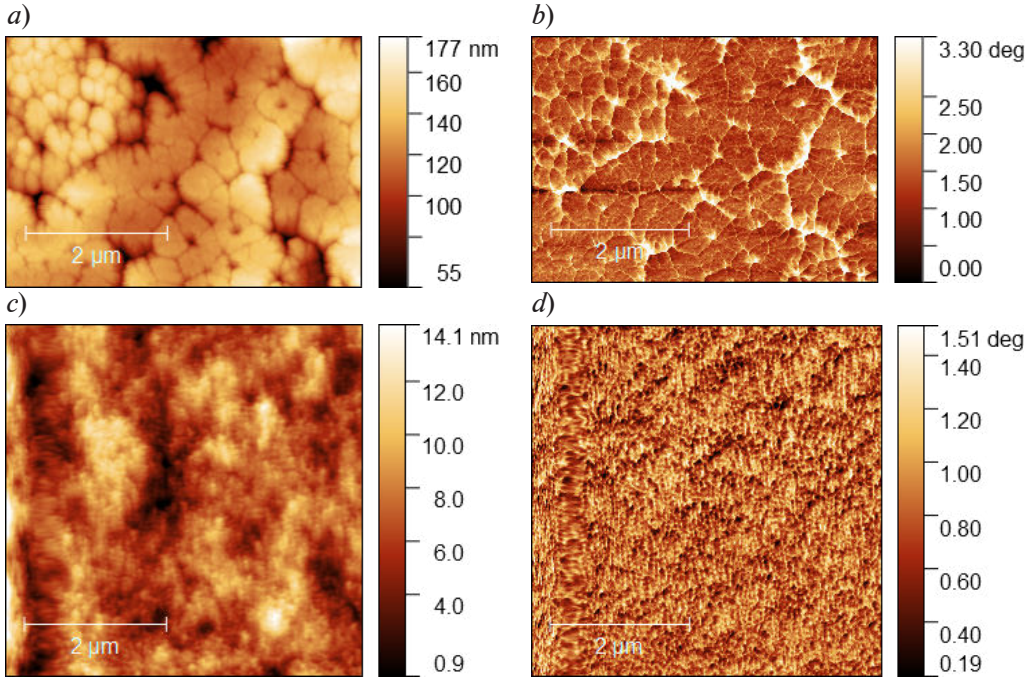


Рис. 6. АСМ-изображения пленок $MA_{0,5}MEA_{0,5}PbI_3$ (*a*, *b*) и $MA_{0,25}MEA_{0,75}PbI_3$ (*c*, *d*), демонстрирующие их топологию (*a*, *c*) и фазовый контраст (*b*, *d*)

ограничением сращивания кристаллитов при встраивании молекул моноэтаноламмония на границах нанокристаллитов. Тем не менее, хорошая смачиваемость подложек растворами $MA_{0,5}MEA_{0,5}PbI_3$ и $MA_{0,25}MEA_{0,75}PbI_3$, очевидно, обеспечивает хорошую однородность и сплошность пленок без дополнительной активации поверхности подложек.

Изменение спектров оптического поглощения с увеличением ширины запрещенной зоны и сдвиг пиков рентгенограммы однозначно указывает на встраивание катионов моноэтаноламмония в кристаллическую решетку во всем исследованном диапазоне составов. Поэтому мы предполагаем, что молекулы моноэтаноламмония встраиваются одновременно как в кристаллическую решетку, образуя твердый раствор, так и на границе нанокристаллитов. Следует отметить, что пленка $MEAPbI_3$ не демонстрировала кристаллической фазы перовскита по данным рентгенофазового анализа. Это указывает на энергетическую невыгодность встраивания моноэтаноламмония в кристаллическую решетку и косвенно подтверждает наше предположение о возможном встраивании моноэтаноламмония и на границах нанокристаллитов $MA_{0,25}MEA_{0,75}PbI_3$.

Заключение

В работе были исследованы морфологические особенности поликристаллических пленок гибридных перовскитов $MA_xMEA_{1-x}PbI_3$, сформированных одностадийным методом центрифугирования из растворов ДМФ и ДМСО (4:1).

Проведенные эксперименты показали, что увеличение доли моноэтаноламмония в пленках $MA_xMEA_{1-x}PbI_3$ приводит не только к изменению спектров поглощения с увеличением ширины запрещенной зоны и межплоскостных расстояний кристаллической решетки, но также к существенному изменению морфологии пленок, а также улучшению смачиваемости растворов $MA_xMEA_{1-x}PbI_3$. Уменьшение краевого угла смачивания растворов $MA_xMEA_{1-x}PbI_3$ с увеличением доли MEA обеспечивает сплошность покрытия подложек без дополнительных процессов активации их поверхности.

Важно отметить, что увеличенная ширина запрещенной зоны пленок $MA_xMEA_{1-x}PbI_3$, по сравнению с $MAPbI_3$, делает эти гибридные перовскиты привлекательными для использования в тандемных солнечных элементах. Было обнаружено, что пленки состава $MA_{0,75}MEA_{0,25}PbI_3$ при данных технологических условиях формируют вытянутые расщепленные кристаллиты с характерными размерами 0,1 – 0,2 мм, что обещает новые перспективы создания фотодетекторов или детекторов рентгеновского излучения.

Дальнейшее увеличение доли моноэтаноламмония в гибридных перовскитах $MA_xMEA_{1-x}PbI_3$ приводит к изменению механизмов кристаллизации пленок, обеспечивающих подавление роста вытянутых кристаллитов и получение качественных слоев для применения в вертикальных структурах, таких как тандемные солнечные элементы. Мы предполагаем, что изменение механизмов кристаллизации обусловлено не столько изменением смачиваемости и превалированием гетерогенной нуклеации над гомогенной, сколько встраиванием части молекул моноэтаноламмония на границах нанокристаллитов пленки.

Природа такого явления, как преимущественное встраивание молекул моноэтаноламмония в кристаллическую решетку или на границы нанокристаллитов пленки требует дальнейших исследований и представляет не только практический, но и чисто научный интерес.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Krishna B. G., Ghosh D. S., Tiwari S.** Progress in ambient air-processed perovskite solar cells: Insights into processing techniques and stability assessment // Solar Energy. 2021. Vol. 224. August. Pp. 1369–1395.

2. **Lian Z., Yan Q., Lv Q., Wang Y., Liu L., Zhang L., Pan S., Li Q., Wang L.-D., Sun J.-L.** High-performance planar-type photodetector on (100) facet of $MAPbI_3$ single crystal // Scientific Reports. 2015. Vol. 5. 13 November. P. 16563.

3. **Kim Y. C., Kim K. H., Son D.-Y., Jeong D.-N., Seo J.-Y., Choi Y. S., Han I. T., Lee S. Y., Park N.-G.** Printable organometallic perovskite enables large-area, low-dose X-ray imaging // Nature. 2017. Vol. 550. No. 7674. Pp. 87–91.

4. **Zhao X., Xu H., Wang Z., Lin Y., Liu Y.** Memristors with organic-inorganic halide perovskites // InfoMat. 2019. Vol. 1. No. 2. Pp. 183–210.

5. **Zhu X., Lee J., Lu W.** Iodine vacancy redistribution in organic–inorganic halide perovskite films and resistive switching effects // Advanced Materials. 2017. Vol. 29. No. 29. P. 1700527.

6. **Bencherif H., Meddour F., Elshorbagy M. H., Hossain M. K., Cuadrado A., Abdi M. A., Bendib T., Kouda S., Alda J.** Performance enhancement of $(FAPbI_3)_{1-x}(MAPbBr_3)_x$ perovskite solar cell with an optimized design // Micro and Nanostructures. 2022. Vol. 171. November. P. 207403.

7. **Gao B., Meng J.** $RbCs(MAFA)PbI_3$ perovskite solar cell with 22.81% efficiency using the precise ions cascade regulation // Applied Surface Science. 2020. Vol. 530. 15 November. P. 147240.

8. **Fan X.** Advanced progress in metal halide perovskite solar cells: A review// Materials Today Sustainability. 2023. Vol. 24. December. P. 100603.

9. **Nenashev G. V., Aleshin A. N., Ryabko A. A., Shcherbakov I. P., Moshnikov V. A., Muratova E. N., Kondratev V. M., Vrubblevsky I. A.** Effect of barium doping on the behavior of conductivity and impedance of organic-inorganic perovskite films // Solid State Communications. 2024. Vol. 388. 15 September. P. 115554.

10. **Khan F., Rezgui B. D., Khan M. T., Al-Sulaiman F. A.** Perovskite-based tandem solar cells: Device architecture, stability, and economic perspectives // Renewable & Sustainable Energy Reviews. 2022. Vol. 165. September. P. 112553.

11. **Li H., Zhang W.** Perovskite tandem solar cells: From fundamentals to commercial deployment // Chemical Reviews. 2020. Vol. 120. No. 18. Pp. 9835–9950.

12. **Khatoon S., Yadav S. K., Chakraborty V., Singh J., Singh R. B., Hasnain M. S., Hasnain S. M. M.** Perovskite solar cell's efficiency, stability and scalability: A review // Materials Science for Energy Technologies. 2023. Vol. 6. No. 1. Pp. 437–459.

13. **Козодаев Д. А., Муратова Е. Н., Мошников В. А.** От нанотехнологии к наноархитектонике // 79-я Научно-техническая конференция Санкт-Петербургского НТО РЭС им. А. С. Попова, посвященная Дню радио. Сборник докладов. 22–26 апреля 2024 г., СПбГЭТУ «ЛЭТИ». Санкт-Петербург. Секция 9. № 1 (79). С. 350–352.

14. **Su K., Chen W., Huang Y., Yang G., Brooks K. G., Zhang B., Feng Y., Nazeeruddin M. K., Zhang Y.** *In situ* graded passivation via porphyrin derivative with enhanced photovoltage and fill factor in perovskite solar cells // Solar RRL. 2022. Vol. 6. No. 4. P. 2270041.

15. **Feng W., Tan Y., Yang M., Jiang Y., Lei B.-X., Wang L. P., Wu W.-Q.** Small amines bring big benefits to perovskite-based solar cells and light-emitting diodes // Chem. 2022. Vol. 8. No. 2. Pp. 351–383.

16. **Azmi R., Ugur E., Seitkhan A., et al.** Damp heat–stable perovskite solar cells with tailored-dimensionality 2D/3D heterojunctions // Science. 2022. Vol. 376. No. 6588. Pp. 73–77.

17. **Leung T. L., Ahmad I., Syed A. A., Ng A. M. C., Popović J., Chen W.** Stability of 2D and quasi-2D perovskite materials and devices // Communications Materials. 2022. Vol. 3. 06 September. P. 63 (2022).

18. **Liu D., Li Q., Wu K.** Ethylammonium as an alternative cation for efficient perovskite solar cells from first-principles calculations // Royal Society of Chemistry (RSC) Advances. 2019. Vol. 9. No. 13. Pp. 7356–7361.

19. **Fan P., Gu D., Liang G., Luo J., Chen J.-L., Zheng Z., Zhang D.** High-performance perovskite $CH_3NH_3PbI_3$ thin films for solar cells prepared by single-source physical vapour deposition // Scientific Reports. 2016. Vol. 6. 18 July. P. 29910.

20. **Рябко А. А., Овезов М. К., Максимов А. И., Алешин А. М., Мошников В. А.** Конкурирующие механизмы роста при формировании поликристаллической пленки $MAPbI_3$ // Вестник Новгородского государственного университета. 2023. № 3 (132) С. 365–373.

21. **Li Y., Li X., Qianqian C., Dong H., Yao J.-T., Zhou Y., Yang G.-J.** Tuning nucleation sites to enable monolayer perovskite films for highly efficient perovskite solar cells // Coatings. 2018. Vol. 8. No. 11. P. 408.

22. **Kumar J., Srivastava P., Bag M.** Advanced strategies to tailor the nucleation and crystal growth in hybrid halide perovskite thin films // Frontiers in Chemistry. 2022. Vol. 10. 13 April. P. 842924.

23. **Moshnikov V., Muratova E., Aleshin A., Maksimov A., Nenashev G., Vrublevsky I., Lushpa N., Tuchkovsky A., Zhilenkov A., Kichigina O.** Controlled crystallization of hybrid perovskite films from solution using prepared crystal centers // Crystals. 2024. Vol. 14. No. 4. P. 376.

24. **Kim N. K., Kang D. H., Kang H. W.** Unevenness of thin liquid layer by contact angle variation of substrate during coating process // Coatings. 2019. Vol. 9. No. 3. P. 162.

25. **Pylnev M., Barbisan A. M., Wei T.-C.** Effect of wettability of substrate on metal halide perovskite growth // Applied Surface Science. 2021. Vol. 541. 1 March. P. 148559.

REFERENCES

1. **Krishna B. G., Ghosh, D. S., Tiwari S.,** Progress in ambient air-processed perovskite solar cells: Insights into processing techniques and stability assessment, Sol. Energy. 224 (Aug) (2021) 1369–1395.

2. **Lian Z., Yan Q., Lv Q., et al.,** High-performance planar-type photodetector on (100) facet of $MAPbI_3$ single crystal, Sci. Rep. 5 (13 Nov) (2015) 16563.

3. **Kim Y. C., Kim K. H., Son D.-Y., et al.,** Printable organometallic perovskite enables large-area, low-dose X-ray imaging, Nature. 550 (7674) (2017) 87–91.

4. **Zhao X., Xu H., Wang Z., et al.,** Memristors with organic-inorganic halide perovskites, InfoMat. 1 (2) (2019) 183–210.

5. **Zhu X., Lee J., Lu W.,** Iodine vacancy redistribution in organic–inorganic halide perovskite films and resistive switching effects, Adv. Mater. 29 (29) (2017) 1700527.

6. **Bencherif H., Meddour F., Elshorbagy M. H., et al.,** Performance enhancement of $(FAPbI_3)_{1-x}(MAPbBr_3)_x$ perovskite solar cell with an optimized design, Micro Nanostructures. 171 (Nov) (2022) 207403.

7. **Gao B., Meng J.,** $RbCs(MAFA)PbI_3$ perovskite solar cell with 22.81% efficiency using the precise ions cascade regulation, Appl. Surf. Sci. 530 (15 Nov) (2020) 147240.

8. **Fan X.,** Advanced progress in metal halide perovskite solar cells: A review, Mater. Today Sustain. 24 (Dec) (2023) 100603.

9. **Nenashev G. V., Aleshin A. N., Ryabko A. A., et al.,** Effect of barium doping on the behavior of conductivity and impedance of organic-inorganic perovskite films, Solid State Commun. 388 (15 Sept) (2024) 115554.

10. **Khan F., Rezgui B. D., Khan M. T., Al-Sulaiman F. A.,** Perovskite-based tandem solar cells: Device architecture, stability, and economic perspectives, Renewable & Sustainable Energy Reviews. 165 (Sept) (2022) 112553.

11. **Li H., Zhang W.,** Perovskite tandem solar cells: From fundamentals to commercial deployment, Chem. Rev. 120 (18) (2020) 9835–9950.

12. **Khatoon S., Yadav S. K., Chakraborty V., et al.,** Perovskite solar cell's efficiency, stability and scalability: A review, Mater. Sci. Energy Technol. 6 (1) (2023) 437–459.

13. **Kozodayev D. A., Muratova E. N., Moshnikov V. A.,** Ot nanotekhnologii k nanoarkhitektonike [From nanotechnology to architektoniks], The 79-th Scientific and Technical Conference of St. Petersburg's STS REC named after Popov, dedicated to the Day of Radio, April 22–26, 2024; ETU "LETI", Book of reports. St. Petersburg. Section 9. 1 (79) (2024) 350–352.

14. **Su K., Chen W., Huang Y., et al.,** *In situ* graded passivation via porphyrin derivative with enhanced photovoltage and fill factor in perovskite solar cells, Solar RRL. 6 (4) (2022) 2270041.

15. **Feng W., Tan Y., Yang M., et al.,** Small amines bring big benefits to perovskite-based solar cells and light-emitting diodes, Chem. 8 (2) (2022) 351–383.

16. **Azmi R., Ugur E., Seitkhan A., et al.,** Damp heat–stable perovskite solar cells with tailored-dimensionality 2D/3D heterojunctions, Science. 376 (6588) (2022) 73–77.

17. **Leung T. L., Ahmad I., Syed A. A., et al.,** Stability of 2D and quasi-2D perovskite materials and devices, Commun. Mater. 3 (06 Sept) (2022) 63 (2022).

18. **Liu D., Li Q., Wu K.,** Ethylammonium as an alternative cation for efficient perovskite solar cells from first-principles calculations, RSC Adv. 9 (13) (2019) 7356–7361.

19. **Fan P., Gu D., Liang G., et al.,** High-performance perovskite $CH_3NH_3PbI_3$ thin films for solar cells prepared by single-source physical vapour deposition, Sci. Rep. 6 (18 July) (2016) 29910.

20. **Ryabko A. A., Ovezov M. K., Maksimov A. I., et al.,** Competing growth mechanisms during the formation of a $MAPbI_3$ polycrystalline film, Vestnik of Yaroslav the Wise Novgorod State University. (3(132)) (2023) 365–373 (in Russian).

21. **Li Y., Li X., Qianqian C., et al.,** Tuning nucleation sites to enable monolayer perovskite films for highly efficient perovskite solar cells, Coatings. 8 (11) (2018) 408.

22. **Kumar J., Srivastava P., Bag M.,** Advanced strategies to tailor the nucleation and crystal growth in hybrid halide perovskite thin films, Front. Chem. 10 (13 Apr) (2022) 842924.

23. **Moshnikov V., Muratova E., Aleshin A., et al.,** Controlled crystallization of hybrid perovskite films from solution using prepared crystal centers, Crystals. 14 (4) (2024) 376.

24. **Kim N. K., Kang D. H., Kang H. W.,** Unevenness of thin liquid layer by contact angle variation of substrate during coating process, Coatings. 9 (3) (2019) 162.

25. **Pylnev M., Barbisan A. M., Wei T.-C.,** Effect of wettability of substrate on metal halide perovskite growth, Appl. Surf. Sci. 541 (1 March) (2021) 148559.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

РЯБКО Андрей Андреевич – *кандидат технических наук, младший научный сотрудник лаборатории неравновесных процессов в полупроводниках Физико-технического института имени А. Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия.*

194021, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26
a.a.ryabko93@yandex.ru
ORCID: 0000-0001-9626-7612

ОВЕЗОВ Максат Кемалович – *младший научный сотрудник лаборатории неравновесных процессов в полупроводниках Физико-технического института имени А. Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия.*

194021, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26
strontiumx94@gmail.com
ORCID: 0009-0009-6273-1478

МАКСИМОВ Александр Иванович – *кандидат физико-математических наук, доцент кафедры микро- и наноэлектроники Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета «ЛЭТИ» имени В. И. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург, Россия.*

197376, Россия, г. Санкт Петербург, ул. Проф. Попова, 5
aimaximov@mail.ru
ORCID: 0000-0003-0195-8870

ПЕРМЯКОВ Никита Вадимович – *кандидат технических наук, доцент кафедры микро- и наноэлектроники Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета «ЛЭТИ» имени В. И. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург, Россия.*
197376, Россия, г. Санкт Петербург, ул. Проф. Попова, 5
nvpermiakov@etu.ru
ORCID: 0000-0002-6953-9958

ТУЧКОВСКИЙ Александр Константинович – *старший научный сотрудник Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники, г. Минск, Республика Беларусь.*
220013, Республика Беларусь, г. Минск, ул. Петруся Бровки, 6
a.tuchkovskij@bsuir.by

ВРУБЛЕВСКИЙ Игорь Альфонсович – *кандидат технических наук, доцент Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники, г. Минск, Республика Беларусь.*
220013, Республика Беларусь, г. Минск, ул. Петруся Бровки, 6
vrublevsky@bsuir.edu.by
ORCID: 0000-0002-6796-8994

МУРАТОВА Екатерина Николаевна – *кандидат технических наук, доцент кафедры микро- и наноэлектроники Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета «ЛЭТИ» имени В. И. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург, Россия.*
197376, Россия, г. Санкт Петербург, ул. Проф. Попова, 5
sokolovaeknik@yandex.ru
ORCID: 0000-0002-4181-6669

АЛЕШИН Андрей Николаевич – *доктор физико-математических наук, заведующий лабораторией неравновесных процессов в полупроводниках Физико-технического института имени А. Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия*
194021, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26
aleshin.transport@mail.ioffe.ru
ORCID: 0000-0001-5449-4446

МОШНИКОВ Вячеслав Алексеевич – *доктор физико-математических наук, профессор кафедры микро- и наноэлектроники Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета «ЛЭТИ» имени В. И. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург, Россия.*
197376, Россия, г. Санкт Петербург, ул. Проф. Попова, д. 5
vamoshnirov@mail.ru
ORCID: 0000-0001-6500-5492

THE AUTHORS

RYABKO Andrey A.
Ioffe Institute of RAS
26 Polytekhnicheskaya St., St. Petersburg, 194021, Russia
a.a.ryabko93@yandex.ru
ORCID: 0000-0001-9626-7612

OVEZOV Maksat K.
Ioffe Institute of RAS
26 Polytekhnicheskaya St., St. Petersburg, 194021, Russia
strontiumx94@gmail.com
ORCID: 0009-0009-6273-1478

MAXIMOV Alexander I.
St. Petersburg Electrotechnical University "LETI"
5 Professor Popov St., St. Petersburg, 197376, Russia
aimaximov@mail.ru
ORCID: 0000-0003-0195-8870

PERMIAKOV Nikita V.
St. Petersburg Electrotechnical University "LETI"
5 Professor Popov St., St. Petersburg, 197376, Russia
nvpermiakov@etu.ru
ORCID: 0000-0002-6953-9958

TUCHKOVSKIY Alexander K.
Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics
6 Petrus Brovka St., Minsk, 220013, Republic of Belarus
a.tuchkovskij@bsuir.by

VRUBLEVSKIY Igor A.
Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics
6 Petrus Brovka St., Minsk, 220013, Republic of Belarus
vrublevsky@bsuir.edu.by
ORCID: 0000-0002-6796-8994

MURATOVA Ekaterina N.
St. Petersburg Electrotechnical University "LETI"
5 Professor Popov St., St. Petersburg, 197376, Russia
sokolovaeknik@yandex.ru
ORCID: 0000-0002-4181-6669

ALESHIN Andrey N.
Ioffe Institute of RAS
26 Polytekhnicheskaya St., St. Petersburg, 194021, Russia
aleshin.transport@mail.ioffe.ru
ORCID: 0000-0001-5449-4446

MOSHNIKOV Vyacheslav A.
St. Petersburg Electrotechnical University "LETI"
5 Professor Popov St., St. Petersburg, 197376, Russia
vamoshnirov@mail.ru
ORCID: 0000-0001-6500-5492

Статья поступила в редакцию 28.09.2024. Одобрена после рецензирования 04.12.2024. Принята 04.12.2024.
Received 28.09.2024. Approved after reviewing 04.12.2024. Accepted 04.12.2024.

© Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, 2025

Original article
UDC 538.915
DOI: https://doi.org/10.18721/JPM.18208

THE EFFECT OF PLA-BASED COMPOSITE MATERIAL HISTORY ON ITS ELECTRET PROPERTIES

I. A. Zagidullina [1], A. A. Guzhova [1], E. A. Karulina [2] ✉, S. M. Kulemina [2]

[1] Kazan National Research Technological University, the Republic of Tatarstan, Kazan, Russia;

[2] Herzen State Pedagogical University of Russia, St. Petersburg, Russia

✉ karulina@mail.ru

Abstract. This study reveals the effects of manufacturing methods and composition of the films based on polylactic acid (PLA) and fine fillers of different nature (aerosil, white silica and starch) and concentration on the electret properties (EP). The methods were solution casting (I) and compression molding (II). PLA films manufactured via method II exhibited a significantly higher electret effect when subjected to unipolar corona discharge than the films obtained by method I. The difference in the EP was proved to be attributed to the presence of polar liquid molecules (trichloromethane, water) within the samples produced using method I enhancing the electrical conductivity of the samples. The samples showed a tendency for the EP parameters to increase when the dispersed particles of fine fillers were added to the pure PLA. An explanation for this phenomenon has been proposed. The composition of PLA with 4% white silica had the best electret properties.

Keywords: electret, polylactic acid, polymer, dispersed filler, white silica, aerosil, starch

Funding: The research was carried out using a grant from Academy of Sciences of the Republic of Tatarstan provided to young candidates of science (postdocs) for the purpose of presentation of a doctoral thesis, carrying out research work, as well as performing labor functions in scientific and educational organizations of the Republic of Tatarstan within the framework of the State Program "Scientific and Technological Development of the Republic of Tatarstan" (Agreement No. 114/2024-PD).

For citation: Zagidullina I. A., Guzhova A. A., Karulina E. A., Kulemina S. M., The effect of PLA-based composite material history on its electret properties, St. Petersburg State Polytechnical University Journal. Physics and Mathematics. 18 (2) (2025) 82–92. DOI: https://doi.org/10.18721/JPM.18208

This is an open access article under the CC BY-NC 4.0 license (https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/)

Научная статья
УДК 538.915
DOI: https://doi.org/10.18721/JPM.18208

ВЛИЯНИЕ ПРЕДЫСТОРИИ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА НА ИХ ЭЛЕКТРЕТНЫЕ СВОЙСТВА

И. А. З гидуллин [1], А. А. Гужов [1], Е. А. К рулин [2] ✉, С. М. Кулемин [2]

[1] Казанский национальный исследовательский технологический университет,
г. Казань, Республика Татарстан, Россия

[2] Российский государственный педагогический университет им. А. И. Герцена,
Санкт-Петербург, Россия

✉ karulina@mail.ru

© Zagidullina I. A., Guzhova A. A., Karulina E. A., Kulemina S. M., 2025. Published by Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University.

Аннотация. Исследовано влияние метода изготовления и состава пленок из композиций полилактида (ПЛА) с дисперсными наполнителями (белая сажа, аэросил и крахмал в разной концентрации) на их электретные свойства (ЭС). Это методы полива из раствора (I) и прессования (II). Установлено, что пленки ПЛА, полученные методом II, гораздо лучше электретируются в униполярном коронном разряде и сохраняют ЭС, чем изготовленные методом I. Доказано, что разница в ЭС различных образцов обусловлена содержанием в их объеме полярной жидкости (хлороформ, вода), молекулы которой повышают электропроводность объектов. У образцов прослеживалась тенденция повышения параметров ЭС при добавлении дисперсных частиц к чистому ПЛА. Предложено объяснение этого эффекта. Лучшими ЭС обладала композиция ПЛА с 4 %-м содержанием белой сажи.

Ключевые слова: электрет, полилактид, полимер, дисперсный наполнитель, белая сажа, аэросил, крахмал

Финансирование: Работа выполнена за счет гранта Академии наук Республики Татарстан, предоставленного молодым кандидатам наук (постдокторантам) с целью защиты докторской диссертации, выполнения научно-исследовательских работ, а также выполнения трудовых функций в научных и образовательных организациях Республики Татарстан в рамках Государственной программы Республики Татарстан «Научно-технологическое развитие Республики Татарстан» (Соглашение №114/2024-ПД).

Для цитирования: Загидуллина И. А., Гужова А. А., Карулина Е. А., Кулемина С. М. Влияние предыстории композиционных материалов на основе полилактида на их электретные свойства // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2025. Т. 18. № 2. С. 82–92. DOI: https://doi.org/10.18721/JPM.18208

Статья открытого доступа, распространяемая по лицензии CC BY-NC 4.0 (https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/)

Introduction

Polylactic acid (PLA) is an aliphatic polyester derived from renewable sources such as corn starch or sugarcane. It has a number of valuable properties that determine its wide application: biodegradability, non-toxicity, relatively high tensile strength and elasticity modulus, easy processing by injection molding and extrusion, low hydrophilicity, ability to be modified physically and chemically, etc. [1]. It is a sustainable material that tends to reduce negative environmental impact, creating an alternative to traditional synthetic polymers. Due to this property, an application field of PLA is constantly expanding, which entails the growth of its global production volume. Traditional areas of PLA application are packaging (bags, containers, disposable tableware), 3D printing, medicine (surgical threads and pins, medical masks), textile industry (fibers and fabrics), agriculture (covering materials in the form of nonwoven fabrics), filtration and others [2 – 4]. Over the past decade PLA has been considered as a promising dielectric material with piezoelectric and electret properties for the production of elements of wearable electronics, highly sensitive sensors, ultrasonic transducers, sensors, etc. [5 – 7].

Electrets are dielectric materials that possess dipole polarization or quasi-constant electric charge ("quasi-constant" means that the lifetime of an electret is much longer than the time during which it is applied or studied) [8].

Electrets are often made of polymers or polymer composites, the advantages of which are ease of processing and manufacturing, although they have lower temperature stability compared to inorganic (ceramic) electret materials. The scientific world is taking a strong interest in study of the electret properties of PLA and its composites. This is due to the growing requirements for environmental friendliness and protection, as well as the need to produce biocompatible sensors and transducers. PLA is described as a promising dielectric material with electret properties, although data on their quality and stability vary. Research has shown that the charge stability of PLA depends on the form (L- or D-stereoisomer), supramolecular structure (degree of crystallinity), environmental conditions (temperature, humidity, pressure), the presence of impurities and chemical additives in its composition, geometric dimensions of samples, etc. [9 – 15].

© Загидуллина И. А., Гужова А. А., Карулина Е. А., Кулемина С. М., 2025. Издатель: Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого.

At the same time, attention is drawn to the fact that PLA-based electrets are produced by different manufacturers in various forms (films, sheets, fibers, coatings) and using all kinds of methods (pressing, extrusion, melt-blown, 3D printing, solution casting). Various methods of charging (thermal polarization, corona discharge) are also applied. It is clear that it is not worth comparing the values of electret characteristics of polymer samples obtained by different authors, because the prehistory of samples excludes the possibility of adequate comparison of the level of electret charge, their behavior during storage, research and operation.

The goal of the present study was to find the optimal method for preparing the PLA composition and the optimal nature of the filler (and its concentration) in order to obtain an electret with the best properties.

To achieve this goal the task was to compare the values and stability of electret parameters of films made of PLA and its compositions with fine fillers by different manufacturing methods.

Materials and methods

The subjects of research were polylactic acid and different fine fillers: pyrogenic silicon dioxide (aerosil), precipitated silicon dioxide (white silica) and starch. Their chemical structure, grades and properties are presented in Table 1.

Table 1

Characteristics of the materials under study

Material	Grade, standard	Chemical formula	Parameter value	
			ρ, g/cm^3	D, nm
Polylactic acid	Nature Works 40320	$(C_3H_4O_2)_n$	1.24	–
Aerosil	A-175, GOST 14922-77	SiO_2	2.15	5–40
White silica	BS-120, GOST18307-78			19–27
Starch	Corn starch GOST 32159-2013	$(C_6H_{10}O_5)_n$	1.5	$(5–20)\cdot10^3$
Trichloromethane	GOST TU 20015-88	$CHCl_3$	1.483	–

Notations: ρ is the density, D is the particle size.

Footnote: Polylactic acid has the melting temperature T_m = 155 − 170°C, glass transition temperature T_g = 54 − 58 °C.

The polymer and the fillers were mixed in a Brabender Mixer W 50 EHT at 180°C for 300 s at a roller speed of 150 rpm. The fillers were brought in the polymer in the ratio of 2, 4 and 6 wt. %. After that, films were produced by two methods:

Method I. Films 50 μm thick were manufactured by solution casting. For this purpose, PLA compositions were dissolved in the chloroform in the ratio of 1:20 and thoroughly stirred for 60 min; then they were left for 24 hrs until completely dissolved. Then, after another thorough stirring for 10 min, the 5 % (by mass) solution of PLA and its compositions were poured into specially prepared glass molds, dried under a hood for 1 hour, then drying was carried out under ambient conditions for three days, after that the films were removed from the substrates.

Method II. Samples in the form of films 500 μm thick were produced on a Gotech GT-7014-H10C press in accordance with GOST 12019-66. Compression molding parameters were as follows:

the heating temperature .... 200 °C,
the pressure ..... 35 MPa,
the preheating time ..... 20 min,
the pressure holding time ... 5 min,
the cooling time ..... 2 min.

The films were charged with a two-electrode corona discharge film processing unit (Fig. 1). Processing parameters were as follows:

the distance between the sample and the electrode ... 20 mm,
the polarization voltage ..... 30 kV,
the polarization time ..... 30 s.

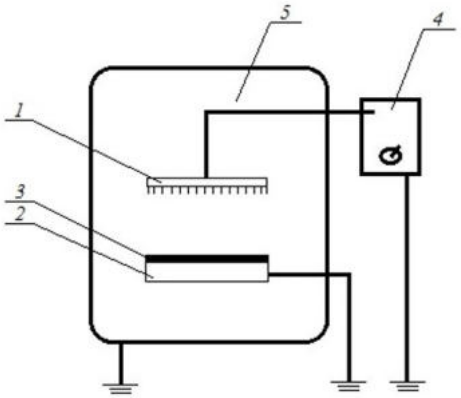


Fig. 1. Two-electrode charging unit with unipolar corona discharge:
a corona electrode (*1*), a grounded electrode (*2*), a sample (*3*), a power supply of the corona electrode (*4*), a heating chamber (*5*)

The electret properties of the samples, such as the surface potential V_s, the electric field strength E and the effective surface charge density σ_{eff} were measured with the IPEP-1 fieldmeter.

The FTIR spectrometer Agilent Cary 600 Series was used to record the infrared (IR) spectra of the samples.

Results and discussion

At the first stage of the study, PLA films were made from solution (casting) and melt (compression molding) of the polymer followed by the charging of the films in negative corona discharge to produce electrets. The results were quite unexpected. The PLA films obtained by solution casting had the following characteristics one hour after being charged:

$$V_s = 0.29 \text{ kV}, E = 9.7 \text{ kV/m}, \sigma_{eff} = 0.11 \text{ } \mu\text{C/m}^2,$$

while the compression-molded PLA films had the following characteristics:

$$V_s = 2.73 \text{ kV}, E = 170.3 \text{ kV/m}, \sigma_{eff} = 1.51 \text{ } \mu\text{C/m}^2,$$

i. e. by 10 times higher.

However, after 20 days of storage, the parameter values of electret properties of samples obtained by solution casting and compression molding became of the same order:

$$V_s = 0.14 \text{ kV}, E = 8.7 \text{ kV/m}, \sigma_{eff} = 0.09 \text{ } \mu\text{C/m}^2;$$

$$V_s = 0.19 \text{ kV}, E = 17.0 \text{ kV/m}, \sigma_{eff} = 0.08 \text{ } \mu\text{C/m}^2,$$

respectively.

However, the electret properties of the molded samples are still slightly higher than those of the samples cast from the solution.

The authors of Ref. [15] explained a great difference in the level of PLA properties by the presence of bound water in the samples: they showed that pre-annealing of PLA films led to a significant increase in the level and stability of their surface potential values.

To explain the observed difference in the properties of our samples obtained by different methods, their IR spectra were recorded, but no significant difference was found.

Notice that a range of 3700 – 3745 cm^{-1} refers to isolated ("free") -OH groups, of 3650 – 3660 cm^{-1} does to isolated pairs of neighboring OH-groups (vinyl-OH-groups) connected by hydrogen bonds, of 3650 – 3660 cm^{-1} does to paired groupings of -OH-groups, with a hydrogen bond between. And so, judging by the absorption band group 3550 – 3750 cm^{-1}, water is present in both samples, but its amount is insignificant.

Migration of water molecules is known to occur into the polymer volume that during storage of PLA [1]. For the samples studied, this is evidenced by IR spectra of molded PLA films recorded immediately after preparation and after 90 days of storage (Fig. 2). It can be seen that the intensity of absorption bands at 3650 – 3660 cm^{-1}, corresponding to the vibration of water molecules, differ practically by a factor of 3, if calculated by the absolute value, and by a factor of 4, if calculated by the baseline. We suppose a significant drop in the values of V_s, E and σ_{eff} of electrets, which are inversely proportional to the values of electrical conductivity, to be related to this. The strong effect of polymer humidity on the value of its volume specific electrical conductivity (it can change by 1 – 3 orders of magnitude) is known [16], and it was shown that in this case water molecules were only a catalyst of electrical conductivity and did not participate directly in charge transfer [17].

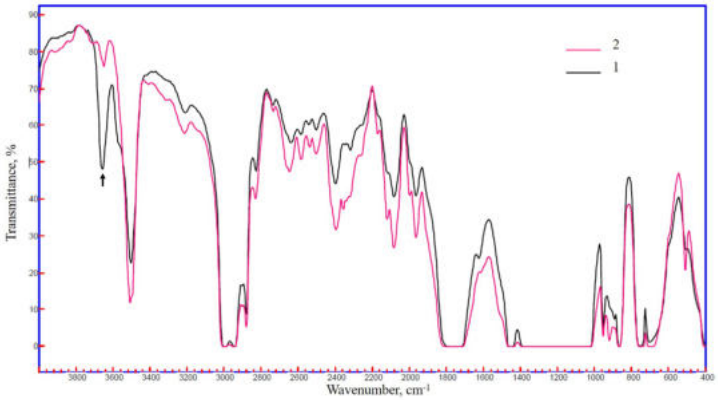


Fig. 2. IR spectra of the PLA film obtained by compression molding, immediately after preparation (*1*) and after 90 days of storage (*2*).
The arrow indicates the position of the H_2O vibration

Probably, a similar process of charge transfer (relaxation of the electret state) is also observed for PLA films obtained by solution casting. However, it is not possible to prove it by IR spectroscopy, since the absorption bands characteristic of chloroform (2800 cm^{-1} refers to valence vibrations of CH, 1220 cm^{-1} does to deformation vibrations of CH, 630 cm^{-1} does to valence vibrations of CCl_3) overlap with the characteristic bands of PLA in this region (Fig. 3).

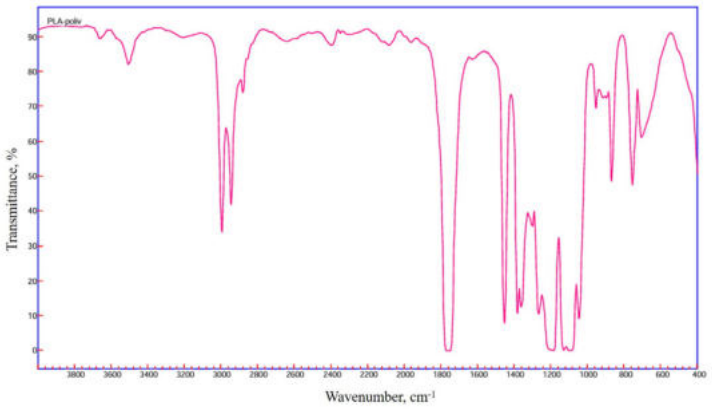


Fig. 3. IR spectrum of a solution-cast PLA film

Taking into account the results of the investigation aimed at increasing the charge stability of PLA by using fine fillers that cause structural defects in the polymer matrix and at the polymer – filler interface, which act as traps for charge carriers [12 – 14], at the second stage of study we created compositions of PLA with a number of dispersed fillers and studied their electret properties (see Fig. 4 and Table 2).

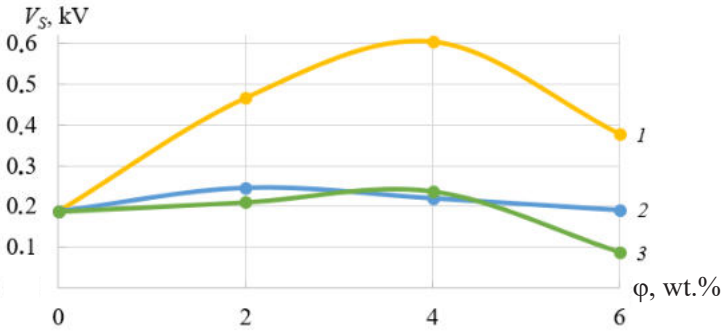


Fig. 4. A plot of surface potential values of PLA compositions with white silica (*1*), aerosil (*2*) and starch (*3*) versus the filler content after 20 days of storage

Table 2

Electret properties of PLA compositions (PLA + filler)

Filler	φ, wt.%	Method	Parameter value					
			Initial			After 20 days		
			V_s, kV	E, kV/m	σ_{eff}, μC/m^2	V_s, kV	E, kV/m	σ_{eff}, μC/m^2
No	0	I	0.29	9.7	0.11	0.14	10.9	0.07
		II	2.73	170.3	1.51	0.19	17.0	0.08
White silica	2	I	0.15	5.9	0.05	0.22	2.3	0.02
		II	2.42	153.7	1.37	0.47	22.4	0.09
	4	I	0.21	9.9	0.09	0.33	1.9	0.01
		II	2.45	153.3	1.36	0.61	28.4	0.12
	6	I	0.15	6.4	0.06	0.32	5.2	0.04
		II	3.86	241.0	2.13	0.38	18.3	0.10
Aerosil	2	I	0.13	5.3	0.05	0.28	2.2	0.01
		II	2.85	165.3	1.45	0.25	14.9	0.13
	4	I	0.08	1.6	0.01	0.30	2.3	0.08
		II	3.30	193.0	1.70	0.22	12.3	0.11
	6	I	0.06	6.2	0.05	0.21	2.5	0.02
		II	3.51	205.3	1.82	0.19	12.3	0.11
Starch	2	I	0.05	4.7	0.04	0.26	0.9	0.02
		II	3.35	197.3	1.73	0.21	10.6	0.10
	4	I	0.02	1.5	0.01	0.28	1.5	0.05
		II	2.51	143.7	1.27	0.24	12.6	0.11
	6	I	0.02	2.7	0.02	0.30	2.4	0.02
		II	2.81	164.3	1.43	0.09	4.8	0.05

Notations: φ is the filler content, V_s is the surface potential, E is the electric field strength, σ_{eff} is the effective surface charge density.

Footnote. Samples were manufactured either by solution casting (Method I) or by pressing (Method II).

If we consider compositions of PLA with fillers obtained by mixing filler with polymer melt, there is a tendency to increase the values of electret properties of PLA when adding fine particles. Composition of PLA with hydrated silicon dioxide has the best properties, and the highest values of V_s, E and σ_{eff} are observed at 4 % content of white silica (BS-120). If pyrogenic silicon dioxide is introduced into polylactide, then the optimal (for the manifestation of electret properties) formulation is a sample of polylactic acid with 2 % aerosil. The doping with starch, as well as aerosil, does not change the values of electret characteristics of the polymer significantly. An increase in the level of electret characteristics of PLA upon addition of dispersed particles is explained by the formation of structural defects acting as traps for charge carriers [12 – 14]. The solid surface of the filler reduces the segmental mobility of polylactic acid macromolecules due to the appearance of physical and hydrogen bonds between macromolecules and fillers. On one hand, this makes it difficult to polarize polylactide during corona discharge treatment. On the other hand, it complicates and even excludes the possibility of polarization relaxation. Especially it concerns dipole groups (for example, oxygen-containing), formed under the action of corona discharge and oriented along the field direction of corona discharge; the dipole appearing in the composition of macromolecule is fixed, the freedom of movement, oscillation of the macromolecule section in the areas adjacent to the surface is limited. That is, in filled polylactide near the surface of dispersed particles there is a layer of macromolecules with limited mobility,

which slows down (excludes) relaxation of dipole polarization in polylactide compositions. The following mechanism is also quite possible: dispersed particles act as macrodipoles, in which a dipole moment is induced when the sample is treated in the electric field of corona discharge. Applied to aerosil or white silica, this mechanism can be described as follows. A silicon atom has an unsaturated valence bond, which is saturated by the addition of a hydroxyl group OH [18]. The loss or gain of a proton leads to formation of a negatively ($[OH]^-$) or positively ($[H_2O]^+$) charged group, respectively. When such a dispersed particle enters an electric field, the charged groups move along the surface of the particle toward the opposite electrode. As a result, macrodipoles are formed in the structure of composites with increased concentration of charged hydroxyl groups on both sides of the filler particle. An increase in the number of charged particles and energy traps of charges in composites compared to the original polymer positively affects the ability of samples to be charged in the corona discharge and increases the stability of their surface potential, effective surface charge density and electric field strength.

It should be noted that annealing of the polymer before polarization is an effective way to preserve high level of electret properties. Fig. 5 compares the temperature curves of surface potential drop of PLA samples annealed and not annealed immediately before polarization. The annealing was carried out at 130° for 30 min.

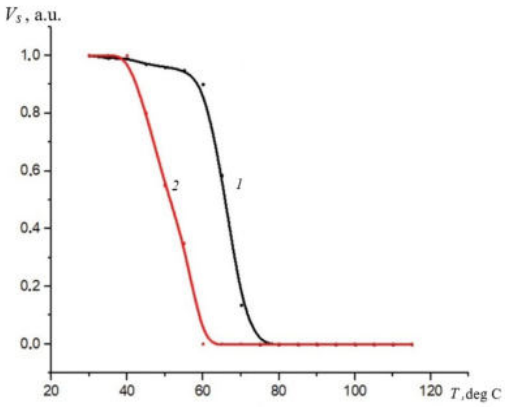


Fig. 5. A plot of surface potential versus temperature for the PLA samples with 4% starch polarized in the field of negative corona discharge. The samples were pre-annealed in a muffle furnace (*1*) or not annealed (*2*)

As can be seen from the presented graphs of the potential-temperature relation (see Fig. 5), the temperature and consequently the time stability of the surface potential increases significantly after pre-annealing.

Compositions of PLA with fillers manufactured via solution casting have a low level of electret characteristics. This result can be explained by poor dispersion of the filler and the presence of agglomerates with sizes exceeding the thickness of the samples. It is known that in production conditions polymer compositions cannot be obtained by simple addition of filler to the polymer solution, as this does not achieve a high degree of dispersion of filler agglomerates. Of course, it is possible to use special ball or bead mills, in which the filler agglomerates are grinded between hard surfaces (e.g., between the surface of metal balls), or ultrasonic dispersants. But the main limitation is due to the fact that polymer solutions have low concentration and solvents are very expensive. As a rule, compositions of polymers with dispersed fillers are obtained by this method only when the solvent is a component thereof (paints, enamels, etc.).

At the same time, mixing of filler with polymer melt is the most common in the polymer composites industry. High quality of filler dispersion in the absence of any additional auxiliary additives levels out the disadvantages in the form of high energy consumption and expensive high-tech equipment.

Summary

Thus, polylactide films obtained by compression molding are an order of magnitude better charged in unipolar corona discharge than films obtained by the solution casting. After 20 days of storage, the values of electret characteristics of samples obtained by different methods become of the same order, but the electret properties of molded samples are still slightly higher than those of samples cast from solution.

The difference in the electret properties of different PLA samples is due to the presence of polar liquid molecules (chloroform, water) in its volume, the presence of which increases the values of electrical conductivity of the samples.

The compositions of PLA with fillers obtained by the method of mixing the filler with the polymer melt show a tendency to increase the values of electret parameters of PLA when dispersed

particles are added. The improvement in electret characteristics of PLA when bringing in the fine particles is explained by formation of structural defects acting as traps for charge carriers, decrease of segmental mobility of PLA macromolecules at the surface of filler particles and appearance of macrodipoles with increased concentration of charged hydroxyl groups, the role of which is played by dispersed filler particles.

The PLA-filler compositions obtained by solution casting generally exhibit low electret characteristics.

The PLA composition with 4 % content of hydrated silicon dioxide (white silica) exhibits the best electret properties. In order to create the preservation of high level of values of electret properties of polylactide, it is recommended to anneal the polymer before charging and to prevent the contact of the produced electrets from the action of air moisture during operation.

REFERENCES

1. **Auras R. A., Lim L.-T., Selke S. E. M., Tsuji H. (Eds.),** Poly (lactic acid): synthesis, structures, properties, processing, applications, and end of life (Wiley Series on Polymer Engineering and Technology), John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, USA, 2022.

2. **Zhang J., Chen G., Bhat G. S., et al.,** Electret characteristics of melt-blown polylactic acid fabrics for air filtration application, J. Appl. Polym. Sci. 137 (4) (2020) 48309.

3. **Yu B., Han J., Sun H., et al.,** The preparation and property of poly (lactic acid)/tourmaline blends and melt-blown nonwoven, Polym. Compos. 36 (2) (2015) 264–271.

4. **Swetha T. A., Bora A., Mohanrasu K., et al.,** A comprehensive review on polylactic acid (PLA) – Synthesis, processing and application in food packaging, Int. J. Biolog. Macromol. 234 (15 April) (2023) 123715.

5. **Gong S., Zhang B., Zhang J., et al.,** Biocompatible poly(lactic acid)-based hybrid piezoelectric and electret nanogenerator for electronic skin applications, Adv. Funct. Mater. 30 (14) (2020) 1908724.

6. **Dali O. B., Zhukov S., Chadda R., et al.,** Eco-friendly high-sensitive piezoelectrets for force myography, IEEE Sens. J. 23 (3) (2022) 1943–1951.

7. **Qin Y., Ma X., Ruan Z., et al.,** Improvement of thermal stability of charges in polylactic acid electret films for biodegradable electromechanical sensors, ACS Appl. Mater. Interfaces. 16 (45) (2024) 62680–62692.

8. **Sessler G. M.,** Electrets. 3rd ed., Laplacian Press, Morgan Hill, California, USA, 1999.

9. **Viraneva A., Yovcheva T., Mekishev G.,** Pressure effect on the polymer electret films, IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul. 20 (5) (2013) 1882–1886.

10. **Guzhova A. A., Galikhanov M. F., Kuznetsova N. V., et al.,** Effect of polylactic acid crystallinity on its electret properties, AIP Conf. Proc. 1767 (1) (2016) 020009.

11. **Cai C., Tang G., Song G., et al.,** Preparation and properties of nano-SiO_2 electret/PLA composite melt-blown nonwovens, Acta Mater. Compos. Sin. 34 (3) (2017) 486–493.

12. **Platko A., Sotova Yi., Gorokhovatskiy Ya., et al.,** Electret effect in biodecomposed polylactide films filled with nanoscale magnesia, St. Petersburg State Polytechnical University Journal: Physics and Mathematics. 11(1) (2018) 19 –24.

13. **Galikhanov M., Guzhova A., Zagidullina I.,** Improvement of electret properties of polylactide by loading mineral fillers, IEEE Dielectr. Electr. Insul. 29 (3) (2022) 784–787.

14. **Ma X., Zhukov S., von Seggern H., et al.,** Biodegradable and bioabsorbable polylactic acid ferroelectrets with prominent piezoelectric activity, Adv. Electron. Mater. 9 (3) (2023) 2201070.

15. **Flachs D., Zhukov S., Zech I., et al.,** Enzymatic self-degradable PLA-based electrets, J. Polym. Environm. 32 (8) (2024) 3922–3932.

16. **Sazhin B. I., Lobanov A. M., Romanovskaya O. S., et al.,** Elektricheskiye svoystva polimerov [Electrical properties of polymers] 3d ed., Khimiya Publishing, Leningrad, 1986 (in Russian).

17. **Akhmedov F. I.,** Electrophysical properties of composites on the base of nonpolar polypropylene and polar polyvinylidene fluoride filled with alumina, Physics and Chemistry of Materials Treatment. (5) (2016) 71–76 (in Russian).

18. **Sheka E. F., Markichev I. V., Natkaniec I., Khavryuchenko V. D.,** Technological polymorphism of dispersed amorphous silicas: neutron inelastic scattering on vibrations and computer modeling, Phys. Part. Nuclei. 27 (2) (1996) 204–233.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Auras R. A., Lim L.-T., Selke S. E. M., Tsuji H.** (Eds.) Poly (lactic acid): synthesis, structures, properties, processing, applications, and end of life (Wiley Series on Polymer Engineering and Technology). Hoboken, New Jersey, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2022. 688 p.

2. **Zhang J., Chen G., Bhat G. S., Azari H., Pen H.** Electret characteristics of melt-blown polylactic acid fabrics for air filtration application // Journal of Applied Polymer Science. 2020. Vol. 137. No. 4. P. 48309.

3. **Yu B., Han J., Sun H., Zhu F., Zhang Q., Kong J.** The preparation and property of poly (lactic acid)/tourmaline blends and melt-blown nonwoven // Polymer Composites. 2015. Vol. 36. No. 2. Pp. 264–271.

4. **Swetha T. A., Bora A., Mohanrasu K., Balaji P., Raja R., Ponnuchamy K., Muthusamy G., Arun A.** A comprehensive review on polylactic acid (PLA) – Synthesis, processing and application in food packaging // International Journal of Biological Macromolecules. 2023. Vol. 234. 15 April. P. 123715.

5. **Gong S., Zhang B., Zhang J., Wang Z., Ren K.** Biocompatible poly(lactic acid)-based hybrid piezoelectric and electret nanogenerator for electronic skin applications // Advanced Functional Materials. 2020. Vol. 30. No. 14. P. 1908724.

6. **Dali O. B., Zhukov S., Chadda R., Kasanski A., von Seggern H., Zhang X., Sessler G. M., Kupnik M.** Eco-friendly high-sensitive piezoelectrets for force myography // IEEE Sensors Journal. 2022. Vol. 23. No. 3. Pp. 1943–1951.

7. **Qin Y., Ma X., Ruan Z., Xiang X., Shi Z., Zhou L., Hu Q., Zhang X.** Improvement of thermal stability of charges in polylactic acid electret films for biodegradable electromechanical sensors // ACS Applied Materials & Interfaces. 2024. Vol. 16. No. 45. Pp. 62680–62692.

8. Электреты. Под ред. Сесслера Г. Пер. с англ. Серия: Проблемы прикладной физики. М.: Мир, 1983. 488 с.

9. **Viraneva A., Yovcheva T., Mekishev G.** Pressure effect on the polymer electret films // IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation. 2013. Vol. 20. No. 5. Pp. 1882–1886.

10. **Guzhova A. A., Galikhanov M. F., Kuznetsova N. V., Petrov V. A., Khairullin R. Z.** Effect of polylactic acid crystallinity on its electret properties // AIP Conference Proceedings. 2016. Vol. 1767. No. 1. P. 020009.

11. **Cai C., Tang G., Song G., Zhao L., Chen L.** Preparation and properties of nano-SiO_2 electret/PLA composite melt-blown nonwovens // Acta Materiae Compositae Sinica. 2017. Vol. 34. No. 3. Pp. 486–493.

12. **Платко А. П., Сотова Ю. И., Гороховатский Ю. А., Карулина Е. А., Галиханов М. Ф.** Электретный эффект в биоразлагаемых полимерных пленках полилактида с наноразмерным оксидом магния в качестве наполнителя // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2018. Т. 11. № 1. С. 26–33.

13. **Galikhanov M., Guzhova A., Zagidullina I.** Improvement of electret properties of polylactide by loading mineral fillers // IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation. 2022. Vol. 29. No. 3. Pp. 784–787.

14. **Ma X., Zhukov S., von Seggern H., Sessler G. M., Ben Dali O. B., Kupnik M., Dai Y., He P., Zhang X.** Biodegradable and bioabsorbable polylactic acid ferroelectrets with prominent piezoelectric activity // Advanced Electronic Materials. 2023. Vol. 9. No. 3. P. 2201070.

15. **Flachs D., Zhukov S., Zech I., Schreck T., Belle S., von Seggern H., Kupnik M., Altmann A. A., Thielemann C.** Enzymatic self-degradable PLA-based electrets // Journal of Polymers and the Environment. 2024. Vol. 32. No. 8. Pp. 3922–3932.

16. **Сажин Б. И., Лобанов А. М., Романовская О. С., Эйдельнант М. П., Койков С. Н., Шуваев В. П., Борисова М. Э.** Электрические свойства полимеров. 3-е изд. Ленинград: Химия. Ленингр. отделение, 1986. 224 с.

17. **Ахмедов Ф. И.** Электрофизические свойства композитов на основе неполярного полипропилена и полярного поливинилиденфторида, наполненных оксидом алюминия // Физика и химия обработки материалов. 2016. № 5. С. 71 –76.

18. **Шека Е. Ф., Маркичев И. В., Натканец И., Хаврюченко В. Д.** Технологический полиморфизм дисперсных аморфных кремнеземов: неупругое рассеяние нейтронов на колеблющихся атомах и компьютерное моделирование // Физика элементарных частиц и атомного ядра. 1996. Т. 27. № 2. С. 423–560.

THE AUTHORS

ZAGIDULLINA Inna A.
Kazan National Research Technological University
68 Karl Marx St., Kazan, the Republic of Tatarstan, 420015, Russia
zagidullina_inna@mail.ru
ORCID: 0000-0002-5736-6957

GUZHOVA Alina A.
Kazan National Research Technological University
68 Karl Marx St., Kazan, the Republic of Tatarstan, 420015, Russia
alina_guzhova@mail.ru
ORCID: 0000-0003-4354-8984

KARULINA Elena A.
Herzen State Pedagogical University of Russia
48 Moyka Emb., St. Petersburg, 191186, Russia
karulina@mail.ru
ORCID: 0000-0001-9604-4769

KULEMINA Sofya M.
Herzen State Pedagogical University of Russia
48 Moyka Emb., St. Petersburg, 191186, Russia,
sonia.kulemina@yandex.ru
ORCID: 0009-0002-3569-4981

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

ЗАГИДУЛЛИНА Инна Александровна – *кандидат технических наук, доцент кафедры технологии переработки полимеров и композиционных материалов ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», г. Казань, Республика Татарстан, Россия.*
420015, Россия, Республика Татарстан, г. Казань, ул. К. Маркса, 68
zagidullina_inna@mail.ru
ORCID: 0000-0002-5736-6957

ГУЖОВА Алина Альбертовна – *кандидат технических наук, доцент кафедры иностранных языков для профессиональной коммуникации ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», г. Казань, Республика Татарстан, Россия.*
420015, Россия, Республика Татарстан, г. Казань, ул. К. Маркса, 68
alina_guzhova@mail.ru
ORCID: 0000-0003-4354-8984

КАРУЛИНА Елена Анатольевна – *кандидат физико-математических наук, доцент кафедры общей и экспериментальной физики Российского государственного педагогического университета имени А. И. Герцена, Санкт-Петербург, Россия.*
191186, Россия, г. Санкт-Петербург, наб. р. Мойки, 48
karulina@mail.ru
ORCID: 0000-0001-9604-4769

КУЛЕМИНА Софья Михайловна – *аспирантка кафедры общей и экспериментальной физики Российского государственного педагогического университета имени А. И. Герцена, Санкт-Петербург, Россия*.

191186, Россия, г. Санкт-Петербург, наб. р. Мойки, 48

sonia.kulemina@yandex.ru

ORCID: 0009-0002-3569-4981

Received 05.01.2025. Approved after reviewing 28.01.2025. Accepted 28.01.2025.

Статья поступила в редакцию 05.01.2025. Одобрена после рецензирования 28.01.2025. Принята 28.01.2025.

© Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, 2025

Научная статья
УДК 621.315.61: 51-74
DOI: https://doi.org/10.18721/JPM.18209

ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ДОЛГОВЕЧНОСТЬ ПОЛИМЕРОВ С ТОЧКИ ЗРЕНИЯ ТЕОРИИ КАТАСТРОФ

В. В. Киселевич ✉

Гомельский государственный технический университет имени П. О. Сухого,
г. Гомель, Беларусь

✉ valentinkis@list.ru

Аннотация. В рамках математической теории катастроф получено уравнение зависимости электрической долговечности полимерных диэлектриков от величины напряженности приложенного электрического поля. Выполнена количественная оценка параметров данного уравнения для бумажной, эпоксидной и полиэтилентерефталатной электроизоляции. Установлено хорошее согласие между опубликованными экспериментальными данными и полевыми зависимостями электрической долговечности полимеров, построенными по предложенному уравнению. Проанализированы геометрические образы функции катастрофы складки, отражающие характер изменения безразмерного параметра скорости накопления повреждений в пленке полиэтилентерефталата при варьировании напряженности электрического поля.

Ключевые слова: полимерный диэлектрик, электрическая долговечность, электрический пробой, напряженность электрического поля, теория катастроф, катастрофа складки

Для цитирования: Киселевич В. В. Электрическая долговечность полимеров с точки зрения теории катастроф // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2025. Т. 18. № 2. С. 93–108. DOI: https://doi.org/10.18721/JPM.18209

Статья открытого доступа, распространяемая по лицензии CC BY-NC 4.0 (https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/)

Original article
DOI: https://doi.org/10.18721/JPM.18209

AN ELECTRICAL LIFETIME OF POLYMERS IN TERMS OF THE CATASTROPHE THEORY

V. V. Kiselevich ✉

Gomel State Technical University named after P. O. Sukhoi, Gomel, Belarus

✉ valentinkis@list.ru

Abstract. The present study analyzes the known expressions establishing exponential and power relationships between the lifetime of polymer dielectrics and the strength of the electric field acting on them. The work notes the necessity of mathematical substantiation of the known power expression for the field dependence of electrical lifetime. We obtained the equation of dependence of the electrical lifetime of polymeric dielectrics on the value of the applied electric field strength within the framework of the mathematical catastrophe theory. The study has the performance of quantitative estimation of the parameters of this equation for paper, epoxy and polyethylene terephthalate electrical insulation. We established a good agreement between the literature experimental data and the field dependences of the electrical lifetime of polymers plotted by the proposed equation. The study analyses geometric images of the fold catastrophe function reflecting the nature of the change in the dimensionless parameter of the rate of damage accumulation in a polyethylene terephthalate film under varying electric field strength. The paper shows the prospect of using the mathematical apparatus of catastrophe theory to describe experimental regularities of changes in the electrical strength properties of polymer dielectrics in strong electric fields.

© Киселевич В. В., 2025. Издатель: Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого.

Keywords: polymer dielectric, electrical lifetime, electrical breakdown, electric field strength, catastrophe theory, fold catastrophe

For citation: Kiselevich V. V., An electrical lifetime of polymers in terms of the catastrophe theory, St. Petersburg State Polytechnical University Journal. Physics and Mathematics. 18 (2) (2025) 93–108. DOI: https://doi.org/10.18721/JPM.18209

This is an open access article under the CC BY-NC 4.0 license (https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/)

Введение

Процесс эксплуатации высоковольтных электротехнических установок предполагает нахождение их изоляции под действием сильного электрического поля. Разрушающее действие поля со временем приводит к пробою изоляции, наступление которого является одной из главных причин преждевременного отказа большинства высоковольтных электроустановок [1 – 3]. Поэтому изучение закономерностей пробоя диэлектриков и способов его предупреждения является крайне актуальной задачей [4, 5], особенно в свете современных тенденций повышения требований к надежности установок высокого напряжения [6, 7].

В настоящее время установлено, что электрическое разрушение полимерных материалов имеет кинетическую природу и представляет собой процесс постепенного накопления повреждений макромолекул, по завершении которого происходит полная потеря изоляционных свойств материала, т. е. наступает электрический пробой [4, 8]. Основным параметром, характеризующим электропрочностные свойства полимерных диэлектриков, служит электрическая долговечность – период времени от начала приложения напряжения к диэлектрику до момента его пробоя [9, 10]. В научных публикациях, посвященных изучению поведения диэлектриков в сильных электрических полях, большое внимание уделяется установлению закономерностей изменения электрической долговечности при варьировании толщины образцов [10, 11], температуры окружающей среды [12 – 14] и напряженности прикладываемого поля [3, 15, 16].

Описание полевых зависимостей электрической долговечности, как правило, проводят с использованием экспоненциального [2, 9, 10, 16] и обратного степенного [1 – 3, 17] законов. Применение экспоненциального закона для моделирования полевой зависимости электрической долговечности полимеров непосредственно связано с физическим процессом накопления в них повреждений под действием электрического поля (термофлуктуационным распадом молекулярных ионов), поскольку скорость данного процесса экспоненциально зависит от напряженности этого поля [8, 18]. Помимо наличия строгого теоретического обоснования, использование экспоненциальных выражений обеспечивает высокую точность получаемых значений электрической долговечности [4, 10, 16].

Степенные зависимости приобрели широкое распространение для оценки долговечности полимерных материалов, выполняемой в рамках технических испытаний [16]. Однако, несмотря на математическую простоту степенных выражений, их применение для моделирования полевых зависимостей электрической долговечности полимеров не имеет физического обоснования. Также известны работы [19, 20], где экспериментальные полевые зависимости долговечности были описаны соотношениями, представляющими собой суперпозицию экспоненциального и степенного законов. Увеличение числа значимых параметров в таких составных соотношениях, с одной стороны, способствует повышению точности определения электрической долговечности, а с другой – наоборот, приводит к усложнению формы [21 – 23] и, как следствие, к снижению практической ценности этих соотношений.

Одним из возможных путей решения данной проблемы может быть применение теории катастроф [24], феноменологическая природа которой позволяет получать достаточно простые математические выражения, отражающие особенности поведения физических и технических систем различной сложности при варьировании управляющих параметров, характеризующих эти системы. Важным аргументом в пользу привлечения методов теории катастроф для исследования электропрочностных свойств полимеров служит

© Kiselevich V. V., 2025. Published by Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University.

внезапность наступления пробоя полимерных диэлектриков и его катастрофический характер [25]. Вместе с тем работы, где изучение процессов разрушения полимерных материалов проводилось с использованием математического аппарата теории катастроф, весьма малочисленны [26 – 29], а публикации, в которых бы эта теория применялась для описания полевой зависимости электрической долговечности полимеров, и вовсе нам неизвестны. Полагаем, что восполнение данного пробела имеет большое научное и практическое значение.

Цель настоящего исследования – уточнить характер влияния напряженности электрического поля на величину долговечности полимерных диэлектриков.

Для достижения поставленной цели возникла идея использовать теорию катастроф. При этом встала первоочередная задача – вывести с этих позиций уравнение, описывающее зависимость электрической долговечности полимерных диэлектриков от величины напряженности приложенного электрического поля, и определить параметры этого уравнения для широко используемых диэлектриков: бумажной, эпоксидной и полиэтилентерефталатной (ПЭТФ) изоляции.

Постановка задачи

Ключевым проявлением кинетического характера электрического разрушения полимеров выступает тот факт, что их долговечность t_{br} существенно зависит от напряженности E приложенного электрического поля [8, 10]. В связи с этим большое число исследований, посвященных изучению электропрочностных свойств полимерных диэлектриков, направлено на получение полевой зависимости $t_{br} = f(E)$ электрической долговечности.

На практике для установления взаимосвязи $t_{br} = f(E)$ проводят серию опытов по измерению долговечности t_{br} при различных фиксированных значениях напряженности $E = U/d$, где U – постоянное либо переменное напряжение, прикладываемое к образцу диэлектрика толщиной d. При этом для испытаний, выполняемых в переменном электрическом поле, в качестве величины U обычно принимают амплитудное либо среднеквадратичное значение переменного напряжения [3, 4].

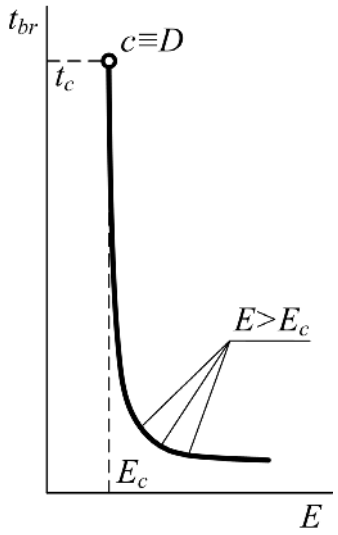


Рис. 1. Характерный вид полевой зависимости электрической долговечности полимерных диэлектриков t_{br};
E_c – значение E, при котором t_{br} существенно превышает период эксперимента; t_c – значение t_{br} при $E = E_c$; тождество $c \equiv D$ выражает соответствие между физической критической точкой c и вырожденной математической точкой D
(см. пояснения в тексте)

Долговечность полимеров, помещенных в переменное электрическое поле, приблизительно на два порядка меньше величины t_{br} для постоянного поля [4]. Между тем экспериментальные полевые зависимости долговечности, измеренные в постоянном и переменном электрических полях, демонстрируют практически идентичное поведение [2 – 4, 9, 10], что позволяет исследовать общие закономерности их изменения с единых позиций. Типичная зависимость $t_{br} = f(E)$, характер поведения которой согласуется с известными опытными данными, представлена на рис. 1.

Видно, что при нахождении диэлектрика в поле напряженностью $E > E_c$ имеет место обратно пропорциональная зависимость между t_{br} и E. Через E_c на рис. 1 обозначена напряженность поля, при которой время t_{br} ожидания пробоя (долговечность диэлектрика) заметно превышает период проведения эксперимента. Опыты по определению долговечности обычно проводятся при значениях напряженности поля, обеспечивающих регистрацию пробоя диэлектрика во временном интервале от 1 до 10^6 с [30]. С учетом этого обстоятельства значение E_c может находиться в диапазоне от

нескольких единиц до нескольких десятков МВ/м, в зависимости от типа и состояния образца полимерного диэлектрика, а также условий его испытаний [1 – 3]. В первом приближении в качестве E_c можно использовать величину допустимой рабочей напряженности электрического поля [3, 31], отвечающей заданному ресурсу диэлектрического материала.

При малых значениях напряженности прикладываемого поля, когда $E \approx E_c$ (см. рис. 1), прослеживается заметное усиление полевой зависимости $t_{br} = f(E)$, вследствие чего долговечность $t_{br} = t_c$ становится довольно большой и теоретически стремится к бесконечности. Такое поведение функции $t_{br} = f(E)$ связано с тем, что при $E \approx E_c$ скорость процесса накопления повреждений настолько мала, что незначительное разрушающее действие электрического поля вообще не вызывает пробоя полимерного диэлектрика и он сохраняет свои изоляционные свойства в течение длительного времени.

Моделирование закономерностей изменения долговечности диэлектрических материалов при варьировании напряженности электрического поля, основанное на учете физического механизма накопления повреждений в диэлектрике, приводит к экспоненциальному виду полевой зависимости $t_{br} = f(E)$. Для полимерных диэлектриков эта зависимость была получена в следующей форме [18, 30]:

$$t_{br} = t_0 \exp\left(\frac{W^+ - el_0qE}{k_\text{B}T}\right), \tag{1}$$

где t_0, с, – предэкспоненциальный множитель, имеющий смысл периода колебаний атомов в твердых телах, $t_0 \approx 10^{-13} – 10^{-12}$ с; W^+, Дж, – энергия диссоциации связей в молекулярных ионах; e, Кл, – заряд электрона; l_0, м, – активационная длина; q – коэффициент электрических перенапряжений, характеризующий степень усиления поля вблизи неоднородностей на электродах; k_B, Дж/К, – постоянная Больцмана; T, К, – температура.

Накопление повреждений, способных привести к пробою диэлектрика, авторы статей [18, 30] связывают с двухступенчатым процессом распада полимерных макромолекул в электрическом поле. На первой ступени имеет место полевая ионизация макромолекул с образованием положительных молекулярных ионов (макроионов), энергия разрыва химических связей которых понижена [8, 18]. На второй ступени происходит термофлуктуационный распад макроионов, сопровождаемый появлением новых макроионов и химически активных свободных макрорадикалов [8, 18]. Постепенное накопление дефектов (повреждений) в процессе распада макромолекул вызывает увеличение концентрации носителей заряда (квазисвободных электронов и дырок), по достижении критического значения N_c которой и происходит пробой [4, 8]. Изменение напряженности электрического поля позволяет контролировать кинетику процесса накопления концентрации N_c, а следовательно, варьировать величину электрической долговечности полимеров [4, 8].

Экспоненциальное уравнение (1), полученное в рамках физической модели [18], демонстрирует высокую точность теоретических значений долговечности t_{br} и высокую степень их корреляции с экспериментальными данными для широкого круга полимерных диэлектриков [9, 10].

Наряду с аналитическими выражениями, подобными уравнению (1), для отражения количественной взаимосвязи между t_{br} и E, наблюдаемой в сильных электрических полях, на практике часто используют эмпирическую зависимость вида [2]:

$$t_{br} = a(E - E_c)^{-b}, \tag{2}$$

где a, b – параметры, зависящие от типа изоляции.

Простая математическая форма степенного выражения (2) послужила главной причиной его широкого применения для оценки значений t_{br} при проведении технических испытаний полимерной изоляции [3, 16], не позволяющих осуществлять точную постановку эксперимента. Вместе с тем известно [2, 3], что использование степенной зависимости (2), во-первых, физически не обосновано, во-вторых, приводит к математической абстракции $t_{br} \to \infty$ при $E = E_c$, хотя в действительности интервал времени от момента подачи напряжения на диэлектрик до наступления его пробоя является конечным.

Исходя из этого, можно заключить, что получение аналитического уравнения полевой зависимости $t_{br} = f(E)$, свободного от указанных недостатков выражения (2), есть актуальная задача. Для ее решения воспользуемся методами теории катастроф [24].

Основные положения теории катастроф

Для исследования физических систем в теории катастроф используют потенциальные функции Ф (функции катастроф), вид которых определяется числом n переменных состояния x и числом k параметров управления A. Переменные x, характеризующие состояние исследуемой системы, зависят от управляющих параметров A. При этом плавному изменению A может отвечать как непрерывное, так и скачкообразное (катастрофическое) изменение x. Именно поэтому скачкообразный отклик системы на плавное изменение ее управляющих параметров называют катастрофой.

При $k > 3$ математическое описание катастроф становится довольно громоздким и затрудняется визуальное представление геометрических характеристик потенциальных функций Ф. Для многих практических приложений достаточно ограничиться рассмотрением функций катастроф с одной переменной состояния и числом управляющих параметров, не превышающим трех. Известное выражение для функции Ф катастрофы с одной переменной состояния x имеет следующий вид [24]:

$$\Phi(x; A_i) = x^{k+2}/(k+2) + \sum_{i=1}^{k} A_i x^i/i, \quad (3)$$

где i – номер управляющего параметра A, $i \in [1, k]$; $k = 1$, 2 и 3 для катастроф типа складки, сборки и ласточкина хвоста соответственно.

Качественные изменения исследуемой системы определяются числом и типом критических точек функции катастрофы. Поэтому основу теории катастроф составляет анализ поведения функции Ф в окрестности критических точек. Для определения положений критических точек и значений функции Ф в этих точках решают уравнения, получаемые путем приравнивания нулю ее производных по переменной состояния x [24]:

$$\partial\Phi/\partial x = 0; \ \partial^2\Phi/\partial x^2 \neq 0; \quad (4)$$

$$\partial\Phi/\partial x = 0; \ \partial^m\Phi/\partial x^m = 0, \quad (5)$$

где m – степень производной, $m \in [2, k+1]$.

Точки, найденные из условий (4), называют невырожденными критическими точками; в физических приложениях математический термин «невырожденная критическая точка» соответствует определению точки равновесия. Решениям уравнений (5) отвечают вырожденные критические точки с кратностью вырождения m, тождественные физическим критическим точкам [24]. Вырожденные критические точки являются более информативными, по сравнению с невырожденными, так как именно в окрестности вырожденных точек существует высокая вероятность скачкообразного изменения состояния исследуемой системы – наступления катастрофы.

Предметом теории катастроф является изучение особенностей изменения состояний равновесия $x(A_i)$ потенциальной функции $\Phi(x; A_i)$, задаваемых уравнением (4), при варьировании управляющих параметров A_i.

Теория катастроф оперирует безразмерными математическими параметрами, т. е. числами, которые могут принимать как положительные, так и отрицательные значения. Поэтому для обеспечения возможности применения этой теории в физических приложениях необходимо поставить в соответствие безразмерным математическим параметрам, входящим в уравнение (3), размерные величины, характеризующие тот или иной физический процесс. Переход от размерных физических величин x' и A'_i к соответствующим им безразмерным математическим параметрам x и A_i осуществляется с использованием нормировочных соотношений [24]:

$$x = x'/x_D - 1; \ A_i = A'_i/A_{D(i)} - 1, \quad (6)$$

где x' – физическая переменная состояния; A'_i – i-й физический управляющий параметр; x_D, $A_{D(i)}$ – критические параметры функции катастрофы, под которыми понимают значения величин x' и A'_i в физической критической точке, отождествляемой с математической точкой D_{k+1}.

Точка D_{k+1} представляет собой вырожденную точку наибольшей кратности $m_{\max} = k + 1$ (для катастроф складки, сборки и ласточкина хвоста кратность $m_{\max}$ соответственно равна 2, 3 и 4).

Наличие в выражениях (6) сдвигающего члена, равного единице, приводит к тому, что по достижении физическими величинами x' и A'_i критических значений x_D и $A_{D(i)}$ математические параметры x и A_i принимают нулевые значения. Благодаря этому вырожденные критические точки D_2, D_3 и D_4, выступающие средоточием математических катастроф складки, сборки и ласточкина хвоста, всегда расположены в начале координат, что существенно упрощает анализ этих катастроф.

Анализ физических систем, процессов либо явлений (далее систем) в русле теории катастроф целесообразно проводить, следуя нижеприведенному алгоритму действий.

Шаг 1. Задать переменную состояния x' и параметры управления A'_i, описывающие рассматриваемую физическую систему.

Шаг 2. Опираясь на известные экспериментальные и теоретические закономерности поведения переменной x', определить общий характер ее изменения при варьировании параметров A'_i.

Шаг 3. Выявить характерные признаки – флаги катастроф [24], по которым можно судить о присутствии катастрофы в рассматриваемой системе.

Шаг 4. Установить событие, отождествляемое с катастрофой, и определить критические параметры x_D и $A_{D(i)}$, по достижении которых отчетливо проявляются наиболее характерные изменения системы.

Шаг 5. Основываясь на взаимосвязи x и A_i, вытекающей из уравнений (3) и (4), и на анализе зависимости x' от A'_i, выполненном на шаге 2, поставить в соответствие безразмерным параметрам x и A_i размерные физические величины x' и A'_i.

Шаг 6. Применяя соотношения (6), привести величины x' и A'_i к безразмерному виду и, отталкиваясь от общего выражения (3), записать уравнение функции Ф, моделирующей исследуемую систему. Исходя из специфики соответствия между x, A_i и x', A'_i, принятого на шаге 5, и соображений алгебраического удобства, в уравнение, полученное для функции катастрофы, можно ввести множители для изменения масштаба и обращения знака математических параметров.

Шаг 7. Определить число и тип критических точек функции катастрофы Ф, а также проанализировать геометрические свойства функции Ф и ее производных.

Шаг 8. Используя пересчетные соотношения (6), представить уравнение $\partial\Phi/\partial x = 0$ в физических обозначениях и привести его к искомой зависимости $x' = f(A'_i)$.

Чтобы изложить материал в форме, сообразной вышеприведенному алгоритму, ниже представим вывод уравнения, описывающего полевую зависимость $t_{br} = f(E)$ электрической долговечности полимерных диэлектриков.

Теоретический анализ поведения диэлектрика в сильном электрическом поле

Вначале зададим физические параметры состояния и управления, определяющие электропрочностные свойства полимерного диэлектрика в условиях постоянной температуры. В роли переменной состояния предварительно примем электрическую долговечность t_{br}, а напряженность E электрического поля, приложенного к диэлектрику, будем считать физическим управляющим параметром.

Далее выявим характерные признаки, указывающие на возможность наступления катастрофы в диэлектрике, подвергнутом воздействию сильного электрического поля.

В качестве первого признака вероятной катастрофы можно принять факт существования критической концентрации N_c зарядов, время накопления которой тождественно электрической долговечности t_{br} полимерного диэлектрика. Результаты исследований, представленные в работах [4, 8], где была установлена данная закономерность, показывают, что величина $N_c \approx 10^{18} - 10^{19}$ см$^{-3}$.

Вторым признаком катастрофы выступает аномальная дисперсия экспериментальных значений электрической долговечности t_{br}, наблюдаемая при действии на диэлектрик малых значений напряженности, сопоставимых со значением E_c. Действительно, как было отмечено выше, при $E \approx E_c$ полевая зависимость $t_{br} = f(E)$ заметно усиливается и, в сущности, вырождается в почти вертикальную прямую (см. рис. 1). Малые вариации

напряженности E вблизи E_c приводят к большим изменениям долговечности t_{br}, вследствие чего на практике имеет место большой разброс значений t_{br}, измеряемых при $E \approx E_c$ [1 – 3].

Событием, эквивалентным наступлению математической катастрофы, будем считать момент накопления критической концентрации повреждений (что равносильно достижению N_c) в полимерном диэлектрике, находящемся в поле напряженностью E_c. Точку c на рис. 1, в окрестности которой происходит вырождение полевой зависимости электрической долговечности, положим в качестве физической критической точки. Затем, следуя приведенному выше алгоритму, поставим в соответствие физической критической точке c вырожденную математическую точку D. Тогда физические параметры t_c и E_c, отнесенные к точке c, станут равносильными критическим параметрам функции катастрофы: $t_c \equiv t_D$ и $E_c \equiv E_D$.

Для описания рассматриваемой системы (системы с одним управляющим параметром) воспользуемся уравнением катастрофы типа складки, вытекающим из общего выражения (3) при $k = 1$ [24]:

$$\Phi(x; A_1) = x^3/3 + A_1 x. \tag{7}$$

Из уравнения (7) следует, что математический управляющий параметр A_1 пропорционален квадрату переменной состояния x: $A_1 \sim -x^2$. Поэтому, с учетом пропорциональности $1/t_{br} \sim E^b$, характерной для физических величин t_{br} и E, в качестве переменной состояния удобно принять напряженность поля E, а не долговечность t_{br}. Величину $v_{br} = 1/t_{br}$, обратную электрической долговечности, при дальнейшем анализе в русле теории катастроф будем считать физическим управляющим параметром. Критическое значение v_{br} в таком случае определится равенством $v_D = 1/t_D$. Согласно определению в статье [9], параметр v_{br} характеризует скорость процесса накопления повреждений, т. е. скорость подготовки полимерного диэлектрика к пробою.

Возможность взаимной замены физических параметров состояния x' и управления A', которая, как в нашем случае (параметры t_{br} и E), может возникнуть при их подстановке в уравнение катастрофы, является еще одной сильной стороной применяемого подхода. Более того, такая замена будет правомерна даже тогда, когда физическую величину, принятую в качестве параметра управления, т. е. независимой переменной, невозможно напрямую варьировать в реальном эксперименте (в рассматриваемом случае это электрическая долговечность t_{br}), так как в математическом отношении безразлично, какая зависимость исследуется на практике: $x' = f(A')$ либо $A' = f(x')$.

Далее, используя нормировочные соотношения (6), приведем размерные физические величины E и v_{br} к безразмерному виду:

$$F_E = E/E_D - 1;\ v = v_{br}/v_D - 1 = t_D/t_{br} - 1, \tag{8}$$

где F_E – безразмерная напряженность электрического поля (математическая переменная состояния); v – безразмерная скорость накопления повреждений (математический параметр управления).

Принимая $x = F_E$ и $A_1 = -a_t v$, из формулы (7) получим выражение для функции катастрофы складки, характеризующей состояние полимерного диэлектрика в сильном электрическом поле:

$$\Phi(F_E; v) = F_E^3/3 - a_t v F_E, \tag{9}$$

где a_t – положительный масштабный множитель, введенный в целях более наглядного представления геометрических характеристик функции Ф. Знак минус при a_t взят с целью удобства проведения дальнейшего анализа функции Ф.

Приравнивая нулю первую и вторую производные функции (9) по переменной F_E, запишем уравнения, определяющие положение критических точек этой функции:

$$\partial\Phi/\partial F_E = F_E^2 - a_t v = 0; \tag{10}$$

$$\partial^2\Phi/\partial F_E^2 = 2F_E = 0. \tag{11}$$

Поскольку $a_t > 0$, при $v < 0$ уравнение (10) не имеет решений, а следовательно, функция катастрофы $\Phi(F_E; v)$ не имеет критических точек. При $v = 0$ уравнение (10) имеет один корень $F_E = 0$, а у функции $\Phi(F_E; v)$ есть одна критическая точка – точка перегиба, расположенная в начале координат. И в силу того, что в случае $v = 0$ одновременно выполняются уравнения (10) и (11), данная критическая точка является дважды вырожденной. При $v > 0$ уравнение (10) имеет два противоположных по знаку корня: $F_E = \pm(a_t v)^{1/2}$, а функция $\Phi(F_E; v)$ обладает двумя невырожденными критическими точками: точкой минимума при $F_E > 0$ и точкой максимума при $F_E < 0$.

Используя выражения пересчета (8), запишем соотношения, устанавливающие соответствие между характерными значениями безразмерных математических параметров (F_E, v) и размерных физических величин (E, t_{br}):

$$\begin{aligned} F_E < 0 \;&\Leftrightarrow\; E < E_D; \quad & F_E = 0 \;&\Leftrightarrow\; E = E_D; \quad & F_E > 0 \;&\Leftrightarrow\; E > E_D; \\ v < 0 \;&\Leftrightarrow\; t_{br} > t_D; \quad & v = 0 \;&\Leftrightarrow\; t_{br} = t_D; \quad & v > 0 \;&\Leftrightarrow\; t_{br} < t_D. \end{aligned} \tag{12}$$

Учет соотношений (12) и анализ результатов уравнений (9) – (11) позволяет сделать следующие заключения.

В случае, когда к диэлектрику приложено электрическое поле напряженностью $E < E_D$, электрического пробоя не происходит, так как скорость накопления повреждений мала ($v < 0$), а время достижения критической концентрации N_c превышает t_D. При увеличении напряженности поля до уровня $E > E_D$ наблюдается заметный рост безразмерного параметра скорости ($v > 0$), вследствие чего электрическое разрушение диэлектрика протекает за время $t_{br} < t_D$. Равенство $E = E_D$, при котором имеет место вырождение полевой зависимости $t_{br} = f(E)$, соответствует условию наступления катастрофы – достижению критической величины N_c и пробою диэлектрика за время $t_{br} = t_D$.

Подставив соотношения (8) в формулу (10), получим итоговое выражение полевой зависимости электрической долговечности полимерного диэлектрика:

$$t_{br} = \frac{t_D}{1 + a_t^{-1}(E/E_D - 1)^2}. \tag{13}$$

Уравнение (13) справедливо при $E \geq E_D$, т. е. когда электрическое разрушение диэлектрика происходит за время, не превосходящее t_D. Сильной стороной уравнения (13) является его структура, которая обеспечивает конечность значения электрической долговечности t_{br} при наведении в диэлектрике поля с напряженностью $E_D = E_c$.

Геометрия катастрофы складки

Профили $\Phi = f(F_E)$ функции катастрофы складки, отвечающие рассмотренным выше случаям изменения безразмерного параметра v, представлены на рис. 2. Номера $l \in [1, 5]$ профилей на рис. 2 соответствуют характерным значениям v_l этого параметра. Поскольку $v_1 < v_2 < 0$, кривые *1* и *2* не имеют критических точек. Кривая *3*, построенная для $v_3 = 0$, имеет в начале координат вырожденную точку перегиба D_2. Поскольку $v_5 > v_4 > 0$, на профилях *4* и *5* функции Ф присутствуют точки минимума и максимума, характеризующие устойчивые и неустойчивые состояния равновесия системы.

По мере роста математического управляющего параметра от v_1 до v_5 происходит постепенная трансформация профиля функции Ф, включающая следующие стадии:

увеличение пологости кривой вблизи нуля,

появление вырожденной точки,

расщепление данной точки на равноудаленные от нее максимум и минимум,

дальнейшие рост амплитуд и расхождение этих экстремумов.

При уменьшении параметра управления от v_5 до v_1 максимум и минимум на профиле функции катастрофы сближаются, сливаются, образуя в начале координат вырожденную критическую точку, и исчезают. Дважды вырожденная точка D_2, в окрестности которой обнаруживается бифуркация (раздвоение) решений, выступает центральным местом проявления катастрофы складки.

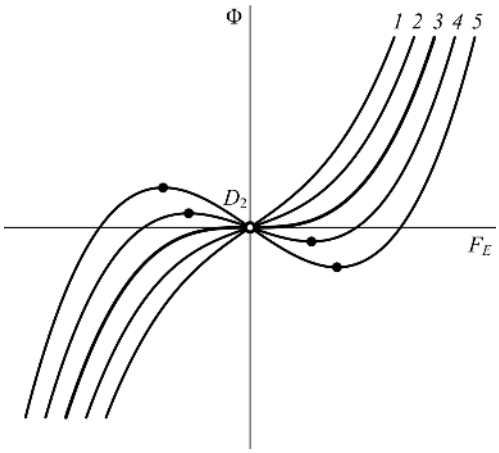


Рис. 2. Профили функции катастрофы складки для различных значений управляющего параметра. Номера профилей соответствуют характерным значениям параметра $v_1 - v_5$. Черными точками отмечены позиции минимумов и максимумов, характеризующие устойчивые и неустойчивые состояния равновесия системы; D_2 – вырожденная точка перегиба

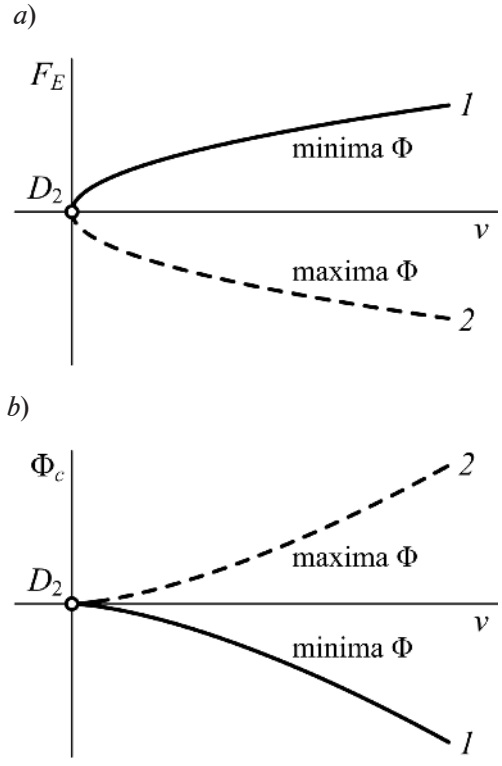


Рис. 3. Геометрия катастрофы складки: функция безразмерного параметра скорости накопления повреждений (*a*) и функция критических значений (*b*). Представлены ветви устойчивого (*1*) и неустойчивого (*2*) равновесий, образованные соответственно минимумами и максимумами функции катастрофы Φ (см. рис. 2)

Геометрическое место критических точек, удовлетворяющих уравнению (10), представляет собой параболу, ветви которой сходятся в точке D_2 (рис. 3, *a*). Множество критических значений $Φ_c$ функции катастрофы, определяемых при подстановке корней (10) в уравнение (9), образует геометрическую фигуру в форме клина с острием в точке D_2 (рис. 3, *b*).

Слева от точки D_2 нет ни одного состояния равновесия, а справа от нее расположены ветви устойчивого (*1*) и неустойчивого (*2*) равновесий, образованные соответственно минимумами и максимумами функции катастрофы Φ.

Из представленных на рис. 2 профилей $Φ = f(F_E)$ следует, что увеличение параметра v вызывает смещение минимума/максимума функции Φ в область бóльших положительных/отрицательных значений переменной состояния F_E и возрастание амплитуд данных экстремумов. Такое поведение Φ приводит к тому, что при повышении v на устойчивых ветвях зависимостей $F_E = f(v)$ и $Φ_c = f(v)$ (см. рис. 3) наблюдается увеличение F_E и уменьшение $Φ_c$, в то время как на неустойчивых ветвях данных зависимостей имеет место снижение F_E и повышение $Φ_c$.

Обсуждение результатов

Для проверки применимости уравнения (13) нами была проведена обработка экспериментальных данных, представленных в работах [1 – 3, 31 – 33] по исследованию полевых зависимостей электрической долговечности изоляционных материалов. Значения параметров a_t, E_D и t_D, полученные в результате этой обработки, сведены в таблицу.

Анализ данных таблицы позволяет заключить, что для бакелитовой, бумагомасляной и ПЭТФ изоляции характерны намного меньшие значения t_D, чем для эпоксидных диэлектриков. Это связано с тем, что исследование зависимости $t_{br} = f(E)$ для эпоксидных образцов выполнялось при более низких (по отношению к E_D) значениях напряженности поля, в силу чего в этих диэлектриках происходило замедление процессов накопления дефектов и, как следствие, увеличение электрической долговечности. Например, для компаунда ЭЗК-1 напряженность поля, при которой испытуемые образцы пробивались за время, не превышающее максимальное время испытаний (30 тыс. ч), составляла всего 2,5 МВ/м

Таблица

Значения параметров уравнения полевой зависимости долговечности для ряда электроизоляционных материалов

Электроизоляционный материал	Значение параметра уравнения (13)		
	a_t, 10^{-4}	E_D, МВ/м	t_D, 10^7 с
Бакелизированная бумага	2,3270	13,05	0,1094
Конденсаторная бумага, пропитанная маслом	14,570	18,58	0,3507
Конденсаторная пленка ПЭТФ	22,180	24,16	0,0199
Эпоксидная смола	1,7910	4,59	1,0260
Эпоксидный компаунд ЭЗК-1	0,9673	2,32	29,230

[33]. Поэтому и оценочное значение электрической долговечности при напряженности $E = E_D = 2{,}32$ МВ/м получилось достаточно большим: $t_D = 29{,}23 \cdot 10^7$ с $\approx 9{,}27$ лет.

В качестве примера на рис. 4 проиллюстрированы графические зависимости $\Phi = f(F_E)$ и $F_E = f(A_{br})$ для ПЭТФ-изоляции, построенные по экспериментальным данным, взятым из работы [32][1]. На рис. 4 имеется обозначение A_{br}; это масштабированный управляющий параметр, равный произведению безразмерной скорости накопления повреждений v и масштабного множителя a_t, введенного ранее в уравнение (9): $A_{br} = a_t v$. Выполненные построения подтверждают высокую степень корреляции литературных экспериментальных данных и аппроксимирующей кривой для масштабированного параметра скорости накопления повреждений A_{br}. Пунктирная линия, описывающая снижение параметра A_{br} при повышении безразмерной напряженности F_E, отвечает множеству неустойчивых состояний функции Φ, не имеющему места в действительности. Это обстоятельство связано

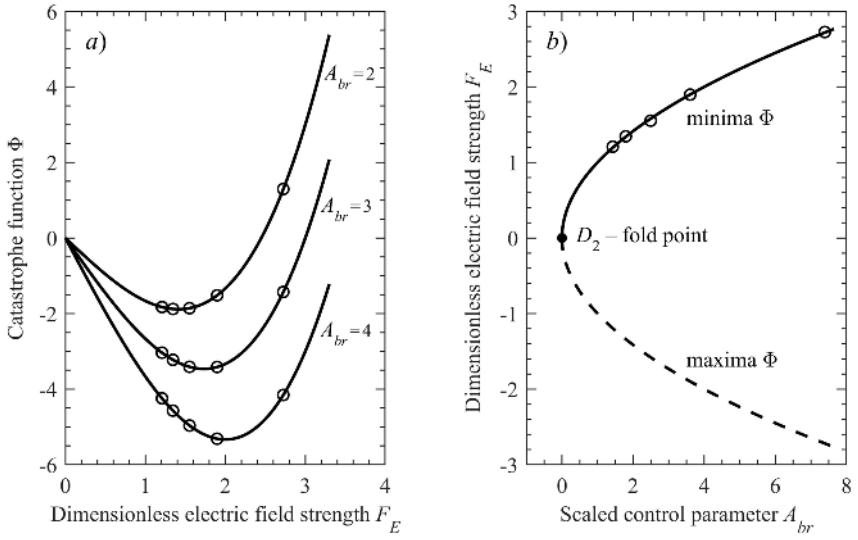


Рис. 4. Графики полевых зависимостей функции катастрофы складки Φ (*a*) и масштабированного параметра скорости накопления повреждений A_{br} (*b*) для ПЭТФ-изоляции (экспериментальные данные (они показаны символами) взяты из работы [32]); аппроксимирующие кривые (сплошные линии) отвечают физически реализуемым состояниям, а множество неустойчивых состояний функции Φ (пунктиры) не имеет места в действительности

1 См. также: Емельянов О. А. Работоспособность металлопленочных конденсаторов в форсированных электротепловых режимах: дис. ... канд. техн. наук. СПб., 2004. 246 л.

с тем, что увеличение напряженности поля, прикладываемого к диэлектрику при проведении эксперимента, приводит к уменьшению электрической долговечности t_{br}, равнозначному повышению A_{br}.

На графике рис. 4, *а* отчетливо прослеживаются рассмотренные выше закономерности поведения функции катастрофы, а именно: при возрастании масштабированного параметра A_{br} минимум функции Ф становится более глубоким и смещается в сторону бóльших значений F_E. Уменьшение A_{br} при понижении F_E (см. рис. 4, *b*) согласуется с наблюдаемым на практике ростом электрической долговечности t_{br} при уменьшении напряженности E. В точке D_2 безразмерный параметр A_{br} становится равным нулю, что связано с достижением величиной t_{br} критического значения t_D. При условии $A_{br} < 0$, равносильном неравенству $t_{br} > t_D$, процессы электрического разрушения, индуцированные действием поля небольшой напряженности, замедлены, вследствие чего пробоя диэлектрика не происходит, даже когда период проведения эксперимента заметно превышает критическую величину t_D.

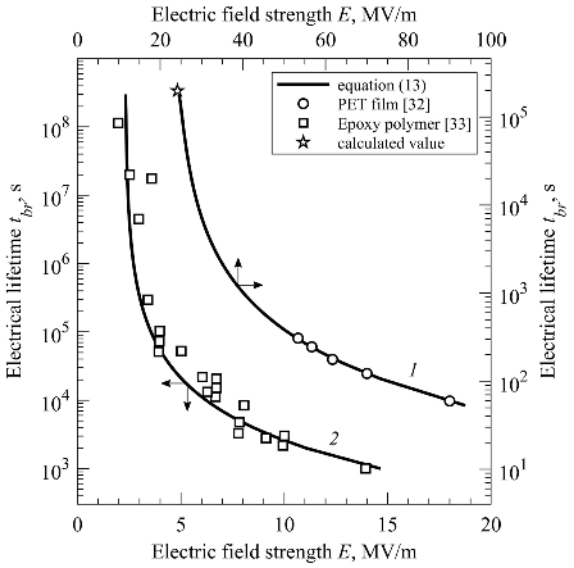


Рис. 5. Сравнение экспериментальных (символы) и теоретических (линии) полевых зависимостей электрической долговечности ПЭТФ (*1*) и эпоксидного компаунда (*2*). Звездочкой обозначено расчетное значение t_D ПЭТФ-пленки, отвечающее дважды вырожденной математической точке D_2 (см. рис. 4, *b*)

Полевые зависимости электрической долговечности, построенные по уравнению (13) для ПЭТФ (кривая *1*) и эпоксидного компаунда ЭЗК-1 (кривая *2*) в размерных координатах, представлены на рис. 5. Видно, что сплошные кривые *1* и *2* хорошо согласуются с опытными данными [32, 33]. Это подтверждает возможность применения уравнения (13) для описания полевых зависимостей $t_{br} = f(E)$ полимерных диэлектриков. Звездочкой на рис. 5 обозначено расчетное значение t_D электрической долговечности полиэтилентерефталатной пленки, отвечающее дважды вырожденной математической точке D_2.

Некоторое расхождение между кривыми *1*, *2* на рис. 5 и соответствующими им экспериментальными точками можно объяснить следующими причинами:

большой статистический разброс между экспериментальными значениями электрической долговечности, определяемыми для одного и того же значения напряженности поля;

сложность учета совокупного влияния различных факторов (например, температуры, частичных разрядов, степени неоднородности структуры и др.) на процесс развития электрического пробоя в реальных полимерных диэлектриках.

В завершение, используя аналитическое уравнение (1), выполним оценку коэффициента q перенапряжений для ПЭТФ-пленки, находящейся в электрическом поле напряженностью $E = E_D$. Для расчета примем следующие значения физических параметров:

$$t_0 = 10^{-13}\ \text{с},\ W^+ = 1{,}1\ \text{эВ},\ l_0 = 1{,}5\ \text{Å}\ [8];\ T = 293\ \text{K}\ [32];$$

$$E_D = 24{,}16\ \text{МВ/м},\ t_D = 0{,}0199 \cdot 10^7\ \text{с (см. таблицу)}.$$

В результате получим значение коэффициента $q \approx 9{,}7$, позволяющее предположить, что именно термофлуктуационный распад молекулярных ионов превалирует над прочими механизмами электрического разрушения конденсаторной пленки ПЭТФ [32]. Основанием для выдвинутого предположения могут служить два обстоятельства. Во-первых, согласно сведениям в статье [18], при значениях коэффициента усиления поля $q \approx 10$ в полимере создаются благоприятные условия для полевой ионизации макромолекул, которая (как

отмечено выше) есть первая стадия двухступенчатого процесса разрыва этих макромолекул в сильном электрическом поле [8, 18]. Во-вторых, измерение полевой зависимости $t_{br} = f(E)$ в работе [32] проводилось при температуре 293 K, когда развитие теплового пробоя крайне маловероятно [34, 35].

Заключение

С позиций теории катастроф представлен вывод уравнения (13), описывающего зависимость электрической долговечности полимерных диэлектриков от величины напряженности воздействующего электрического поля. Дана количественная оценка параметров этого уравнения для широко применяемых электроизоляционных материалов: бакелизированной бумаги, эпоксидных компаундов, бумажно-пропитанной и ПЭТФ конденсаторной изоляции.

На примере ПЭТФ проанализированы основные геометрические свойства, определяющие характер поведения функции катастрофы складки и масштабированного параметра скорости накопления повреждений при варьировании безразмерной напряженности электрического поля. Построены графики полевых зависимостей электрической долговечности полиэтилентерефталата и эпоксидного компаунда ЭЗК-1. Установлена высокая степень корреляции между опубликованными экспериментальными данными и аппроксимирующими кривыми, отвечающими уравнению (13).

Полученные в статье результаты могут быть использованы для объяснения закономерностей изменения электрической долговечности, вытекающих из данных эксплуатации и технических испытаний полимерных диэлектриков, а также для прогнозирования явлений пробоя.

Преимущество использованного в работе подхода заключается в возможности модификации общего выражения (3) функции катастрофы $\Phi(x; A_i)$ при необходимости замены либо увеличения числа физических управляющих параметров, определяющих закономерности поведения диэлектрических материалов в сильных электрических полях.

В перспективе наших дальнейших исследований предполагается учесть влияние температуры эксплуатации изоляции на величину пробивной напряженности полимерных диэлектриков, что возможно при теоретическом рассмотрении катастрофы более высокого порядка – катастрофы сборки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Борисова М. Э., Койков С. Н.** Физика диэлектриков. Л.: Изд-во Ленинградского университета, 1979. 240 с.

2. **Dissado L. A., Fothergill J. C.** Electrical degradation and breakdown in polymers (IEE Materials and Devices Series 9). London, UK: Peter Peregrinus Ltd., 1992. 601 p.

3. **Ушаков В. Я.** Изоляция установок высокого напряжения. М.: Энергоатомиздат, 1994. 496 с.

4. **Закревский В. А., Пахотин В. А., Сударь Н. Т.** Старение и разрушение (пробой) полимерных пленок в переменном электрическом поле // Физика твердого тела. 2019. Т. 61. № 10. С. 1953–1959.

5. **Семенов С. Е., Капралова В. М., Пахотин В. А., Сударь Н. Т.** Механизм развития импульсного пробоя в полимерных пленках // Физика твердого тела. 2022. Т. 64. № 8. С. 948–954.

6. **Журавлева Н. М., Кизеветтер Д. В., Резник А. С., Смирнова Е. Г., Хрипунов А. К.** Электрофизические характеристики бумажно-пропитанной изоляции при модификации целлюлозной основы биополимером // Научно-технические ведомости СПбПУ. Естественные и инженерные науки. 2018. Т. 24. № 1. С. 75–86.

7. **Zhu M.-X., Song H.-G., Li J.-C., Yu Q.-C., Chen J.-M.** Phase-field modeling of electric-thermal breakdown in polymers under alternating voltage // IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation. 2020. Vol. 27. No. 4. Pp. 1128–1135.

8. **Закревский В. А., Сударь Н. Т.** Ионизационный механизм электрического разрушения (пробоя) полимерных диэлектрических пленок // Физика твердого тела. 2013. Т. 55. № 7. С. 1298–1303.

9. **Закревский В. А., Сударь Н. Т.** Электрическое разрушение тонких полимерных пленок // Физика твердого тела. 2005. Т. 47. № 5. С. 931–936.

10. **Слуцкер А. И., Поликарпов Ю. И., Гиляров В. Л.** Об элементарных актах в кинетике электрического разрушения полимеров // Журнал технической физики. 2006. Т. 76. № 12. С. 52–56.

11. **Bhutta M. S., Yang L., Ma Z., Nazir M. T., Akram S., Mehmood M. A., Faiz N.** Simulation of thickness controlled DC breakdown of XLPE regulated by space charge & molecular chain movement // IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation. 2020. Vol. 27. No. 4. Pp. 1143–1151.

12. **Борисова М. Э., Марченко М. С.** Электрическая прочность пленок полиимида // Электротехника. 1998. № 5. С. 4–6.

13. **Сударь Н. Т.** Влияние температуры на пробивную напряженность полимеров в постоянном электрическом поле // Труды СПбГТУ. 2008. № 507. С. 275–279.

14. **Семенов С. Е.** Влияние температуры на импульсную электрическую прочность полимерных пленок // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2024. Т. 17. № 2. С. 141–149.

15. **Montanari G. C., Seri P., Dissado L. A.** Aging mechanisms of polymeric materials under DC electrical stress: A new approach and similarities to mechanical aging // IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation. 2019. Vol. 26. No. 2. Pp. 634–641.

16. **Bian H., Yang L., Ma Z., Deng B., Zhang H., Wu Z.** Improved physical model of electrical lifetime estimation for crosslinked polyethylene AC cable // IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation. 2020. Vol. 27. No. 1. Pp. 132–139.

17. **Hirose H.** A method to estimate the lifetime of solid electrical insulation // IEEE Transactions on Electrical Insulation. 1987. Vol. EI-22. No. 6. Pp. 745–753.

18. **Закревский В. А., Слуцкер А. И.** Возможные механизмы распада макромолекул в механическом и электрическом полях // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 1984. Т. А 26. № 6. С. 1201–1206.

19. **Simoni L.** A general phenomenological life model for insulating materials under combined stresses // IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation. 1999. Vol. 6. No. 2. Pp. 250–258.

20. **Mazzanti G., Montanari G. C., Civenni F.** Model of inception and growth of damage from microvoids in polyethylene-based materials for HVDC cables. 2. Parametric investigation and data fitting // IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation. 2007. Vol. 14. No. 5. Pp. 1255–1263.

21. **Dissado L., Mazzanti G., Montanari G. C.** The incorporation of space charge degradation in the life model for electrical insulating materials // IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation. 1995. Vol. 2. No. 6. Pp. 1147–1158.

22. **Mazzanti G., Montanari G. C., Civenni F.** Model of inception and growth of damage from microvoids in polyethylene-based materials for HVDC cables. 1. Theoretical approach // IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation. 2007. Vol. 14. No. 5. Pp. 1242–1254.

23. **Mazzanti G.** Life and reliability models for high voltage DC extruded cables // IEEE Electrical Insulation Magazine. 2017. Vol. 33. No. 4. Pp. 42–52.

24. **Gilmore R.** Catastrophe theory for scientists and engineers. New York: Dover Publications, 1993. 666 p.

25. **Blythe T., Bloor D.** Electrical properties of polymers. Cambridge, UK: Cambridge University Press, 2005. 490 p.

26. **Рудской А. И., Баурова Н. И.** Технологическая наследственность при производстве и эксплуатации конструкционных материалов // Технология металлов. 2019. № 2. С. 2–10.

27. **Баурова Н. И., Зорин В. А., Приходько В. М.** Оценка синергетического эффекта процесса накопления повреждений в полимерных материалах с использованием теории катастроф // Теоретические основы химической технологии. 2016. Т. 50. № 1. С. 122–128.

28. **Lu T., Cheng S., Li T., Wang T., Suo Z.** Electromechanical catastrophe // International Journal of Applied Mechanics. 2016. Vol. 8. No. 7. P. 1640005.

29. **Thete A., Geelen D., Van der Molen S. J., Tromp R. M.** Charge catastrophe and dielectric breakdown during exposure of organic thin films to low-energy electron radiation // Physical Review Letters. 2017. Vol. 119. No. 26. P. 266803.

30. **Закревский В. А., Сударь Н. Т.** Влияние объемного заряда на закономерности электрического разрушения полимеров // Журнал технической физики. 1996. Т. 66. № 4. С. 105–113.

31. **Кучинский Г. С., Назаров Н. И.** Силовые электрические конденсаторы. 2-е изд. М.: Энергоатомиздат, 1992. 320 с.

32. **Емельянов О. А.** Особенности работоспособности металлопленочных конденсаторов в форсированных режимах // Электротехника. 2002. № 4. С. 6–10.

33. **Бобровская Л. Д.** Оценка допустимых напряженностей электрического поля в эпоксидной изоляции // Электричество. 1981. № 7. С. 43–45.

34. **Сканави Г. И.** Физика диэлектриков (область сильных полей). М.: Государственное издательство физико-математической литературы, 1958. 907 с.

35. **Tsurimoto T., Nagao M., Kosaki M.** Effect of oxidation on localized heat generation and dielectric breakdown of low-density polyethylene film // Japanese Journal of Applied Physics. 1995. Vol. 34. No. 12A. Pp. 6468–6472.

REFERENCES

1. **Borisova M. E., Koykov S. N.,** Fizika dielektrikov [Physics of dielectrics], Leningrad University Publishing, Leningrad, 1979 (in Russian).

2. **Dissado L. A., Fothergill J. C.,** Electrical degradation and breakdown in polymers (IEE Materials and Devices Ser. 9), Peter Peregrinus Ltd., London, UK, 1992.

3. **Ushakov V. Y.,** Insulation of high-voltage equipment, Springer, Berlin–Heidelberg, 2004.

4. **Zakrevskii V. A., Pakhotin V. A., Sudar' N. T.,** Dielectric aging and dielectric degradation (breakdown) of polymer films in AC electric fields, Phys. Solid State. 61 (10) (2019) 1915–1921.

5. **Semenov S. E., Kapralova V. M., Pakhotin V. A., Sudar' N. T.,** A mechanism of pulse breakdown evolution in polymeric films, Phys. Solid State. 64 (8) (2022) 954–960.

6. **Zhuravleva N. M., Kiesewetter D. V., Reznik A. S., et al.,** Electrophysical characteristics of paper-impregnated insulation by modifying the cellulose base with a biopolymer, St. Petersburg Polytechnic University Journal of Engineering Science and Technology. 24 (1) (2018) 75–86 (in Russian).

7. **Zhu M.-X., Song H.-G., Li J.-C., et al.,** Phase-field modeling of electric-thermal breakdown in polymers under alternating voltage, IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul. 27 (4) (2020) 1128–1135.

8. **Zakrevskii V. A., Sudar' N. T.,** Ionization mechanism of the electrical degradation (breakdown) of polymer dielectric films, Phys. Solid State. 55 (7) (2013) 1395–1400.

9. **Zakrevskii V. A., Sudar' N. T.,** Electrical breakdown of thin polymer films, Phys. Solid State. 47 (5) (2005) 961–967.

10. **Slutsker A. I., Polikarpov Yu. I., Gilyarov V. L.,** On elementary events in the electrical failure kinetics of polymers, Tech. Phys. 51 (12) (2006) 1591–1595.

11. **Bhutta M. S., Yang L., Ma Z., et al.,** Simulation of thickness controlled DC breakdown of XLPE regulated by space charge & molecular chain movement, IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul. 27 (4) (2020) 1143–1151.

12. **Borisova M. E., Marchenko M. S.,** Electric strength of polyimide films, Russ. Electr. Engin. 5 (1998) 4–6 (in Russian).

13. **Sudar' N. T.,** Vliyaniye temperatury na probivnuyu napryazhennost polimerov v postoyannom elektricheskom pole [Influence of temperature on breakdown strength polymers in the direct current], Trudy SPbGTU [Proceedings of St. Petersburg State Technical University]. 507 (2008) 275–279 (in Russian).

14. **Semenov S. E.,** The temperature effect on impulse dielectric strength of polymer films, St. Petersburg State Polytechnical University Journal. Physics and Mathematics. 17 (2) (2024) 141–149 (in Russian).

15. **Montanari G. C., Seri P., Dissado L. A.,** Aging mechanisms of polymeric materials under DC electrical stress: A new approach and similarities to mechanical aging, IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul. 26 (2) (2019) 634–641.

16. **Bian H., Yang L., Ma Z., et al.,** Improved physical model of electrical lifetime estimation for crosslinked polyethylene AC cable, IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul. 27 (1) (2020) 132–139.

17. **Hirose H.,** A method to estimate the lifetime of solid electrical insulation, IEEE Trans. Electr. Insul. EI-22 (6) (1987) 745–753.

18. **Zakrevskii V. A., Slutsker A. I.,** Possible mechanisms of degradation of macromolecules in mechanical and electrical fields, Polym. Sci. U.S.S.R. 26 (6) (1984) 1341–1348.

19. **Simoni L.,** A general phenomenological life model for insulating materials under combined stresses, IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul. 6 (2) (1999) 250–258.

20. **Mazzanti G., Montanari G. C., Civenni F.,** Model of inception and growth of damage from microvoids in polyethylene-based materials for HVDC cables. 2. Parametric investigation and data fitting, IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul. 14 (5) (2007) 1255–1263.

21. **Dissado L., Mazzanti G., Montanari G. C.,** The incorporation of space charge degradation in the life model for electrical insulating materials, IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul. 2 (6) (1995) 1147–1158.

22. **Mazzanti G., Montanari G. C., Civenni F.,** Model of inception and growth of damage from microvoids in polyethylene-based materials for HVDC cables. 1. Theoretical approach, IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul. 14 (5) (2007) 1242–1254.

23. **Mazzanti G.,** Life and reliability models for high voltage DC extruded cables, IEEE Electr. Insul. Mag. 33 (4) (2017) 42–52.

24. **Gilmore R.,** Catastrophe theory for scientists and engineers, Dover Publications, New York, 1993.

25. **Blythe T., Bloor D.,** Electrical properties of polymers, Cambridge University Press, Cambridge, UK, 2005.

26. **Rudskoi A. I., Baurova N. I.,** Technological heredity during the production and operation of structural materials, Russ. Metall. 2019 (13) (2019) 1378–1383.

27. **Baurova N. I., Zorin V. A., Prikhodko V. M.,** Determination of the synergetic effect of the damage accumulation process in polymer materials using catastrophe theory, Theor. Found. Chem. Eng. 50 (1) (2016) 119–125.

28. **Lu T., Cheng S., Li T., et al.,** Electromechanical catastrophe, Int. J. Appl. Mech. 8 (7) (2016) 1640005.

29. **Thete A., Geelen D., Van der Molen S. J., Tromp R. M.,** Charge catastrophe and dielectric breakdown during exposure of organic thin films to low-energy electron radiation, Phys. Rev. Lett. 119 (26) (2017) 266803.

30. **Zakrevskii V. A., Sudar' N. T.,** The effect of space charge on the electrical breakdown of polymers, Tech. Phys. 41 (4) (1996) 352–356.

31. **Kuchinskiy G. S., Nazarov N. I.,** Silovyye elektricheskiye kondensatory [Electrical power capacitors], 2nd edition, Energoatomizdat, Moscow, 1992 (in Russian).

32. **Emel'yanov O. A.,** Efficiency features of metal-film capacitors in accelerated conditions, Russ. Electr. Engin. 4 (2002) 6–10 (in Russian).

33. **Bobrovskaya L. D.,** Evaluating allowable field densities in epoxy insulation, Electr. Technol. U.S.S.R. 7 (1981) 43–45 (in Russian).

34. **Skanavi G. I.,** Fizika dielektrikov (oblast' sil'nykh polei) [Physics of dielectrics: Strong fields domain], GIFML Publishing, Moscow, 1958 (in Russian).

35. **Tsurimoto T., Nagao M., Kosaki M.,** Effect of oxidation on localized heat generation and dielectric breakdown of low-density polyethylene film, Jpn. J. Appl. Phys. 34 (12A) (1995) 6468–6472.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРЕ

КИСЕЛЕВИЧ Валентин Владимирович – *старший преподаватель кафедры «Промышленная теплоэнергетика и экология» Гомельского государственного технического университета имени П. О. Сухого, г. Гомель, Республика Беларусь.*

246029, Республика Беларусь, г. Гомель, пр. Октября, 48

valentinkis@list.ru

ORCID: 0000-0003-0542-0939

THE AUTHOR

KISELEVICH Valentin V.
Gomel State Technical University named after P. O. Sukhoi
48 October Ave., Gomel, 246029, Republic of Belarus
valentinkis@list.ru
ORCID: 0000-0003-0542-0939

Статья поступила в редакцию 26.10.2024. Одобрена после рецензирования 28.01.2025. Принята 28.01.2025.
Received 26.10.2024. Approved after reviewing 28.01.2025. Accepted 28.01.2025.

© Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, 2025

Original article
UDC 538.91; 548.74
DOI: https://doi.org/10.18721/JPM.18210

FORMATION OF BAINITE BELOW MARTENSITE START TEMPERATURE IN QUENCHING LOW CARBON STEEL

N. Yu. Zolotorevsky [1] ✉, Yu. A. Belikova [2], S. N. Petrov [2, 1], A. A. Zisman [2, 1]

[1] Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, St. Petersburg, Russia;

[2] NRC "Kurchatov Institute" – CRISM "Prometey", St. Petersburg, Russia

✉ zolotorevsky@phmf.spbstu.ru

Abstract. According to the phase transformation kinetics that we recorded by dilatometry in rapid cooling of low carbon steel, some amount of isothermal bainite appeared in the middle of martensitic temperature range. Presumably caused by adiabatic heating in the exothermal transformation, such an unexpected effect was confirmed by TEM data on the lath thickness, dislocation density and carbide particles. Furthermore, to assess a volume fraction of the detected bainite, statistics of crystal curvature (orientation gradient) was analyzed in terms of EBSD data. The combined analysis of results obtained using those three techniques suggests that certain amount of lath type bainite is formed not only below the martensite start temperature but also slightly above it.

Keywords: microstructure, martensite, bainite, isothermal transformation, quenching, low carbon steel

Funding: The reported study was funded by Russian Science Foundation (Grant No. 22-19-00627 on the topic "An analysis of the crystallographic structure of steels undergoing shear-type transformations upon cooling, and reconstruction of the structural state of their high-temperature phase".

For citation: Zolotorevsky N. Yu., Belikova Yu. A., Petrov S. N., Zisman A. A., Formation of bainite below martensite start temperature in quenching low carbon steel, St. Petersburg State Polytechnical University Journal. Physics and Mathematics. 18 (2) (2025) 109–118. DOI: https://doi.org/10.18721/JPM.18210

This is an open access article under the CC BY-NC 4.0 license (https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/)

Научная статья
УДК 538.91; 548.74
DOI: https://doi.org/10.18721/JPM.18210

ОБРАЗОВАНИЕ БЕЙНИТА В ТЕМПЕРАТУРНОМ ИНТЕРВАЛЕ МАРТЕНСИТНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИ ЗАКАЛКЕ НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ

Н. Ю. Золоторевский [1] ✉, Ю. А. Беликов [2], С. Н. Петров [2, 1], А. А. Зисм н [2, 1]

[1] Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия;

[2] НИЦ «Курчатовский институт» – ЦНИИ КМ «Прометей», Санкт-Петербург, Россия

✉ zolotorevsky@phmf.spbstu.ru

Аннотация. В соответствии с кинетикой фазового превращения, зарегистрированной методом дилатометрии при быстром охлаждении низкоуглеродистой стали, в середине температурного диапазона мартенситного превращения образуется некоторое количество изотермического бейнита. Такой неожиданный эффект, предположительно вызванный

© Zolotorevsky N. Yu., Belikova Yu. A., Petrov S. N., Zisman A. A., 2025. Published by Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University.

адиабатическим нагревом при неизотермическом превращении, подтверждается данными просвечивающей электронной микроскопии о толщине реек, плотности дислокаций и частицах карбидов. Кроме того, для оценки объемной доли обнаруженного бейнита на основе данных метода дифракции отраженных электронов проанализирована статистика кривизны кристаллической решетки (градиент ориентации). Совместный анализ результатов, полученных с помощью этих трех методов, позволяет заключить, что определенное количество бейнита реечного типа образуется не только ниже температуры начала мартенситного превращения, но и немного выше нее.

Ключевые слова: микроструктура, мартенсит, бейнит, изотермическое превращение, закалка, низкоуглеродистая сталь

Финансирование: Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант на тему «Анализ кристаллографического строения сталей, испытывающих превращения сдвигового типа при охлаждении, и реконструкция структурного состояния их высокотемпературной фазы», № 22-19-00627).

Для цитирования: Золоторевский Н. Ю., Беликова Ю. А., Петров С. Н., Зисман А. А. Образование бейнита в температурном интервале мартенситного превращения при закалке низкоуглеродистой стали // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2025. Т. 18. № 2. С. 109–118. DOI: https://doi.org/10.18721/ JPM.18210

Статья открытого доступа, распространяемая по лицензии CC BY-NC 4.0 (https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/)

Introduction

In order to control the proportion of martensite and bainite microstructures in high-strength steels, isothermal treatments [1 – 3] or decelerated cooling [4] inside the martensitic temperature range attract an increasing researchers' attention. In principle, with allowance for adiabatic heating due to the exothermal transformation and for numerous nucleation sites at the α-γ boundaries of preformed martensite, appearance of bainite seems possible even in case of rapid cooling. However, to the authors' knowledge, such effects have never been reported, except for Ref. [5] where dilatometry data on low carbon steel indicated a short near-isothermal stage of bainitic transformation after a notable martensite amount accumulates.

To verify this uncommon behavior, the present work analyzes the underlying microstructures by independent Transmission Electron Microscopy (TEM) and Electron Backscatter Diffraction (EBSD) methods. The former evaluates local dislocation densities and lath thickness as well as images fine carbide particles if any; the latter technique reveals the distribution of crystal curvature indicative of martensite and bainite fractions.

Material and methods

Chemical composition of the studied steel (wt. %: 0.09C, 0.35Mn, 0.30Si, 5.50[Ni+Cu], 1.50[Mo+Cr], 0.15V) ensured its mostly martensitic microstructures after quenching in a wide range of cooling rates. Start and finish temperatures of the underlying transformation slightly increase when the slower cooling and hence deviate from the athermal nature of martensite expressed by the Koinstinen – Marburger equation [6]. It remains a subject of dispute whether similar effects are due to specific (thermally activated) martensite embryos or a minor fraction of preformed lath bainite [7].

Reheated to 950°C and hold for 100 s, small specimens (Diam5×10 mm) of the steel have been quenched in DIl 805 A/D dilatometer at 60°C/s cooling rate. To confirm their somewhat unexpected response considered below in this work, such experiments were repeated several times. Following Ref. [8], to properly evaluate the transformation degree in terms of the specimen length, we allow for the temperature dependence of thermal expansion coefficients in both the parent and product phases. When neglecting this issue, the martensite start temperature would be overestimated by ~20 to 40°C.

© Золоторевский Н. Ю., Беликова Ю. А., Петров С. Н., Зисман А. А., 2025. Издатель: Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого.

To analyze obtained microstructures by TEM FEI Tecnai G2 30 S-TWIN at an accelerating voltage of 200 kV, disks of 1 mm thickness cut from the quenched specimen were conventionally thinned by mechanical and electrolytic polishing. Surface oxide films were then removed from prepared foils by ion milling system Fischione 1010. The lath thickness, dislocation density and morphology of carbide particles, if any, were analyzed in various microstructure constituents. Owing to the apparent width of linear defects and their mutual screening through the foil thickness, reliable estimates of the dislocation density were limited to about $6.5 \cdot 10^{10}$ cm^{-2}. Nonetheless, the revealed types of martensite and bainite can be discriminated. Since the TEM technique is essentially local, the analysis of each foil was repeated on twenty domains of 6 × 6 μm randomly distributed over an area of 720 μm^2. Though the eventual averaging hardly ensures true representativeness, it still enables recognition and comparison of coexisting microstructural types. Fractions of them are approximately assessed by counting related pixels of digitized images.

A planar section prepared by usual metallographic procedures and additionally subjected to electrolytic polishing has been analyzed by EBSD on SEM Lyra 3-XM at an accelerating voltage of 20 kV. An area having a width and height of 100 μm was scanned with a step of 0.05 μm, and crystal orientations at periodically arranged points were determined by means of Chanel 5 software. A subsequent analysis of the EBSD maps was carried out using MTEX software [9]. Respective levels of crystal curvature were assessed by the kernel average misorientation (KAM), that is, an average angle of lattice rotations at next neighbors of the considered data point with respect to the latter. Then a rather noisy KAM was averaged in microstructural elements separated by closed boundaries with tolerance angle $\theta_t = 4°$. The resulting "grain average" misorientation (GAM) characterizes each martensite or bainite block as a whole since the employed θ_t is a lower bound for misorientations between admitted variants of orientation relationship (OR) peculiar to shear transformations in steels [10].

Treatment of experimental data

A temperature dependence of the transformed fraction in quenching was conventionally evaluated in terms of the thermal expansions, and the considered near-isothermal origination of bainite was verified by TEM and EBSD as follows.

Recognition of microstructures by TEM. Various microstructural constituents in quenched steel have been discriminated by TEM; they are lath martensite (LM) and bainite (LB), auto-tempered martensite (AM) and granular bainite (GB). The first and second of them are ascribed to domains of near-parallel laths whose thickness does not exceed 0.8 μm; then LM is separated owing to its relatively high dislocation densities ($\rho > 6.5 \cdot 10^{10}$ cm^{-2}) and usually finer (< 0.3 μm) laths. It is kept in mind as well that bainitic domains usually contain more amounts of retained austenite.

Close dislocation densities diminished with respect to harder constituents are peculiar to both AM and GB, where domains of the former are recognizable owing to large (several microns) dimensions. Besides, this phase contains characteristic rod-like particles of cementite oriented along three crystallographic directions. Such precipitations remain thin because of relatively slow carbon diffusion at the transformation temperature.

Analysis of crystal curvature statistics. Determined by EBSD, the GAM measure of crystal curvature is due to both the dislocation density in structural elements and inhomogeneous phase stresses. Thus, there are two characteristic scales corresponding to the dislocation spacing and lath thickness. To extract each of the related contributions is problematic [11]; at the same time, their integral effect enables a rough discrimination between various constituents of the transformation product [12 – 15]. As neighboring crystals may have overlapping ranges of curvature, an analysis of its overall statistics (spectrum) rather than local data is preferable as shown in Ref. [5, 16]. Making use of this expedient, we will fit to a right tail (higher curvature range) of the experimental GAM spectrum a virtual lognormal part presumably involving martensite constituents: the LM and AM fractions. Although the latter have lower dislocation densities, its GAM keeps high according to strong phase stresses of martensite. Thus, the fraction of bainite constituents can be evaluated by subtracting the fitted spectrum from the experimental one. Relevance of this approach will be confirmed by TEM results and independent dilatometry data on the transformation kinetics.

Results and discussion

Transformation kinetics. A temperature dependence of the transformation degree F according to dilatometry data is represented in Fig. 1, *a*. In general, it fits perfectly with the Koinstinen – Marburger equation [6] with nucleation temperature T_{KM} of about 300°C, though above the latter a minor part of transformed phase deviates from the athermal model. Besides, a near-isothermal (presumably bainitic) segment appears at the maximum slope of this curve after a notable amount of the preformed martensite. This particular effect is supported by Fig. 1, *b* showing a rather smooth time dependence of the transformed fraction that excludes experimental artifacts. The most plausible explanation of the considered finding is intensive adiabatic heating due to the exothermal transformation. According to the diagram in Fig. 1, *a*, the portions of about 13% and 8% of the transformed matter are not due to athermal martensite [6] but contain alternative phases thermally activated, at $T > T_{KM}$ and during the above-considered stage, respectively.

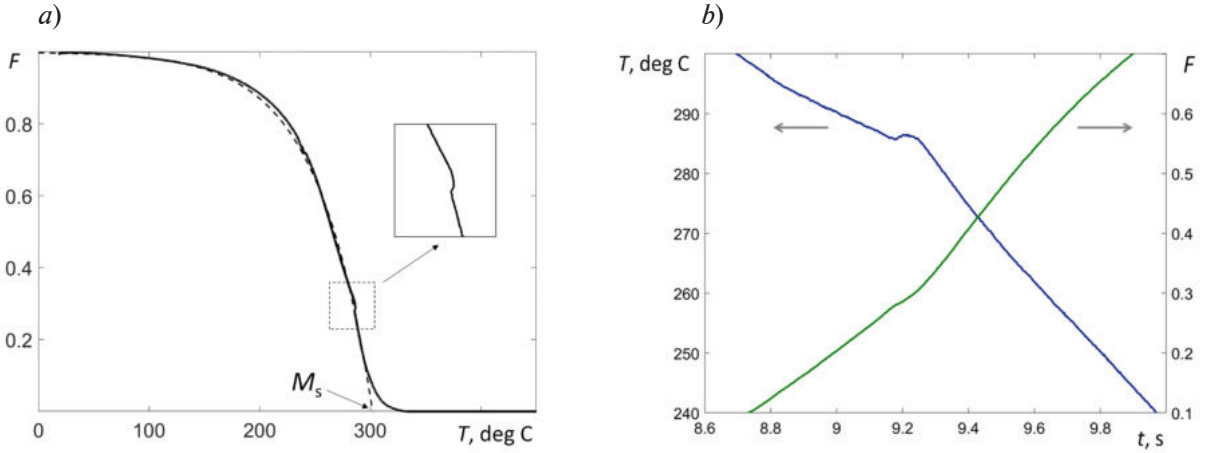


Fig. 1. Transformation kinetics in quenching low carbon martensitic steel: (*a*) the whole diagram where the insert indicates an isothermal stage; (*b*) time dependence of the temperature and the transformed fraction within the period that includes the isothermal stage.
A dashed line in (*a*) corresponds to the athermal transformation according to the Koinstinen – Marburger equation (see Ref. [6])

TEM data. TEM results for microstructures of LM and AM, as well as of LB and GB, are presented respectively from Fig. 2 to Fig. 5. As previously described, these results enable assessment of the considered constituent fractions. Dislocation densities in each of them were determined on several fields under identical diffraction conditions while the foil thickness was evaluated by the electron energy loss spectroscopy. Foils were oriented to get (110) planes very slightly deviated from the reflecting ("two-beam") position. Thus, high orientation gradients near dislocation cores result in dark traces of dislocation lines on the light field images with a high magnification. Besides, lower magnifications were applied to show a general appearance of transformation microstructures.

The light field image with a typical LM microstructure is represented in Fig. 2, *a* and the diffraction pattern in Fig. 2, *b* confirms a specific orientation of (110) planes. The LM occupying about 33% of the analyzed foil has thin and straight inter-lath boundaries where streaks of retained austenite and, sometimes, fine carbides are observed. The lath thickness varies from 50 to 290 nm and its average value is 160 nm. The average dislocation density of $7.0 \cdot 10^{10}$ cm^{-2} evaluated in this most hard constituent exceeds the above-mentioned limit of $6.5 \cdot 10^{10}$ cm^{-2} that would ensure accurate assessments by TEM.

Fig. 3, *a*–*c* represents corresponding TEM results for AM that is a type of martensite formed at higher temperatures. Moreover, Fig. 3, *d* images thin elongated particles of cementite oriented along three crystallographic directions and peculiar to this microstructure type. Its measured volume fraction equals 37% and structural units reaching 2–3 μm in width are rather large for the whole analyzed area of 720 μm^2. As expected, their evaluated dislocation density of $5.4 \cdot 10^{10}$ cm^{-2} proved to be reduced relative to that of LM.

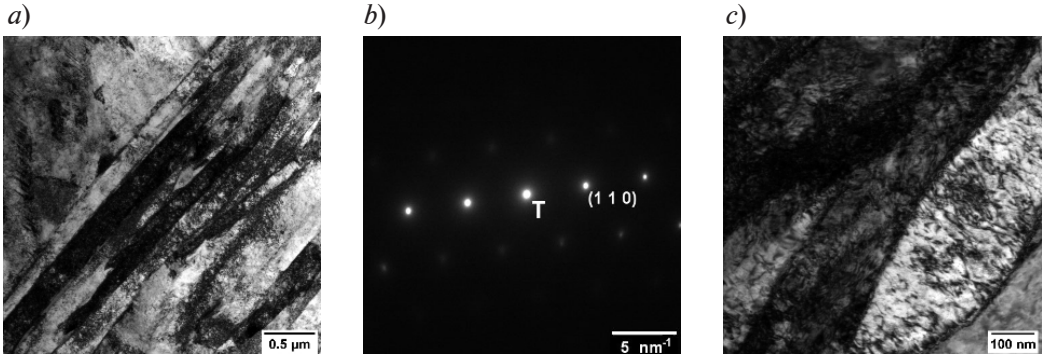


Fig. 2. TEM images of lath martensite: (*a*) general appearance by a light field image, (*b*) a diffraction pattern at (110) planes in the reflecting orientation, (*c*) dislocation traces imaged by dark streaks within the laths

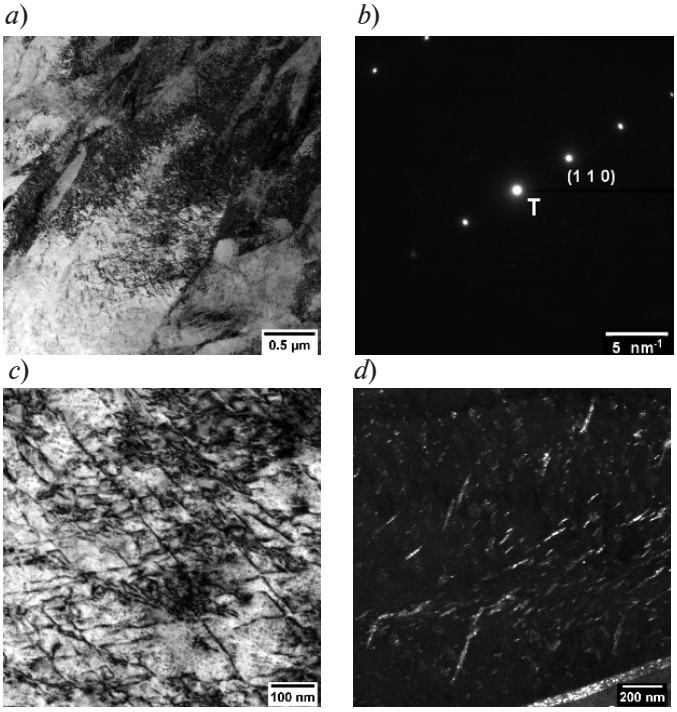


Fig. 3. TEM images of auto-tempered martensite: (*a*) general appearance by a light field image, (*b*) a diffraction pattern at (110) planes in the reflecting orientation, (*c*) dislocation traces imaged by dark streaks, (*d*) a dark field image of oriented carbide particles

According to the above-considered data, a martensite fraction of nominally martensitic steel quenched at very high cooling rate of 60°C/s reaches only 70% so that a notable residual fraction is presumably due to LB or/and GB phases. The following TEM and EBSD results represented in Figs. 4, 5 and 6, respectively, should verify this uncommon finding and then enable evaluation of the LB-to-GB proportion.

It is very hard to recognize LB and separate the latter from LM based only on morphological signs. Indeed, the thickness of GB laths varies from 80 to 900 nm and often approach values of up to 250 – 300 nm that is close to an upper bound for martensite laths. The average dislocation density of LB is $6.5 \cdot 10^{10}$ cm^{-2} rather close to measured $7.0 \cdot 10^{10}$ of LM though still enabling discrimination between the two microstructures. Besides, as previously mentioned, their recognition is facilitated by more perfect and straight inter-lath boundaries in LM. As to the conventional discrimination between bainite and martensite in terms of carbide distributions, this way is hardly applicable to the considered steel since its carbon content is too low. TEM results for LB are shown in Fig. 4, and the fraction of this phase is 17%.

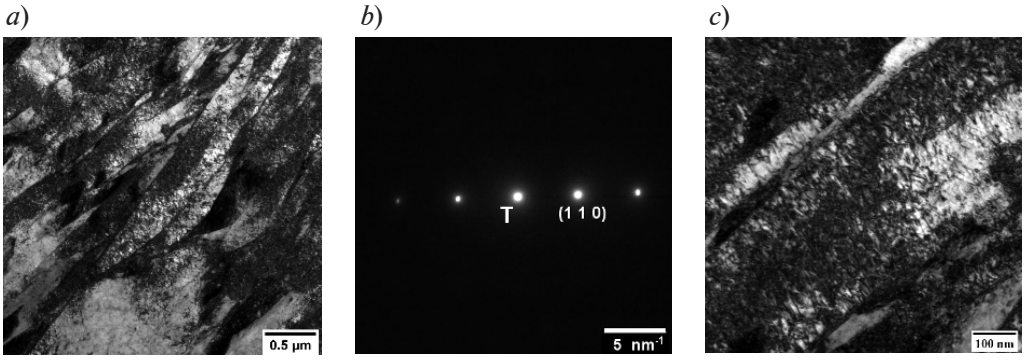


Fig. 4. TEM images of lath bainite microstructure: (*a*) general appearance by a light field image, (*b*) a diffraction pattern at (110) planes in the reflecting orientation, (*c*) dislocation traces imaged by dark streaks

GB elements have sizes from 0.5 to 0.7 μm and occupy a 13% fraction of the analyzed foil area; their average dislocation density is $5.2 \cdot 10^{10}$ cm^{-2}. TEM results for this phase are shown in Fig. 5.

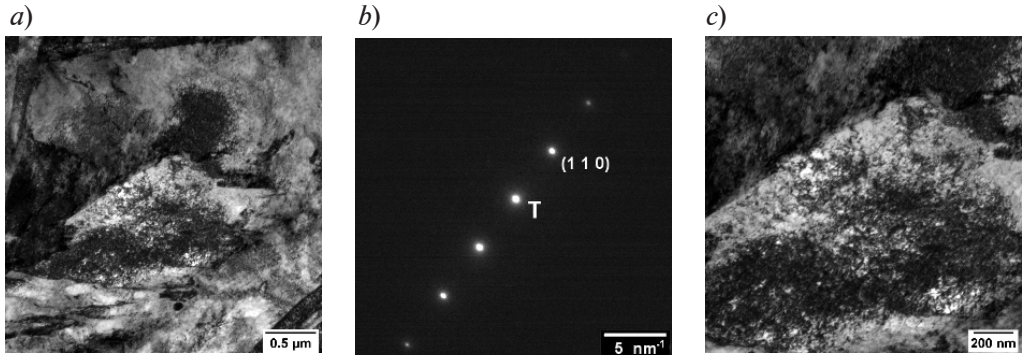


Fig. 5. TEM images of granular bainite microstructure: (*a*) general appearance by a light field image, (*b*) a diffraction pattern at (110) planes in the reflecting orientation, (*c*) dislocation traces imaged by dark streaks

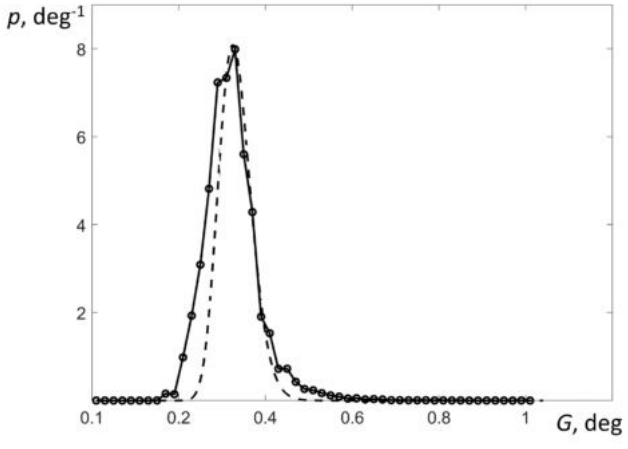


Fig. 6. A plot of probability density *p* versus crystal curvature *G* expressed by GAM function in low carbon martensitic steel quenched at the cooling rate of 60 deg C/s. A lognormal distribution is given by a dashed curve

Crystal curvature by EBSD. The fractions of steel constituents were evaluated using EBSD from the distribution of crystal curvature by a method suggested in our earlier study [5]. GAM spectrum derived by EBSD on the analyzed section is shown in Fig. 6, where a lognormal distribution (dashed curve) fitted to its right tail according to Ref. [5] corresponds to martensite constituents. To allow properly for the latter, deviations of fitted values from the lower right part of this plot are neglected, so that a remaining sum of LB and GB constituents is attributed to the spectrum part situated left from the lognormal approximation. Thus, assessed fractions of martensite (LM plus AM) and bainite (LB plus GB) equal 80% and 20%, respectively.

Combined analysis. In order to compare results provided by the three independent techniques, they are listed in Table. The martensite fraction of 79% derived from the transformation kinetics (see Fig. 1) fits 80% according to EBSD analysis much better than this could be expected. However, the TEM data, the representativeness of which is limited, should be analyzed with a special care. On the one hand, the corresponding 70% of martensite fraction could be accepted as satisfactorily close to the previous estimates of 79% and 80%. On the other hand, the difference is still notable and hence, suggests plausible corrections of the TEM results as follows. To comply with dilatometry and EBSD data, the martensite fraction should be increased by about 10% at the expense of bainite constituents. Specifically, it would be reasonable to reduce the GB rather than LB fraction as far as the former usually appears in the considered steel at much higher temperatures. As shown on the same specimens [5], this regularity agrees well with the statistics of paring of the transformation variants admitted by the inter-phase orientation relationship. In general, taking these reasons and Fig. 1 into account, both the deviation from the athermal transformation at $T > T_{KM}$ and the near-isothermal stage at $T \approx 280$°C are mostly due to the lath type of bainite.

Table

A comparison of results obtained by independent methods

Method	Volume fraction (%) of phase constituents			
	Martensite		Bainite	
	Lath	Auto-tempered	Lath	Granular
Transmission Electron Microscopy	37	33	17	13
Dilatometry	79 in sum*		21 in sum	
Electron Backscatter Diffraction	80 in sum		20 in sum	

* An immediate result of the athermal transformation regardless of subsequent auto-tempering.

Summary

A combined analysis of dilatometry, TEM and EBSD results confirms the near-isothermal formation of lath bainite in the middle of martensitic temperature range when quenching low carbon steel. Besides, a comparison of this independent data suggests the appearance of mostly the same bainite type at temperatures slightly above T_{KM} that leads to deviations of the transformation kinetics from the athermal martensite model [6].

REFERENCES

1. **Wei Z., Hu H., Liu M., et al.,** Effect of austempering below Ms on the microstructure and wear performance of a low-carbon bainitic steel, Metals. 12 (1) (2022) 104.

2. **Qian L., Li Z., Wang T., et al.,** Roles of pre-formed martensite in below-Ms bainite formation, microstructure, strain partitioning and impact absorption energies of low-carbon bainitic steel, J. Mater. Sci. Technol. 96 (1) (2022) 69–84.

3. **Rampelberg C., Allain S. Y. P., Geandier G., et al.,** Carbide-free bainite transformations above and below martensite start temperature investigated by *in-situ* high-energy X-ray diffraction, JOM. 73 (11) (2021) 3181–3194.

4. **Zhang X., Yu H., Li Q., Song C., Yang S.,** Study of microstructural evolution and mechanical properties of 1000 MPa low-carbon micro-alloyed steel prepared by multiple quenching strategies near Ms, Mater. Sci. Eng. A. 840 (4) (2022) 142968.

5. **Zisman A. A., Zolotorevsky N. Y., Petrov S. N., Ermakova N. Y.,** Effect of cooling rate on the bainite fraction in low carbon martensitic steel: combined analysis of transformation kinetics and crystal curvature, Lett. Mater. 13 (1) (2023) 67–72.

6. **Koistinen D. P., Marburger R. E.,** A general equation prescribing the extent of austenite-martensite transformation in pure iron-carbon alloys and plain carbon steels, Acta Metall. 7 (1) (1959) 59–60.

7. **Jeyabalan K., Catteau S. D., Teixeira J., et al.,** Modeling of the austenite decomposition kinetics in a low-alloyed steel enriched in carbon and nitrogen, Materialia. 9 (March) (2020) 100582.

8. **Choi S.,** Model for estimation of transformation kinetics from the dilatation data during a cooling of hypoeutectoid steels, Mater. Sci. Eng. A. 363 (1–2) (2003) 72–80.

9. **Hielscher R., Silbermann C. B., Schmidl E., Ihlemann J.,** Denoising of crystal orientation maps, J. Appl. Cryst. 52 (5) (2019) 984–996.

10. **Takayama N., Miyamoto G., Furuhara T.,** Effect of transformation temperature on variant pairing of bainitic ferrite in low carbon steel, Acta Mater. 60 (5) (2012) 2387–2396.

11. **Zisman A.,** Choice of scalar measure for crystal curvature to image dislocation substructure in terms of discrete orientation data, J. Mech. Behav. Mater. 25 (1–2) (2016) 15–22.

12. **Wright S. I., Nowell M. M., Field D. P.,** A review of strain analysis using electron backscatter diffraction, Microsc. Microanal. 17 (3) (2011) 316–329.

13. **Gazder A. A., Al-Harbi F., Spanke H. Th., et al.,** A correlative approach to segmenting phases and ferrite morphologies in transformation-induced plasticity steel using electron back-scattering diffraction and energy dispersive X-ray spectroscopy, Ultramicroscopy. 147 (Dec) (2014) 114–132.

14. **Breumier S., Martinez Ostormujof T., Frincu B., et al.,** Leveraging EBSD data by deep learning for bainite, ferrite and martensite segmentation, Mater. Charact.186 (April) (2022) 111805.

15. **Santos D. B., Camey K., Barbosa R., et al.,** Complex phase quantification methodology using electron backscatter diffraction (EBSD) on low manganese high temperature processed (HTP) microalloyed steel, J. Mater. Res. Technol. 8 (2) (2022) 2423–2431.

16. **Zisman A. A., Petrov S. N., Zolotorevsky N. Y., Ermakova N. Y.,** Spectra of crystal curvature in terms of EBSD data to assess martensite fraction in bainitic steel, Mater. Phys. Mech. 51 (2) (2023) 227–234.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Wei Z., Hu H., Liu M., Tian J., Xu G.** Effect of austempering below Ms on the microstructure and wear performance of a low-carbon bainitic steel // Metals. 2022. Vol. 12. No. 1. P. 104.

2. **Qian L., Li Z., Wang T., Li D., Zhang F., Meng J.** Roles of pre-formed martensite in below-Ms bainite formation, microstructure, strain partitioning and impact absorption energies of low-carbon bainitic steel // Journal of Materials Science and Technology. 2022. Vol. 96. No. 1. Pp. 69–84.

3. **Rampelberg C., Allain S. Y. P., Geandier G., Teixeria J., Lebel F., Sourmail T.** Carbide-free bainite transformations above and below martensite start temperature investigated by *in-situ* high-energy X-ray diffraction // JOM. 2021. Vol. 73. No. 11. Pp. 3181–3194.

4. **Zhang X., Yu H., Li Q., Song C., Yang S.** Study of microstructural evolution and mechanical properties of 1000 MPa low-carbon micro-alloyed steel prepared by multiple quenching strategies near Ms // Materials Science and Engineering: A. 2022. Vol. 840. 18 April. P. 142968.

5. **Zisman A. A., Zolotorevsky N. Y., Petrov S. N., Ermakova N. Y.** Effect of cooling rate on the bainite fraction in low carbon martensitic steel: combined analysis of transformation kinetics and crystal curvature // Письма о материалах. 2023. Т. 13. № 1. С. 67–72.

6. **Koistinen D. P., Marburger R. E.** A general equation prescribing the extent of austenite-martensite transformation in pure iron-carbon alloys and plain carbon steels // Acta Metallurgica. 1959. Vol. 7. No. 1. Pp. 59–60.

7. **Jeyabalan K., Catteau S. D., Teixeira J., Geandier G., Denand B., Dulcy J., Denis S., Michel G., Courteaux M.** Modeling of the austenite decomposition kinetics in a low-alloyed steel enriched in carbon and nitrogen // Materialia. 2020. Vol. 9. March. P. 100582.

8. **Choi S.** Model for estimation of transformation kinetics from the dilatation data during a cooling of hypoeutectoid steels // Materials Science and Engineering: A. 2003. Vol. 363. No.1–2. Pp. 72–80.

9. **Hielscher R., Silbermann C. B., Schmidl E., Ihlemann J.** Denoising of crystal orientation maps // Journal of Applied Crystallography. 2019. Vol. 52. Part 5. Pp. 984–996.

10. **Takayama N., Miyamoto G., Furuhara T.** Effect of transformation temperature on variant pairing of bainitic ferrite in low carbon steel // Acta Materialia. 2012. Vol. 60. No. 5. Pp. 2387–2396.

11. **Zisman A.** Choice of scalar measure for crystal curvature to image dislocation substructure in terms of discrete orientation data // Journal of the Mechanic Behavior of Materials. 2016. Vol. 25. No. 1–2. Pp. 15–22.

12. **Wright S. I., Nowell M. M., Field D. P.** A review of strain analysis using electron backscatter diffraction // Microscopy and Microanalysis. 2011. Vol. 17. No. 3. Pp. 316–329.

13. **Gazder A. A., Al-Harbi F., Spanke H. Th., Mitchel D. R. G., Pereloma E. V.** A correlative approach to segmenting phases and ferrite morphologies in transformation-induced plasticity steel using electron back-scattering diffraction and energy dispersive X-ray spectroscopy // Ultramicroscopy. 2014. Vol. 147. December. Pp. 114–132.

14. **Breumier S., Martinez Ostormujof T., Frincu B., Gey N., Couturier A., Loukachenko N., Abaperea P. E., Germain L.** Leveraging EBSD data by deep learning for bainite, ferrite and martensite segmentation // Materials Characterization. 2022. Vol. 186. April. P. 111805.

15. **Santos D. B., Camey K., Barbosa R., Andrade M. S., Escobar D. P.** Complex phase quantification methodology using electron backscatter diffraction (EBSD) on low manganese high temperature processed (HTP) microalloyed steel // Journal of Materials Research and Technology. 2022. Vol. 8. No. 2. Pp. 2423–2431.

16. **Zisman A. A., Petrov S. N., Zolotorevsky N. Y., Ermakova N. Y.,** Spectra of crystal curvature in terms of EBSD data to assess martensite fraction in bainitic steel // Materials Physics and Mechanics. 2023. Vol. 51. No. 2. Pp. 50–57.

THE AUTHORS

ZOLOTOREVSKY Nikolay Yu.
Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University
29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia
zolotorevsky@phmf.spbstu.ru
ORCID: 0000-0002-0185-5452

BELIKOVA Yulia A.
NRC "Kurchatov Institute" – CRISM "Prometey"
49 Shpalernaya St., St. Petersburg, 191015, Russia
belikjul@ya.ru

PETROV Sergey N.
NRC "Kurchatov Institute" – CRISM "Prometey"
Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University
49 Shpalernaya St., St. Petersburg, 191015, Russia
petrov.epma@mail.ru
ORCID: 0000-0001-6732-7217

ZISMAN Alexander A.
NRC "Kurchatov Institute" – CRISM "Prometey"
Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University
49 Shpalernaya St., St. Petersburg, 191015, Russia
crism_ru@yahoo.co.uk
ORCID: 0000-0002-9431-7097

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

ЗОЛОТОРЕВСКИЙ Николай Юльевич – *доктор физико-математических наук, профессор Высшей школы механики и процессов управления Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия.*
195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
zolotorevsky@phmf.spbstu.ru
ORCID: 0000-0002-0185-5452

БЕЛИКОВА Юлия Александровна – *научный сотрудник ФГУП "Центральный научно-исследовательский институт конструкционных материалов «Прометей» имени И. В. Горынина" Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Санкт-Петербург, Россия.*
191015, Россия, г. Санкт-Петербург, Шпалерная ул., 49
belikjul@ya.ru

ПЕТРОВ Сергей Николаевич – *доктор технических наук, кандидат химических наук, старший научный сотрудник ФГУП "Центральный научно-исследовательский институт конструкционных материалов «Прометей» имени И. В. Горынина" Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», профессор базовой кафедры «Функциональные материалы и технологии» Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия.*
191015, Россия, г. Санкт-Петербург, Шпалерная ул., 49
petrov.epma@mail.ru
ORCID: 0000-0001-6732-7217

ЗИСМАН Александр Абрамович – *доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник ФГУП "Центральный научно-исследовательский институт конструкционных материалов «Прометей» имени И. В. Горынина" Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», профессор Высшей школы механики и процессов управления Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия.*
191015, Россия, г. Санкт-Петербург, Шпалерная ул., 49
crism_ru@yahoo.co.uk
ORCID: 0000-0002-9431-7097

Received 14.10.2024. Approved after reviewing 29.11.2024. Accepted 29.11.2024.
Статья поступила в редакцию 14.10.2024. Одобрена после рецензирования 29.11.2024. Принята 29.11.2024.

© Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, 2025

Ядерная физика

Научная статья
УДК 539.126.3, 539.126.6
DOI: https://doi.org/10.18721/JPM.18211

ВОЗМОЖНОСТИ ИЗМЕРЯТЬ СВОЙСТВА ЗАРЯЖЕННЫХ *K**(892)-МЕЗОНОВ И Σ(1385)-БАРИОНОВ В СТОЛКНОВЕНИЯХ ЯДЕР ВИСМУТА ПРИ ЭНЕРГИИ 9,2 ГэВ В УСКОРИТЕЛЕ NICA НА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ УСТАНОВКЕ MPD

Я. А. Бердников [1], Д. А. Ив нищев [1] ✉, Д. О. Котов [1], М. В. М л ев [1], А. Ю. Рябов [2]

[1] Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия;

[2] Петербургский институт ядерной физики им. Б. П. Константинова НИЦ «Курчатовский институт», Санкт-Петербург, Россия

✉ ivanishchev_da@pnpi.nrcki.ru

Аннотация. В статье представлены результаты исследования возможности измерять свойства $K^*(892)^{\pm}$- и $\Sigma(1385)^{\pm}$-резонансов в столкновениях ядер висмута Bi при энергии 9,2 ГэВ с помощью экспериментальной установки (ЭУ) MPD на ускорителе NICA. Прослежены зависимости ключевых параметров процессов от поперечного импульса для различных интервалов по центральности столкновений Bi + Bi в области быстрот от −0,5 до +0,5 посредством модельных расчетов. Получены оценки массового разрешения ЭУ MPD, эффективности регистрации в ЭУ MPD и спектров по поперечному импульсу для $K^*(892)^{\pm}$- и $\Sigma(1385)^{\pm}$-резонансов. Проведена оценка объема выборки данных (Bi + Bi)-столкновений, позволяющей восстановить свойства $K^*(892)^{\pm}$ и $\Sigma(1385)^{\pm}$ с достаточно хорошей точностью для исследования рождения этих резонансов.

Ключевые слова: столкновение ядер висмута, рождение, резонанс, ускоритель NICA, детектор MPD

Финансирование: Работа выполнена в рамках Государственного задания на проведение фундаментальных исследований (код темы FSEG-2025-0009).

Для цитирования: Бердников Я. А., Иванищев Д. А., Котов Д. О., Малаев М. В., Рябов А. Ю. Возможности измерять свойства заряженных *K**(892)-мезонов и Σ(1385)-барионов в столкновениях ядер висмута при энергии 9,2 ГэВ в ускорителе NICA на экспериментальной установке MPD // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2025. Т. 18. № 2. С. 119–131. DOI: https://doi.org/10.18721/ JPM.18211

Статья открытого доступа, распространяемая по лицензии CC BY-NC 4.0 (https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/)

© Бердников Я. А., Иванищев Д. А., Котов Д. О., Малаев М. В., Рябов А. Ю., 2025. Издатель: Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого.

Original article
DOI: https://doi.org/10.18721/JPM.18211

FEASIBILITY TO MEASURE THE PROPERTIES OF CHARGED $K^*(892)$ MESONS AND $\Sigma(1385)$ BARYONS IN COLLISIONS OF BISMUTH NUCLEI AT AN ENERGY OF 9.2 GeV IN THE NICA COLLIDER USING THE MPD EXPERIMENTAL SETUP

Ya. A. Berdnikov [1], D. A. Ivanishchev [1] ✉, D. O. Kotov [1], M. V. Malaev [1], A. Yu. Riabov [2]

[1] Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, St. Petersburg, Russia;

[2] Petersburg Nuclear Physics Institute named by B. P. Konstantinov of NRC «Kurchatov Institute», St. Petersburg, Russia

✉ ivanishchev_da@pnpi.nrcki.ru

Abstract. We report results on a feasibility study of measuring the properties of $K^*(892)^{\pm}$ and $\Sigma(1385)^{\pm}$ resonances in collisions of bismuth nuclei (Bi) at an energy of 9.2 GeV using the MPD detector at the NICA collider. The dependencies of the process'es key parameters on the transverse momentum for different intervals of centrality of Bi + Bi collisions were obtained in the rapidity range from −0.5 to +0.5 using model calculations. The evaluations of the mass resolution, detection efficiency of the MPD detector and the transverse momentum spectra for the $K^*(892)^{\pm}$ and $\Sigma(1385)^{\pm}$ resonances were made. The sample size of Bi + Bi collision data that allowed the $K^*(892)^{\pm}$ and $\Sigma(1385)^{\pm}$ resonances properties to be reconstructed with a sufficiently good accuracy to conduct a study of the $K^*(892)^{\pm}$ and $\Sigma(1385)^{\pm}$ resonances production was estimated.

Keywords: bismuth nuclei collisions, production, resonance, NICA collider, MPD detector

Funding: The reported study was carried out within the framework of the State Assignment for Fundamental Research (Subject Code FSEG-2025-0009).

For citation: Berdnikov Ya. A., Ivanishchev D. A., Kotov D. O., Malaev M. V., Riabov A. Yu., Feasibility to measure the properties of charged $K^*(892)$ mesons and $\Sigma(1385)$ baryons in collisions of bismuth nuclei at an energy of 9.2 GeV in the NICA collider using the MPD experimental setup, St. Petersburg State Polytechnical University Journal. Physics and Mathematics. 18 (2) (2025) 119–131. DOI: https://doi.org/10.18721/JPM.18211

This is an open access article under the CC BY-NC 4.0 license (https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/)

Введение

Одной из основных целей экспериментов по изучению столкновений релятивистских тяжелых ядер является построение фазовой диаграммы квантово-хромодинамической (КХД) материи и исследование свойств такой материи в условиях высоких температур и барионных плотностей. В столкновениях тяжелых ядер при энергиях, достигнутых на Релятивистском коллайдере тяжелых ионов (*англ.* Relativistic Heavy Ion Collider (RHIC)) в Брукхейвенской национальной лаборатории (BNL, США), на Протонном суперсинхротроне (*англ.* Super Proton Synchrotron (SPS)) и на Большом адронном коллайдере (*англ.* Large Hadron Collider (LHC)) в Европейской организации по ядерным исследованиям (CERN, Швейцария), были получены убедительные доказательства образования сильновзаимодействующей кварк-глюонной плазмы (КГП) [1, 2].

Эволюцию КГП успешно описывают гидродинамическими моделями, предполагающими наличие локального теплового равновесия и ряда специфических начальных условий [3, 4]. Столкновение тяжелых релятивистских ядер начинается с первичных

© Berdnikov Ya. A., Ivanishchev D. A., Kotov D. O., Malaev M. V., Riabov A. Yu., 2025. Published by Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University.

нуклон-нуклонных взаимодействий. Затем наступает предравновесная фаза и образуется КГП. По мере расширения и охлаждения системы, образующейся в столкновениях тяжелых релятивистских ядер, начинается процесс адронизации, в результате которого КГП превращается в бесцветные адроны. Кварки и глюоны оказываются запертыми внутри адронов. Образуется плотный и горячий газ из стабильных адронов и резонансов. Система достигает химической заморозки, при которой неупругие столкновения среди адронов прекращаются, и выходы стабильных частиц фиксируются [5].

После химической заморозки адроны продолжают взаимодействовать между собой посредством упругого или псевдо-упругого (рассеяние через промежуточное состояние) рассеяния, обмениваясь импульсом. Система достигает стадии, когда средняя длина свободного пробега адронов становится значительно больше размера системы, т. е. наступает так называемая кинетическая заморозка. На этом этапе формируется распределение адронов по импульсам, их состав больше не меняется и адроны свободно движутся к детекторным устройствам. Поскольку значения температуры химической заморозки и перехода кварк-адрон близки между собой, фазу между химической и кинетической заморозкой называют адронной [6]. Поздняя адронная фаза столкновения релятивистских тяжелых ядер представляет собой уникальную среду для изучения адронной системы в условиях высоких значений температуры и плотности. Понимание процессов, происходящих в возбужденном адронном газе, имеет первостепенное значение для интерпретации наблюдаемых величин, используемых для характеристики химической и кинетической заморозки, адронной фазы и, в более широком смысле, временной эволюции системы, образующейся в столкновениях релятивистских тяжелых ионов. Свойства адронной фазы исследуют путем регистрации адронных распадов короткоживущих резонансов [7]. Время жизни τ короткоживущих адронных резонансов достаточно мало и сопоставимо с продолжительностью адронной фазы (около 10 фм/c [8]). В этом контексте короткоживущие адронные резонансы являются чувствительными зондами для изучения адронной фазы. Адронные резонансы с самым коротким временем жизни, такие как $\rho(770)$-мезон ($\tau \approx 1$ фм/c [9]), распадаются во время адронной фазы. Их дочерние частицы могут рассеяться на окружающих их адронах в плотной адронной материи, изменив импульс и направление движения. В результате теряется первоначальная информация о резонансе, из которого они произошли.

Из-за отсутствия корреляции между дочерними частицами резонанс невозможно восстановить с помощью стандартной методики анализа инвариантной массы, и измеренный выход оказывается подавленным, по сравнению с ожидаемым [8]. Также меняются другие наблюдаемые свойства резонансов, такие как форма спектра по поперечному импульсу, масса, ширина и т. п. Ситуация дополнительно осложняется эффектами рекомбинации, при которых адроны адронного газа рекомбинируют, образовывая новые резонансы, что приводит к возрастанию выхода, по сравнению с его исходным значением. Интенсивность этих двух процессов зависит от времени жизни адронной фазы, плотности адронной среды, сечения взаимодействия продуктов распада резонансов с другими адронами и времени жизни самих резонансов.

Преобладание одного эффекта над другим можно исследовать, если изучать отношения выходов резонансов к выходам долгоживущих адронов с таким же кварковым составом в виде функции от центральности столкновения. Адронные резонансы с большим временем жизни, такие как $\varphi(1020)$-мезон ($\tau \approx 45$ фм/c [9]), вероятнее всего «переживают» адронную фазу и распадаются в вакууме после кинетического замораживания. Данная особенность таких резонансов используется для сравнения с рождением более короткоживущих резонансов в базовых измерениях [10].

Помимо разного времени жизни, адронные резонансы обладают разным кварковым составом, массой, барионным числом и странностью. Поэтому систематическое исследование рождения резонансов позволяет не только изучать свойства адронной фазы и ее развития, но и другие эффекты, свойственные плотной и горячей ядерной среде. Это, например, механизмы адронизации в области промежуточных и больших значений поперечных импульсов, динамика процессов и реакций, формирующих спектры поперечного импульса частиц, избыточный выход барионов по отношению к мезонам, избыточный выход странности и др. [10]. Адронные резонансы рождаются в достаточном количестве.

Дочерние частицы их адронных распадов можно зарегистрировать с помощью детекторных устройств, а их свойства довольно легко восстанавливаются методом инвариантной массы даже для каскадных распадов резонансов.

В систематическом исследовании адронных резонансов особую роль играют следующие резонансы с доминирующими адронными каскадными распадами [9]:

Элементарная частица Время жизни τ, фм/c

Барион $\Sigma(1385)^-$ ..... ≈ 5,01,
Барион $\Sigma(1385)^+$ ..... ≈ 5,45,
Мезон $K^*(892)^+$ ..... ≈ 3,84,
Мезон $K^*(892)^-$ ..... ≈ 3,83.

Данные резонансы обладают временами жизни, сравнимыми с временем жизни адронной фазы. Подобно мезонам $K^*(892)^0$ и ρ(770), они распадаются во время адронной фазы. В зависимости от преобладания эффектов перерассеяния или эффектов рекомбинации их выход может быть подавлен или избыточен, по сравнению с базовыми измерениями выхода квазистабильных частиц с близким кварковым составом. Наблюдение экспериментального доминирования того или иного эффекта для широкого круга резонансов позволяет более точно задавать сечения адронных взаимодействий для описания известных адронных процессов при моделировании адронной фазы.

В кварковый состав барионов $\Sigma(1385)^-$-(uss), $\Sigma(1385)^+$-(dds), а также мезонов $K^*(892)^+$-$(s\bar{u})$ и $K^*(892)^-$-$(u\bar{s})$ входят странные кварки и, в отличие от φ-мезона, их странность открытая. Указанное свойство этих резонансов позволяет глубже исследовать особенности рождения странности посредством измерения их рождения вместе с рождением φ-мезонов. Разное число кварков, входящих в состав рассматриваемых резонансов, также позволяет использовать их для исследования избыточного выхода барионов по отношению к мезонам, механизмы адронизации и т. п.

В ближайшее время, после ввода в эксплуатацию ускорительного комплекса (*англ.* Nuclotron-based Ion Collider (NICA)) в Объединенном институте ядерных исследований (г. Дубна, Россия), на ускорительном комплексе начнется эксперимент по изучению процессов при столкновениях тяжелых ядер (*англ.* Multi-Purpose Detector (MPD)) [11]. Ожидается, что в коллайдерном режиме первыми сталкивающимися системами на ускорителе NICA будут ядра атомов висмута (Bi + Bi) и ксенона (Xe + Xe) при энергии столкновения на нуклон-нуклонную пару в системе центра масс $\sqrt{S_{NN}} = 7{,}0 - 9{,}2$ ГэВ.

Систематическое исследование рождения резонансов в столкновениях релятивистских ядер при энергии ускорителя NICA является одной из основных задач эксперимента MPD и станет продолжением исследований рождения резонансов на ускорителях SPS, RHIC и LHC.

В настоящее время проводятся подготовительные работы к пуску ускорительного комплекса. Разрабатываются методики измерений и оцениваются возможно наблюдаемые величины на основе модельных расчетов. Особое внимание уделяется разработке сложных алгоритмов, а их апробация осуществляется на основе модельных расчетов.

Цель настоящего исследования – определить возможность измерения свойств адронных резонансов $\Sigma(1385)^-$- и $\Sigma(1385)^+$-барионов, а также $K^*(892)^+$-(su) и $K^*(892)^-$-$(u\bar{s})$ мезонов с помощью экспериментальной установки MPD в ускорителе NICA в столкновениях ядер висмута при энергии $\sqrt{S_{NN}} = 9{,}2$ ГэВ в адронных каскадных каналах распада

$$\Sigma(1385)^- \to \Lambda + \pi^-,$$
$$\Sigma(1385)^+ \to \Lambda + \pi^+ \ (\Lambda \to p + \pi^-),$$
$$K^*(892)^+ \to K_S + \pi^+,$$
$$K^*(892)^- \to K_S + \pi^- \ (K_S \to \pi^+ + \pi^-)$$

в области быстрот $|y| < 0{,}5$ и в зависимости от центральности столкновений.

Экспериментальная установка MPD и методика модельного расчета

Эта установка представляет собой одну из двух крупных детекторных систем на ускорителе NICA, которая оптимизирована для изучения плотной и горячей материи, образующейся в столкновениях релятивистских тяжелых ионов. Установка включает

центральную часть, которая имеет большую время-проекционную камеру, времяпролетный детектор и электромагнитный калориметр (расположены внутри сверхпроводящего магнита). К центральной части спереди и сзади примыкают детекторы, которые используются для отбора событий, измерений вершины и времени взаимодействия, а также центральности столкновения тяжелых ионов. Наиболее подробную информацию о детекторах экспериментальной установки MPD, их параметрах и оценке эффективности можно найти в статье [11]. Описаны возможности время-проекционной камеры (*англ.* Time Projection Chamber (TPC)) для восстановления треков заряженных частиц и идентификации частиц, а также времяпролетного (*англ.* Time-Of-Flight (TOF)) детектора для идентификации частиц.

Эксперимент MPD, как и весь ускорительный комплекс NICA, находится в стадии подготовки и планируется к запуску в ближайшие годы. В связи с этим ведется активная работа по надежному моделированию столкновений тяжелых ионов при энергиях, ожидаемых на ускорителе NICA как в коллайдерном варианте столкновений, так и в варианте столкновений с фиксированной мишенью. Также проводится детальное моделирование откликов различных детекторных подсистем, входящих в экспериментальную установку MPD, чтобы оценить возможности экспериментальной установки восстанавливать сигналы от разного рода физических процессов, которые предполагается изучать в эксперименте MPD, в частности, происходящих при столкновениях разных систем при разных энергиях столкновений.

В настоящей работе проведен анализ данных, полученных путем моделирования столкновений ядер висмута Bi при энергии $\sqrt{S_{NN}}$ = 9,2 ГэВ. Для моделирования столкновений Bi + Bi в широком диапазоне значений прицельного параметра использовался генератор событий UrQMD − один из наиболее известных и популярных программных пакетов для надежного моделирования взаимодействий тяжелых ионов в области энергий, ожидаемых на ускорителе NICA. В условиях входных настроек генератора событий изучаемые резонансы были объявлены стабильными частицами.

Поскольку целью данной работы было исследование возможностей будущей экспериментальной установки MPD по восстановлению сигналов от каскадных распадов резонансов, эта настройка использовалась для минимизации искажения получаемых результатов. Искажения возникают вследствие эффектов поздней адронной фазы взаимодействия тяжелых релятивистских ионов (перерассеивание и регенерация дочерних частиц в адронном газе). Смоделированные события (Bi + Bi)-столкновений, полученные генератором UrQMD, затем использовались для моделирования отклика детекторной установки MPD с помощью программного пакета MpdRoot [11]. Этот пакет служит основным инструментом как для моделирования, так и для обработки результатов, полученных на экспериментальной установке MPD. Он содержит в себе наиболее актуальную, точную и детальную геометрию всех детекторных подсистем, описанную с помощью программного пакета Geant, а также инструменты для восстановления треков заряженных частиц, обработки сигналов электромагнитных и адронных калориметров, идентификации частиц и т. п. Также в пакете MpdRoot проводилось моделирование распада изучаемых резонансов в соответствии с их табличными параметрами, с применением программного пакета Geant [9].

В данной работе изучались следующие распады резонансов в каскадных модах распада (с наличием вторичной вершины распада):

$$K^*(892)^{\pm} \rightarrow K_S + \pi^{\pm} \; (K_S \rightarrow \pi^+ + \pi^-),$$
$$\Sigma(1385)^{\pm} \rightarrow \Lambda + \pi^{\pm} \; (\Lambda \rightarrow p + \pi^-).$$

Особенностью изучения подобных распадов является необходимость восстановления вторичной вершины распадов K_S-мезонов и Λ-барионов, прежде чем восстанавливать сигнал от распада изучаемого резонанса. Поскольку на первой ступени эксплуатации экспериментальной установки MPD не предусмотрен монтаж внутреннего трекера (в будущем он позволит более точно восстанавливать вторичные вершины распада), эта работа была направлена на оптимизацию отбора кандидатов (по требуемым критериям) на вторичную вершину от распадов K_S-мезонов и Λ-барионов (в том числе с применением

инструментов, встроенных в программный пакет MpdRoot). Было необходимо свести к минимуму уровень фона в получаемых распределениях без значимых потерь полезного сигнала. При этом применялись более эффективные алгоритмы восстановления треков заряженных частиц и выборка данных по (Bi + Bi)-столкновениям была увеличена до 50 млн. столкновений, по сравнению с описанными в работах [12, 13] (где она составляла 5 млн.), посвященных изучению возможностей экспериментальной установки MPD измерять свойства $K^*(892)^{\pm}$ и $\Sigma(1385)^{\pm}$-резонансов в (Au + Au)-столкновениях при энергиях $\sqrt{S_{NN}}$ = 4,0, 7,7 и 11,0 ГэВ [12] и Bi + Bi при энергии $\sqrt{S_{NN}}$ = 9,2 ГэВ [13]. Кроме того, детекторные подсистемы экспериментальной установки MPD были описаны более подробно, на основе новых сведений.

Благодаря применению новых оптимизированных алгоритмов и более масштабному исследованию, в настоящей работе впервые удалось получить новые интересные результаты, отражающие зависимости от центральности столкновений (что наиболее важно).

Свойства $K^*(892)^+$- и $K^*(892)^-$-резонансов, так же как $\Sigma(1385)^+$- и $\Sigma(1385)^-$-резонансов, близки друг к другу, тогда как их адронные распады различаются зарядом пиона. В настоящей работе, с целью расширения статистики и облегчения восстановления свойств исследуемых резонансов, рассматривались усредненные суммы

$$[K^*(892)^+ + K^*(892)^-]/2 \text{ и } [\Sigma(1385)^+ + \Sigma(1385)^-]/2.$$

В проводимом здесь исследовании из общего набора столкновений отбирались события с восстановленной вершиной взаимодействия в пределах 130 см по оси z от геометрического центра экспериментальной установки. Такое требование связано с необходимостью соблюдать постоянство эффективности триггера по z-координате вершины взаимодействия. Центральность событий оценивалась нами на основе информации о множественности заряженных частиц, восстановленных в детекторе TPC [10].

Для восстановления сигнала от распадов изучаемых резонансов была разработана и усовершенствована комплексная методика, учитывающая топологию изучаемых распадов, параметры и возможности экспериментальной установки MPD, а также возможные фоновые процессы, искажающие восстанавливаемый сигнал. Для каждого события все анализируемые треки заряженных частиц тестировались на соответствие ряду критериев, чтобы отобрать те треки, которые должны быть использованы для восстановления сигнала от распадов изучаемых резонансов. Все треки следовало идентифицировать либо как пионы, либо как протоны (это зависело от того, какой тип частиц отбирался на данной стадии), используя информацию с детекторов TPC и TOF. При этом для отбора рассматривались только наиболее точно восстановленные треки и применялись критерии отбора по минимальному значению числа точек в TPC, использованных для восстановления трека, а также по максимальному значению псевдобыстроты восстановленного трека заряженной частицы.

Для отбора пионов от непосредственного распада $K^*(895)^{\pm}$- и $\Sigma(1385)^{\pm}$-резонансов также проверялось расстояние минимального сближения восстановленного трека и первичной вершины взаимодействия.

Отдельной стадией работы был отбор кандидатов и восстановление вторичной вершины распадов K_S-мезонов и Λ-барионов. Помимо критериев отбора треков, описанных выше, для отбора пионов (протонов) применялся критерий минимального значения параметра χ^2 при ассоциации восстановленного трека с первичной вершиной взаимодействия. Отобранные таким образом треки объединялись во всевозможные пары $\pi^+\pi^-$ ($p\pi^-$) в случае восстановления вторичной вершины от распада K_S-мезонов (Λ-барионов). Каждая анализируемая пара тестировалась по критериям соответствия дочерним частицам от распада K_S-мезонов или Λ-барионов:

на максимальное значение расстояния между двумя треками во вторичной вершине распада;

на качество восстановления вторичной вершины (максимальное значение χ^2);

на минимальное расстояние между первичной и вторичной вершиной распада;

на максимальное значение угла между вектором, соединяющим первичную и вторичную вершины распада, и вектором восстановленного импульса K_S-мезона (Λ-бариона).

В результате только прошедшие все критерии отбора пары использовались для восстановления инвариантной массы пары $\pi^+\pi^-$ ($p\pi^-$) с целью выделения сигнала от распадов K_S-мезонов (Λ-барионов).

На рис. 1 представлены примеры распределений восстановленных инвариантных масс пар $\pi^+\pi^-$ и $p\pi^-$ до и после применения критериев отбора. Видно, что применение указанных критериев отбора значительно подавляет фоновую составляющую распределений, что позволяет выделять сигналы с минимальной примесью фона от распадов K_S-мезонов и Λ-барионов для дальнейшего анализа.

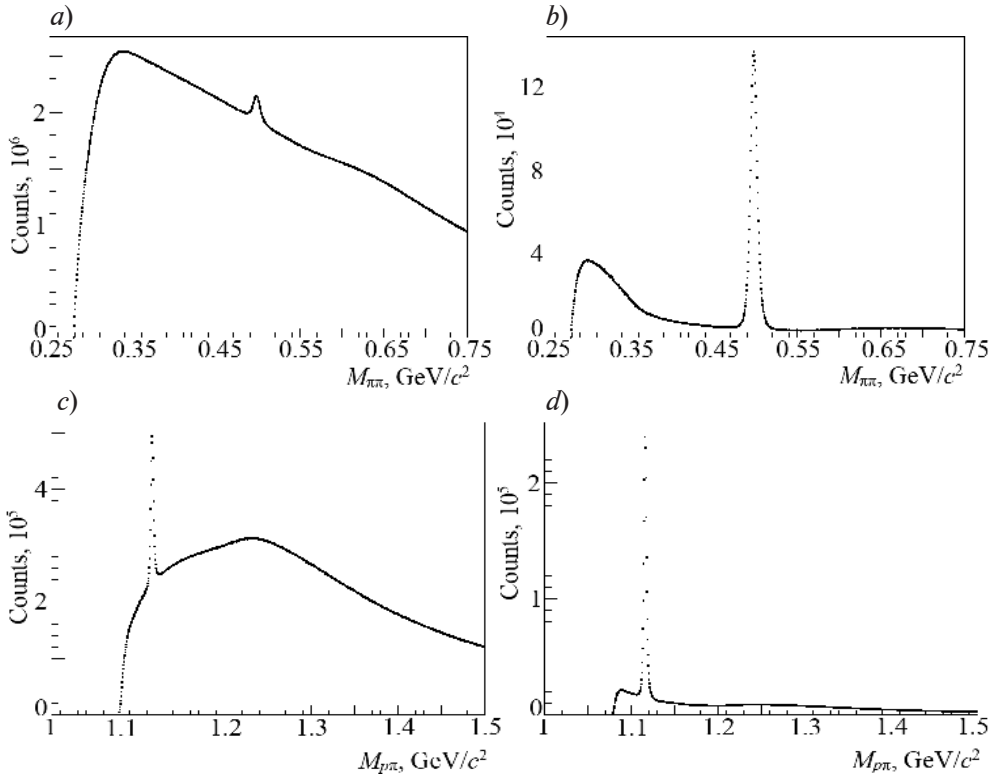


Рис. 1. Спектры инвариантной массы пары противоположно заряженных пионов (пзπ) (*a*, *b*) и пары протон-π^- (*c*, *d*) в столкновениях ядер висмута до (*a*, *c*) и после (*b*, *d*) применения критериев отбора; (Bi + Bi) $\sqrt{S_{NN}} = 9{,}2$ ГэВ.
Спектры восстановлены в области поперечных импульсов p_T обеих пар $0{,}4 < p_T < 0{,}6$ ГэВ/*c*

С целью дальнейшего анализа, из распределений, представленных на рис. 1, *b*, *d*, отбирались кандидаты в распады K_S-мезоны и Λ-барионы, находящиеся в интервале ± 2 среднеквадратичных отклонений от табличной массы K_S-мезона или Λ-бариона. Кандидаты в K_S-мезоны (Λ-барионы), отобранные таким образом, мы комбинировали с заряженными пионами, прошедшими все критерии отбора, и заполняли распределения инвариантных масс пар πK_S ($\pi\Lambda$). Полученные распределения содержали, помимо сигнала от распадов изучаемых резонансов, значительную подложку комбинаторного фона, который оценивался методом смешивания событий. Для оценки комбинаторного фона, для каждого анализируемого события подбирались схожие по значению *z*-координаты положения вершины столкновения и множественности восстановленных частиц события. Использовалась описанная выше методика по восстановлению инвариантной массы пар $\pi K_S(\pi\Lambda)$, однако пионы для этой пары брались из анализируемого события, а кандидаты в K_S-мезоны (Λ-барионы) – из подобранных схожих событий. Распределение инвариантных масс, полученное методом смешивания событий, нормировалось на анализируемое распределение в области инвариантных масс, где не ожидалось полезного сигнала; затем это распределение вычиталось из анализируемого распределения. На рис. 2 представлены примеры распределений инвариантных масс пар πK_S и $\pi\Lambda$ до и после вычитания комбинаторного фона.

Распределение, сформированное после вычитания комбинаторного фона, аппроксимировалось составной функцией с целью вычисления выходов $K^*(892)^{\pm}$- и $\Sigma(1385)^{\pm}$-резонансов в (Bi + Bi)-столкновениях при энергии $\sqrt{S_{NN}}$ = 9,2 ГэВ, полученных после применения всех критериев отбора.

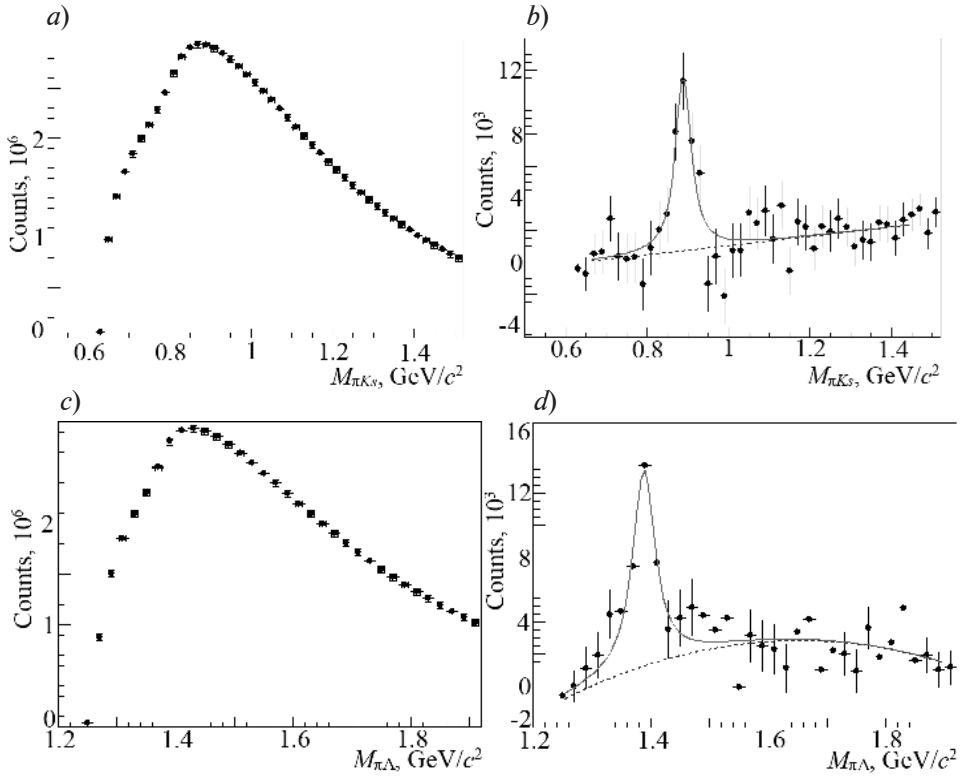


Рис. 2. Спектры инвариантной массы пар πK_S (*a*, *b*) и $\pi\Lambda$ (*c*, *d*) (черные символы) в столкновениях ядер висмута до (*a*, *c*) и после (*b*, *d*) вычитания комбинаторного фона (квадраты); (Bi + Bi) $\sqrt{S_{NN}}$ = 9,2 ГэВ. Спектры восстановлены в областях поперечных импульсов p_T пар πK_S и $\pi\Lambda$ $0{,}4 < p_T\pi^{Ks} < 0{,}6$ ГэВ/*c* и $0{,}4 < p_T^{\pi\Lambda} < 0{,}6$ ГэВ/*c* соответственно.
Использованы: функция Брейта – Вигнера, свернутая с функцией Гаусса, описывающая пик (сплошная линия), и полином второй степени, описывающий коррелированный фон (пунктир)

Функция аппроксимации включает в себя свертку функции Брейта – Вигнера (для описания спектральной формы резонанса) и функции Гаусса (для учета массового разрешения экспериментальной установки MPD), а также полином для учета остаточного фона. Интеграл свертки функции Брейта – Вигнера и функции Гаусса брался в качестве значения выхода.

Для оценки массового разрешения для каждого анализируемого диапазона значений поперечного импульса строилось распределение разницы значений сгенерированной и восстановленной массы изучаемого резонанса. Данное распределение аппроксимировалось функцией Гаусса, а ширина, полученная из аппроксимации, принималась за массовое разрешение [10]. На рис. 3 представлены зависимости массового разрешения экспериментальной установки MPD от значения поперечного импульса в случае восстановления распадов

$$K^*(892)^{\pm} \to K_S + \pi^{\pm}\ (a) \text{ и } \Sigma(1385)^{\pm} \to \Lambda + \pi^{\pm}\ (b).$$

На рис. 4 представлены распределения эффективности восстановления распадов

$$K^*(892)^{\pm} \to K_S + \pi^{\pm}\ (a) \text{ и } \Sigma(1385)^{\pm} \to \Lambda + \pi^{\pm}\ (b)$$

в (Bi + Bi)-столкновениях при энергии $\sqrt{S_{NN}}$ = 9,2 ГэВ в разных диапазонах по центральности столкновений. Распределения получены в виде зависимости от значения поперечного импульса. Если в случае $K^*(892)^{\pm}$-мезонов эффективность восстановления в области малых значений поперечного импульса хотя и мала, но все же превышает нулевое значение, то в случае $\Sigma(1385)^{\pm}$-барионов эффективность падает вплоть до нуля, что вводит ограничения на значения поперечного импульса, минимально достижимые для восстановления сигнала от распадов барионов. При увеличении поперечного импульса, эффективности восстановления $K^*(892)^{\pm}$- и $\Sigma(1385)^{\pm}$-резонансов возрастают и достигают значения 0,2, после чего остаются стабильными. Это означает, что максимально достижимые значения поперечного импульса ограничены лишь объемом набранной статистики.

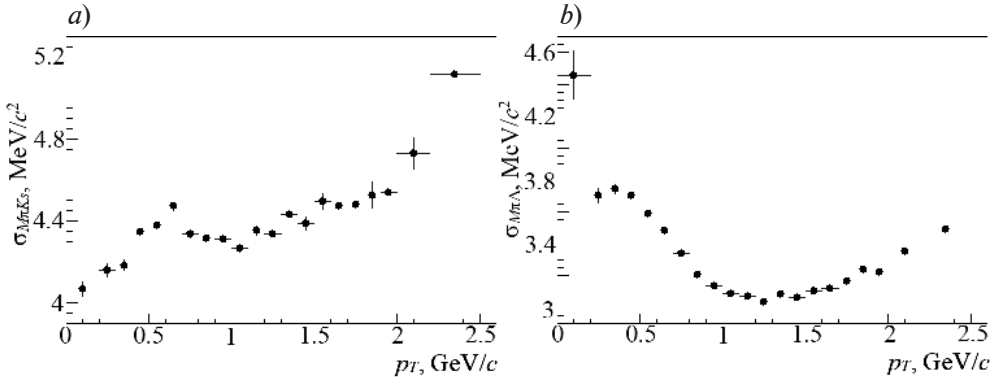


Рис. 3. Зависимости массового разрешения многофункционального детектора MPD ($\sigma_{M\pi K_S}$ и $\sigma_{M\pi\Lambda}$) от поперечного импульса p_T пар πK_S (*a*) и $\pi\Lambda$ (*b*) для распадов $K^*(892)^{\pm} \rightarrow K_S + \pi^{\pm}$ (*a*) и $\Sigma(1385)^{\pm} \rightarrow \Lambda + \pi^{\pm}$ (*b*) в (Bi + Bi)-столкновениях при энергии $\sqrt{S_{NN}}$ = 9,2 ГэВ

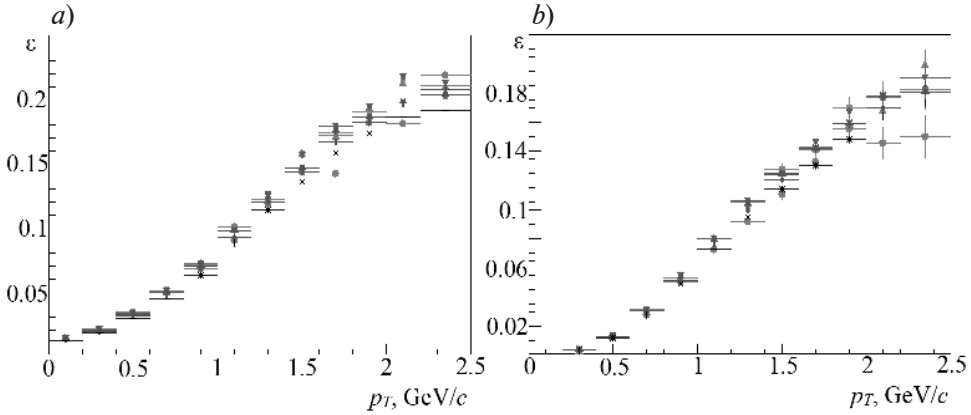


Рис. 4. Зависимости эффективности ε регистрации $K^*(892)^{\pm}$- и $\Sigma(1385)^{\pm}$-резонансов в каналах распада $K^*(892)^{\pm} \rightarrow K_S + \pi^{\pm}$ (*a*) и $\Sigma(1385)^{\pm} \rightarrow \Lambda + \pi^{\pm}$ (*b*) с помощью MPD от поперечного импульса.
Эффективность была вычислена для (Bi + Bi)-столкновений при энергии $\sqrt{S_{NN}}$ = 9,2 ГэВ для семи интервалов по центральности, %: 0 – 10 (∗), 10 – 20 (♦), 20 – 30 (⋆), 30 – 40 (▼), 40 – 50 (▲), 50 – 60 (■) и 60 – 90(•)

Результаты расчетов

Для построения зависимости инвариантных выходов от поперечного импульса (так называемого спектра по поперечному импульсу), для каждого из рассматриваемых интервалов по поперечному импульсу и интервалов по центральности (Bi + Bi)-столкновений дифференциальные выходы были рассчитаны по следующей формуле [10]:

$$\frac{d^2N}{dp_T dy} = \frac{N(p_T)}{N_{ev}\varepsilon(p_T)\Delta p_T \Delta y},$$

где $N(p_T)$ – выходы $K^*(892)^{\pm}$- и $\Sigma(1385)^{\pm}$-резонансов; N_{ev} – число анализируемых столкновений; p_T, ГэВ/c, – поперечный импульс $K^*(892)^{\pm}$- и $\Sigma(1385)^{\pm}$-резонансов; Δp_T, ГэВ/c, – диапазон поперечных импульсов, в пределах которого определяются выходы этих резонансов; Δy – область быстрот от −0,5 до 0,5; $\varepsilon(p_T)$ – эффективность регистрации $K^*(892)^{\pm}$- и $\Sigma(1385)^{\pm}$-резонансов, равная геометрическому аксептансу детектора MPD для исследуемых адронных распадов резонансов, умноженному на усредненные вероятности распадов по каналам

$$K^*(892)^{\pm} \to K_S + \pi^{\pm} \text{ и } \Sigma(1385)^{\pm} \to \Lambda + \pi^{\pm}.$$

Спектры по поперечному импульсу для $K^*(892)^{\pm}$- и $\Sigma(1385)^{\pm}$-резонансов показаны на рис. 5. Спектры получены для различных интервалов по центральности (Bi + Bi)-столкновений при энергии $\sqrt{S_{NN}}$ = 9,2 ГэВ в области быстрот $|y| < 0{,}5$. Там же для сравнения представлены реальные спектры по поперечному импульсу $K^*(892)^{\pm}$- и $\Sigma(1385)^{\pm}$-резонансов, сгенерированные генератором событий. Видно, что для спектров характерно подобие, что доказывает адекватность разработанной нами методики анализа. Также из полученных спектров по поперечному импульсу видно, что для измерения свойств $K^*(892)^{\pm}$- и $\Sigma(1385)^{\pm}$-резонансов в адронных каскадных каналах распада

$$K^*(892)^{\pm} \to K_S + \pi^{\pm} \text{ и } \Sigma(1385)^{\pm} \to \Lambda + \pi^{\pm}$$

в зависимости от поперечного импульса и центральности столкновений достаточно выборки, превышающей 50 млн. (Bi + Bi)-столкновений.

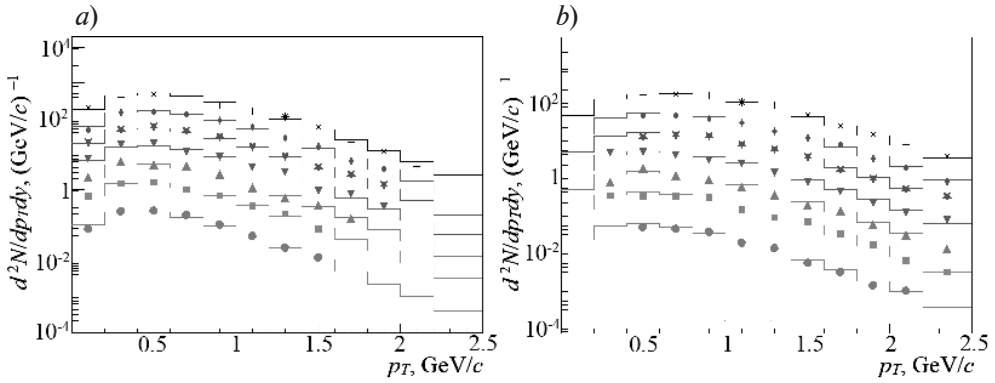


Рис. 5. Восстановленные спектры по поперечному импульсу (символы) и аналогичные спектры, первоначально сгенерированные генератором событий (линии) для $K^*(892)^{\pm}$- (*a*) и $\Sigma(1385)^{\pm}$ (*b*) -резонансов в области быстрот $|y| < 0{,}5$.

Эти данные относятся к тем же столкновениям и энергии, для тех же интервалов центральности и символик, которые приведены на рис. 4. Для наглядности спектры показаны на одном графике, для чего они соответственно увеличены

Заключение

Таким образом, в статье представлены результаты исследования возможности измерения свойств $K^*(892)^{\pm}$- и $\Sigma(1385)^{\pm}$-резонансов в столкновениях ядер висмута при энергии $\sqrt{S_{NN}}$ = 9,2 ГэВ на экспериментальной установке MPD, на ускорителе NICA. Исследование выполнено путем моделирования столкновений ядер висмута и восстановления следующих адронных каскадных распадов:

$$\Sigma(1385)^- \to \Lambda + \pi^-,$$

$$\Sigma(1385)^+ \to \Lambda + \pi^+ \ (\Lambda \to p + \pi^-),$$

$$K^*(892)^+ \to K_S + \pi^+,$$

$$K^*(892)^- \to K_S + \pi^- \ (K_S \to \pi^+ + \pi^-).$$

При этих распадах получены зависимости основных параметров процесса от поперечного импульса для различных интервалов по центральности (Bi + Bi)-столкновений в

области быстрот от −0,5 до 0,5. Установлено, что накопление более 50 млн. этих столкновений достаточно для восстановления свойств $K^*(892)^{\pm}$- и $\Sigma(1385)^{\pm}$-резонансов с удовлетворительной точностью для изучения рождения $K^*(892)^{\pm}$- и $\Sigma(1385)^{\pm}$-резонансов в широкой области поперечных импульсов: от 0 для $K^*(892)^{\pm}$-мезонов и от 0,2 для $\Sigma(1385)^{\pm}$-барионов до 2,5 ГэВ/c для обоих резонансов и центральностей (Bi + Bi)-столкновений с интервалом 10 % для центральных и полуцентральных столкновений, а также с интервалом 30 % для периферийных.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Adcox K., Adler S. S., Afanasiev S., et al.** (PHENIX Collaboration). Formation of dense partonic matter in relativistic nucleus−nucleus collisions at RHIC: Experimental evaluation by the PHENIX Collaboration // Nuclear Physics A. 2005. Vol. 757. No. 1−2. Pp. 184−283.

2. **Aamodt K., Abelev B., Quintana A. A., et al.** (ALICE Collaboration). Higher harmonic anisotropic flow measurements of charged particles in Pb-Pb collisions at $\sqrt{S_{NN}}$ = 2.76 TeV // Physical Review Letters. 2011. Vol. 107. No. 3. P. 032301.

3. **Schenke B., Shen C., Tribedy P.** Hybrid color glass condensate and hydrodynamic description of the relativistic heavy ion collider small system scan // Physics Letters B. 2020. Vol. 803 (10 April) P. 135322.

4. **Andronic A., Braun-Munzinger P., Redlich K., Stachel J.** Decoding the phase structure of QCD via particle production at high energy // Nature. 2018. Vol. 561. No. 7723. Pp. 321−330.

5. **Heinz U. W., Kestin G.** Jozso's legacy: Chemical and kinetic freeze-out in heavy-ion collisions // The European Physical Journal Special Topics. 2008. Vol. 155. No. 1. Pp. 75−87.

6. **Steinheimer J., Aichelin J., Bleicher M., Stöcker H.** Influence of the hadronic phase on observables in ultrarelativistic heavy ion collisions // Physical Review C. 2017. Vol. 95. No. 6. P. 064902.

7. **Riabov V.** Short-lived resonances as probes of the medium produced in heavy-ion collisions // Particles. 2021. Vol. 4. No. 1. Pp. 1−10.

8. **Acharya S., Adamová D., Adler A., et al.** (ALICE Collaboration). Evidence of rescattering effect in Pb−Pb collisions at the LHC through production of $K^*(892)^0$ and $\phi(1020)$ mesons // Physics Letters B. 2020. Vol. 802 (10 March) P. 135225.

9. **Workman R. L., Burkert V. D., Crede V., et al.** (Particle Data Group and Others). Review of particle physics // Progress of Theoretical and Experimental Physics. 2022. Vol. 2022. No. 8. P. 083C01.

10. **Бердников Я. А., Иванищев Д. А., Котов Д. О., Малаев М. В., Рябов А. Ю.** Возможности измерять свойства φ(1020)-мезона в столкновениях ядер висмута при энергии 9,2 ГэВ в ускорителе NICA на экспериментальной установке MPD // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2025. Т. 18. № 1. С. 129−141.

11. **Abgaryan V., Acevedo Kado R., Afanasyev S. V., et al.** Status and initial physics performance studies of the MPD experiment at NICA // The European Physical Journal A. 2022. Vol. 58. No. 7. P. 140.

12. **Ivanishchev D., Kotov D., Malaev M., Riabov V., Riabov Y.** Resonance reconstruction in the MPD // Particles. 2021. Vol. 4. No. 1. Pp. 29−36.

13. **Иванищев Д. А., Котов Д. О., Крышень Е. Л., Малаев М. В., Рябов В. Г., Рябов Ю. Г.** Адронные резонансы как пробники поздней адронной фазы в столкновениях тяжелых ионов при энергиях ускорителя NICA // Физика элементарных частиц и атомного ядра. 2023. Т. 54. № 3. С. 461−472.

REFERENCES

1. **Adcox K., Adler S. S., Afanasiev S. V., et al.** (PHENIX Collaboration), Formation of dense partonic matter in relativistic nucleus−nucleus collisions at RHIC: Experimental evaluation by the PHENIX Collaboration, Nucl. Phys. A. 757 (1−2) (2005) 184−283.

2. **Aamodt K., Abelev B., Quintana A. A., et al.** (ALICE Collaboration), Higher harmonic anisotropic flow measurements of charged particles in Pb-Pb collisions at $\sqrt{S_{NN}}$ = 2.76 TeV, Phys. Rev. Lett. 107 (3) (2011) 032301.

3. **Schenke B., Shen C., Tribedy P.,** Hybrid color glass condensate and hydrodynamic description of the relativistic heavy ion collider small system scan, Phys. Lett. B. 803 (10 April) (2020) 135322.

4. **Andronic A., Braun-Munzinger P., Redlich K., Stachel J.,** Decoding the phase structure of QCD via particle production at high energy, Nature. 561 (7723) (2018) 321–330.

5. **Heinz U. W., Kestin G.,** Jozso's legacy: Chemical and kinetic freeze-out in heavy-ion collisions. Eur. Phys. J. Spec. Top. 155 (1) (2008) 75–87.

6. **Steinheimer J., Aichelin J., Bleicher M., Stöcker H.,** Influence of the hadronic phase on observables in ultrarelativistic heavy ion collisions, Phys. Rev. C. 95 (6) (2017) 064902.

7. **Riabov V.,** Short-lived resonances as probes of the medium produced in heavy-ion collisions, Particles. 4 (1) (2021) 1–10.

8. **Acharya S., Adamová D., Adler A., et al.** (ALICE Collaboration), Evidence of rescattering effect in Pb–Pb collisions at the LHC through production of $K^*(892)^0$ and $\phi(1020)$ mesons, Phys. Lett. B. 802 (10 March) (2020) 135225.

9. **Workman R. L., Burkert V. D., Crede V., et al.** (Particle Data Group and Others), Review of particle physics, Prog. Theor. Exp. Phys. 2022 (8) (2022) 083C01.

10. **Berdnikov Ya. A., Ivanishchev D. A., Kotov D. O., et al.,** Feasibility to measure the properties of $\varphi(1020)$ meson in collisions of bismuth nuclei at an energy of 9.2 GeV in the NICA collider using the MPD experimental setup, St. Petersburg State Polytechnical University Journal. Physics and Mathematics. 18 (1) (2025) 129–141. (in Russian).

11. **Abgaryan V., Acevedo Kado R., Afanasyev S. V., et al.,** Status and initial physics performance studies of the MPD experiment at NICA, Eur. Phys. J. A. 58 (7) (2022) 140.

12. **Ivanishchev D., Kotov D., Malaev M., et al.,** Resonance reconstruction in the MPD, Particles. 4 (1) (2021) 29–36.

13. **Ivanishchev D. A., Kotov D. O., Kryshen E. L., et al.,** Hadronic resonances as probes of late hadronic phase in heavy-ion collisions at NICA energies, PEPAN. 54 (3) (2023) 461–472.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

БЕРДНИКОВ Ярослав Александрович – *доктор физико-математических наук, профессор Высшей школы фундаментальных физических исследований Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия.*
195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
yberdnikov1947@gmail.com
ORCID: 0000-0003-0309-5917

ИВАНИЩЕВ Дмитрий Александрович – *кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Высшей школы фундаментальных физических исследований Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия.*
195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
ivanishchev_da@pnpi.nrcki.ru
ORCID: 0000-0003-3298-3702

КОТОВ Дмитрий Олегович – *кандидат физико-математических наук, доцент Высшей школы фундаментальных физических исследований Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия.*
195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
Dmitriy.kotov@gmail.com
ORCID: 0000-0002-3395-0454

МАЛАЕВ Михаил Владимирович – *кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Высшей школы фундаментальных физических исследований Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия.*
195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
Mmalayev@gmail.com
ORCID: 0009-0001-9974-0169

РЯБОВ Андрей Юрьевич – *аспирант Петербургского института ядерной физики имени Б. П. Константинова НИЦ «Курчатовский институт», г. Гатчина Ленинградской области, Россия.*
188300, Россия, Ленинградская область, г. Гатчина, микрорайон Орлова Роща, 1
andrei.riabov@cern.ch
ORCID: 0009-0007-9874-9819

THE AUTHORS

BERDNIKOV Yaroslav A.
Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University
29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia
yberdnikov1947@gmail.com
ORCID: 0000-0003-0309-5917

IVANISHCHEV Dmitry A.
Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University
29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia
ivanishchev_da@pnpi.nrcki.ru
ORCID: 0000-0003-3298-3702

KOTOV Dmitry O.
Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University
29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia
Dmitriy.kotov@gmail.com
ORCID: 0000-0002-3395-0454

MALAEV Mikhail V.
Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University
29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia
Mmalayev@gmail.com
ORCID: 0009-0001-9974-0169

RIABOV Andrei Yu.
Petersburg Nuclear Physics Institute named by B. P. Konstantinov of NRC "Kurchatov Institute"
1, Orlova Roshcha (Mcr.), Gatchina, Leningrad Region, 188300, Russia
andrei.riabov@cern.ch
ORCID: 0009-0007-9874-9819

Статья поступила в редакцию 16.02.2025. Одобрена после рецензирования 19.02.2025. Принята 19.02.2025.
Received 16.02.2025. Approved after reviewing 19.02.2025. Accepted 19.02.2025.

© Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, 2025

Прикладная и вычислительная математика

Научная статья
УДК 519.65, 53.088
DOI: https://doi.org/10.18721/JPM.18212

ОБРАТНАЯ ЗАДАЧА СИСТЕМ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ В СВЯЗИ С ИЗУЧЕНИЕМ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ И БИОМЕДИЦИНСКИХ ПРОЦЕССОВ

А. П. Головицкий ✉

Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
Санкт-Петербург, Россия

✉ alexandergolovitski@yahoo.com

Аннотация. В работе представлен новый метод решения задачи вычисления априори неизвестных и не поддающихся прямым измерениям параметров, входящих в состав систем дифференциальных уравнений, адекватно описывающих имеющиеся экспериментальные данные, но не имеющих аналитической формы решения. Задачи такого рода нередко встречаются при физических исследованиях полупроводниковых материалов, а также в электронике, биофизике и медицинской физике. Новизна заключается в предложенной идее численного расчета частных производных, что позволило применить для решения такой задачи метод нелинейной аппроксимации Левенберга – Марквардта. На конкретных примерах показано, что погрешность вычисления значений параметров оказывается не больше погрешности экспериментальных данных.

Ключевые слова: обратная задача, система дифференциальных уравнений, косвенные измерения, метод Левенберга –Марквардта

Финансирование: Работа выполнена в рамках Государственного задания на проведение фундаментальных исследований (код темы FSEG-2023-0016).

Для цитирования: Головицкий А. П. Обратная задача систем дифференциальных уравнений в связи с изучением полупроводниковых материалов и биомедицинских процессов // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2025. Т. 18. № 2. С. 132–143. DOI: https://doi.org/10.18721/ JPM.18212

Статья открытого доступа, распространяемая по лицензии CC BY-NC 4.0 (https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/)

Original article
DOI: https://doi.org/10.18721/JPM.18212

AN INVERSE PROBLEM OF DIFFERENTIAL EQUATION SYSTEMS IN CONNECTION WITH THE STUDY OF SEMICONDUCTOR MATERIALS AND BIOMEDICINAL PROCESSES

A. P. Golovitskii ✉

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, St. Petersburg, Russia

✉ alexandergolovitski@yahoo.com

Abstract. This paper puts forward a new method of solving the problem for calculating the unknown and non-measurable parameters, that are included in a system of differential equations, whose solution adequately reproduces the given experimental data, but has no analytical form. The problems of this kind are often found in physical research of semiconductor materials, biomedical processes and in electronics. The novelty lies in the proposed idea of numerical calculations of partial derivatives which has made it possible to adapt the Levenberg – Marquardt method of non-linear approximations for solving the said problem. Our specific examples showed that calculation errors of the parameter values were not more than the experimental errors.

© Головицкий А. П., 2025. Издатель: Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого.

Keywords: inverse problem, differential equation system, indirect measurements, Levenberg – Marquardt method

Funding: The reported study was carried out within the framework of the State Assignment for Fundamental Research (Subject Code FSEG-2023-0016).

For citation: Golovitskii A. P., An inverse problem of differential equation systems in connection with the study of semiconductor materials and biomedical processes, St. Petersburg State Polytechnical University Journal. Physics and Mathematics. 18 (2) (2025) 132–143. DOI: https://doi.org/10.18721/JPM.18212

This is an open access article under the CC BY-NC 4.0 license (https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/)

Введение

Системы обыкновенных дифференциальных уравнений (ДУ), имеющие решения в виде периодических нелинейных незатухающих колебаний, широко используются для математического моделирования автоколебательных физических, химических и биологических процессов [1 – 4, 10]. Аргументом этих решений обычно является время t.

Реальные процессы живой и неживой природы, как правило, включают большое количество отдельных подпроцессов или стадий разного рода – часто самих по себе очень сложных и многоступенчатых, особенно если речь идет о сложных процессах протекания тока в полупроводниковых материалах [10] или о биологических процессах [3 – 6, 13]. В идеале в их модельное описание требуется вовлекать большое количество связанных между собой переменных, что усложняет анализ, приводит к плохой обусловленности моделей и неустойчивости модельных решений, обычно получаемых численно, так как весьма часто оказывается, что аналитических решений таких моделей не существует.

В связи с изложенным, исследователь вынужден упрощать модели для придания им ясности и устойчивости, т. е. сокращать число переменных, пренебрегая какими-то маловажными (на его взгляд) реакциями и объединять другие в комплексы реакций, с целью количественного учета (хотя бы не в полной мере) влияния тех многих реакций, которые не определяют качественного протекания рассматриваемого процесса в целом.

Для сохранения количественной адекватности упрощенных моделей, включающих такие объединенные комплексы реакций, необходимо правильно задать их скоростные коэффициенты, которые фактически становятся подгоночными параметрами.

Здесь уместно добавить, что даже скорости отдельных конкретных биохимических реакций или значения некоторых параметров новых полупроводниковых материалов тоже бывают известны довольно приблизительно; разброс данных у разных авторов велик.

Итак, модели могут включать неизвестные или «плохо» известные параметры. И было бы очень желательно уметь вычислять и уточнять их значения с целью получения новой количественной физической информации.

Если переменные, составляющие решение системы ДУ, измерены экспериментально, то появляется возможность вычисления неизвестных параметров при сопоставлении модельных расчетных и экспериментальных результатов. Такая обратная задача системы ДУ может стать основой косвенных экспериментальных измерений – когда неизвестные параметры нельзя измерить непосредственно, но можно их рассчитать через известную связь (модель) с другими, измеряемыми величинами и/или переменными.

Разработка методики решения такой обратной задачи и ее тестирование составляют цели настоящей работы.

Постановка задачи

В общем виде задача формулируется следующим образом. Имеются данные эксперимента о переменных $u(t_i)$, $v(t_i)$, $w(t_i)$,..., зарегистрированных (с погрешностью) в k моментах времени t_i.Также имеется система ДУ:

© Golovitskii A. P., 2025. Published by Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University.

$$\left.\begin{aligned}
\dot{\tilde{u}} &= f(t,\tilde{u},\tilde{v},\tilde{w},...,a,b,c,...)\\
\dot{\tilde{v}} &= g(t,\tilde{u},\tilde{v},\tilde{w},...,a,b,c,...)\\
\dot{\tilde{w}} &= h(t,\tilde{u},\tilde{v},\tilde{w},...,a,b,c,...)\\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots
\end{aligned}\right\}, \qquad (1)$$

имеющая N компонент решения

$$\tilde{u}(t_i,a,b,c,\ ...),\ \tilde{v}(t_i,a,b,c,\ ...),\ \tilde{w}(t_i,a,b,c,\ ...),\ldots .$$

Полагается, что система (1) не имеет аналитического решения и что компоненты решения (1) можно найти только численно.

Положим также, что эти компоненты способны адекватно соответствовать данным эксперимента, обозначенным далее как

$$u_i \equiv u(t_i),\ v_i \equiv v(t_i),\ w_i \equiv w(t_i),\ \ldots .$$

Пусть начальные условия всех уравнений (1) заданы в условном начале отсчета времени t_0; тогда система ДУ (1) является задачей Коши. Требуется найти неизвестные численные значения параметров a, b, c, ..., входящих в систему (1), которые минимизируют функционал сумм квадратов уклонений компонент решения системы (1) от соответствующих им экспериментальных данных:

$$\begin{aligned}
S = \sum_{i=1}^{k}[\tilde{u}(t_i,a,b,c,\ ...)-u_i]^2 + \sum_{i=1}^{k}[\tilde{v}(t_i,a,b,c,\ ...)-v_i]^2 +\\
+\sum_{i=1}^{k}[\tilde{w}(t_i,a,b,c,\ ...)-w_i]^2 + ... \to \min_{a,b,c,...}.
\end{aligned} \qquad (2)$$

Число сумм в функционале S равно n – числу тех переменных системы (1), для которых получены экспериментальные данные.

Стоит отметить, что в ходе выполнения настоящей работы выяснилось, что наличие данных эксперимента для всех N переменных системы (1) не обязательно. Для вычисления параметров с приемлемой точностью достаточно данных о меньшем числе переменных $n < N$, а нередко – всего об одной переменной.

Задача, подобная сформулированной в данном разделе, ставилась ранее в статье [5] применительно к модели реакции Белоусова – Жаботинского [6]. «Экспериментальные» данные в работе [5] моделировались решением прямой задачи; какой-либо дополнительной модельной погрешности этих данных не вводилось. Поиск минимума S по параметрам был проведен авторами работы [5] по методу Хука – Дживса [7], который представляет собой один из вариантов метода покоординатного спуска [9]. Метод является прямым, так что обратная задача (2) фактически решалась методом перебора решений прямой задачи (1). Для таких методов решения обратных задач сходимость гарантируется лишь в весьма малой окрестности минимума; также характерны большое время счета и невысокая точность результатов. Точность вычисления трех скоростных коэффициентов, заявленная в статье [5], оказалась не вполне удовлетворительной: 12, 14 и 420 %.

Алгоритм решения задачи

Для нахождения параметров, минимизирующих функционал (2), в настоящей работе предлагается альтернативный метод, который по идее близок к методу нелинейной аппроксимации Левенберга – Марквардта [11], включающему элементы градиентного спуска наряду с предобусловливанием и регуляризацией.

Тот факт, что решение (1), хотя и существует, но аналитический вид его компонент

$$\tilde{u}(t_i,a,b,c,\ ...),\ \tilde{v}(t_i,a,b,c,\ ...),\ \tilde{w}(t_i,a,b,c,\ ...),\ ...$$

остается неизвестным, вынуждает допустить нелинейную зависимость компонент от параметров a, b, c, ... Поэтому для нахождения последних целесообразно применить один из методов нелинейной минимизации функционала S.

Все такие методы основаны на идее линеаризации уклонений

$$\tilde{u}(t_i, a, b, c, \ldots) - u_i;\ \tilde{v}(t_i, a, b, c, \ldots) - v_i;\ \tilde{w}(t_i, a, b, c, \ldots) - w_i;\ \ldots \text{ и т.д.}$$

относительно малых приращений параметров da, db, dc, ...

Допустим, что из физических соображений известен некий стартовый набор параметров

$$a_0,\ b_0,\ c_0,\ \ldots \equiv \mathbf{p}_0.$$

Здесь имеет смысл попытаться сразу решить систему (1) со стартовым набором $\mathbf{p}_0$, рассчитать относительную невязку вида

$$\rho_0 = \frac{1}{n}\left\{\frac{\sum_{i=1}^{k}[\tilde{u}(t_i, a_0, b_0, c_0, \ldots) - u_i]^2}{\sum_{i=1}^{k} u_i^2} + \frac{\sum_{i=1}^{k}[\tilde{v}(t_i, a_0, b_0, c_0, \ldots) - v_i]^2}{\sum_{i=1}^{k} v_i^2} + \right.$$
$$\left. + \frac{\sum_{i=1}^{k}[\tilde{w}(t_i, a_0, b_0, c_0, \ldots) - w_i]^2}{\sum_{i=1}^{k} w_i^2} + \ldots\right\}^{1/2} \qquad (3)$$

и сопоставить ее с относительной погрешностью эксперимента ρ.

Если окажется, что $\rho_0 \approx \rho$, то можно полагать, что искомые параметры угаданы. Но обычно бывает не так, и $\rho_0 > \rho$. Если же значение ρ_0 чересчур превышает величину ρ, то стоит попытаться уточнить стартовый набор методом проб и ошибок, варьируя a_0, b_0, c_0, ..., находя ρ_0 по выражению (3) и сравнивая значения ρ_0 и ρ.

Добавим, что зависимости некоторых компонент решения (1) от времени часто имеют вид последовательности узких импульсов с большой скважностью. Практика показывает, что уверенная сходимость гарантируется при перекрытии импульсов решения (1) с соответствующими экспериментальными данными, составляющем не менее 10%.

Далее разлагаем уклонения на i-м месте:

$$\tilde{u}(t_i, a_0, b_0, c_0, \ldots) - u_i;\ \ \tilde{v}(t_i, a_0, b_0, c_0, \ldots) - v_i;\ \ \tilde{w}(t_i, a_0, b_0, c_0, \ldots) - w_i;\ \ldots \qquad (4)$$

в окрестности a_0, b_0, c_0, ... в ряды Тейлора по приращениям параметров da, db, dc, ... и удерживаем лишь линейные члены разложения:

$$S = \sum_{i=1}^{k}\left\{\left[\tilde{u}(t_i, a_0, b_0, c_0, \ldots) - u_i + \left.\frac{\partial \tilde{u}(t_i)}{\partial a}\right|_{\mathbf{p}_0} da + \left.\frac{\partial \tilde{u}(t_i)}{\partial b}\right|_{\mathbf{p}_0} db + \ldots\right]^2 + \right.$$
$$+\left[v(t_i, a_0, b_0, c_0, \ldots) - v_i + \left.\frac{\partial \tilde{v}(t_i)}{\partial a}\right|_{\mathbf{p}_0} da + \left.\frac{\partial \tilde{v}(t_i)}{\partial b}\right|_{\mathbf{p}_0} db + \ldots\right]^2 + \qquad (5)$$
$$\left.+\left[\tilde{w}(t_i, a_0, b_0, c_0, \ldots) - w_i + \left.\frac{\partial \tilde{w}(t_i)}{\partial a}\right|_{\mathbf{p}_0} da + \left.\frac{\partial \tilde{w}(t_i)}{\partial b}\right|_{\mathbf{p}_0} db + \ldots\right]^2 + \ldots\right\}.$$

Тем самым задача (2) оказывается линеаризованной относительно приращений da, db, dc, ...

Затем, как в линейном методе наименьших квадратов, следует найти частные производные

$$\frac{\partial S}{\partial [da]}, \frac{\partial S}{\partial [db]}, \frac{\partial S}{\partial [dc]}, \ldots,$$

приравнять их нулю, и тогда можно получить систему линейных алгебраических уравнений (СЛАУ) относительно неизвестных da, db, dc, ... :

$$\begin{cases} A_{aa}[da]+A_{ab}[db]+A_{ac}[dc]+\ldots=A_{a0}, \\ A_{ba}[da]+A_{bb}[db]+A_{bc}[dc]+\ldots=A_{b0}, \\ A_{ca}[da]+A_{cb}[db]+A_{cc}[dc]+\ldots=A_{c0}, \\ \quad\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \end{cases} \tag{6}$$

$$\left.\begin{aligned} A_{ab}&=\sum_{i=1}^{k}\left[\left.\frac{\partial\tilde{u}(t_i)}{\partial a}\right|_{\mathbf{p}_0}\left.\frac{\partial\tilde{u}(t_i)}{\partial b}\right|_{\mathbf{p}_0}+\left.\frac{\partial\tilde{v}(t_i)}{\partial a}\right|_{\mathbf{p}_0}\left.\frac{\partial\tilde{v}(t_i)}{\partial b}\right|_{\mathbf{p}_0}+\left.\frac{\partial\tilde{w}(t_i)}{\partial a}\right|_{\mathbf{p}_0}\left.\frac{\partial\tilde{w}(t_i)}{\partial b}\right|_{\mathbf{p}_0}+\ldots\right]; \\ A_{a0}&=-\sum_{i=1}^{k}\left\{\left.\frac{\partial\tilde{u}(t_i)}{\partial a}\right|_{\mathbf{p}_0}[\tilde{u}(t_i,a_0,b_0,c_0,\ldots)-u_i]+\left.\frac{\partial\tilde{v}(t_i)}{\partial a}\right|_{\mathbf{p}_0}[\tilde{v}(t_i,a_0,b_0,c_0,\ldots)-v_i]+\ldots\right\}. \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

Главной проблемой осуществления метода линеаризации для нахождения параметров систем ДУ, в отличие от других методов нелинейной минимизации (включая и метод Левенберга – Марквардта), является невозможность аналитического расчета частных производных в системе (7), так как исходно делалось предположение, что система (1) не имеет аналитического решения.

В настоящей работе предлагается находить частные производные численно.

Зададим стартовый набор $\mathbf{p}_0 \equiv a_0, b_0, c_0, \ldots$ и начальные условия системы (1) из экспериментальных данных. Решим систему (1) численно и найдем компоненты решения

$$\tilde{u}(t_i,a_0,b_0,c_0,\ldots),\tilde{v}(t_i,a_0,b_0,c_0,\ldots),\ \ldots \quad \text{и т.д.}$$

После этого зададим малое приращение параметру a_0: такое, что $|\delta a| << |a_0|$, а все остальные параметры оставим без изменений. Подставим $a_0 + \delta a$ в систему (1) вместо a_0, решим ее с теми же начальными условиями и найдем

$$\tilde{u}(t_i,a_0+\delta a,b_0,c_0,\ldots),\ \tilde{v}(t_i,a_0+\delta a,b_0,c_0,\ldots),\ \ldots \quad \text{и т.д.}$$

Затем, вычислив отношение

$$\frac{\tilde{u}(t_i,a_0+\delta a,b_0,c_0,\ldots)-\tilde{u}(t_i,a_0,b_0,c_0,\ldots)}{\delta a}=\frac{\delta\tilde{u}(t_i,a_0,b_0,c_0,\ldots)}{\delta a}, \tag{8}$$

получим численный аналог частной производной

$$\left.\frac{\partial\tilde{u}(t_i,a,b,c,\ldots)}{\partial a}\right|_{\mathbf{p}_0}.$$

Таким же образом находятся частные производные $\left.\frac{\partial}{\partial a}\right|_{\mathbf{p}_0}$ и для остальных компонент решения (1).

Затем дается малое приращение параметру b_0 и так же находятся численные аналоги $\left.\frac{\partial}{\partial b}\right|_{\mathbf{p}_0}$ и т.д.

В итоге проблема расчета всех элементов СЛАУ (6) успешно решена.

Решением СЛАУ (6) станет вектор

$$d\mathbf{p} \equiv [da, db, dc, \ldots].$$

На первый взгляд, задачу (2) следует решать итеративно: задать стартовый набор параметров $\mathbf{p}_0$, составить и решить СЛАУ (6), найти $d\mathbf{p}$, затем $\mathbf{p}_1 = \mathbf{p}_0 + d\mathbf{p}$. После этого надо проверить, снизится ли величина S в формуле (2) при подстановке туда $\mathbf{p}_1$ вместо $\mathbf{p}_0$.

Если снизится, то $\mathbf{p}_1$ берется за $\mathbf{p}_0$ и начинается следующая итерация: снова решается система (1), составляется СЛАУ (6) и т.д., до тех пор, пока значение S, монотонно убывая, не стабилизируется.

Пока все выглядит логичным, поскольку здесь изложен давно разработанный метод Гаусса – Ньютона для поиска минимума. Однако в настоящей работе выяснилось, что в практике решения обратных задач систем ДУ этот метод фактически непригоден. При его использовании величина S часто вовсе не убывает – когда стартовое приближение не очень близко к набору параметров, дающему минимум, и/или когда матрица A из СЛАУ (6) плохо обусловлена [12].

При решении обратных задач систем ДУ методом Гаусса – Ньютона обычно на первой итерации получается, что $S(\mathbf{p}_1) > S(\mathbf{p}_0)$ вместо $S(\mathbf{p}_1) < S(\mathbf{p}_0)$, а нередко бывает, что $S(\mathbf{p}_1)$ оказывается много больше, чем $S(\mathbf{p}_0)$. Дело в том, что физические соображения часто дают такой набор a_0, b_0, c_0, ..., что ни приращения параметров da, db, dc, ..., ни уклонения (4) не являются достаточно малыми для того, чтобы пренебречь высшими членами рядов (5). Тогда все выражения, начиная с (5), строго говоря, неверны, т.е. не соответствуют задаче. Но все эти выражения соответствовали бы ей, если бы приращения da, db, dc, ... были бы малыми.

Поэтому далее предлагается, во-первых, как и в методе Левенберга – Марквардта [11], проделать с матрицей A предобуславливающую процедуру, именуемую масштабированием, при котором матрица A переходит в матрицу R:

$$R = \begin{pmatrix} 1 & r_{ab} & r_{ac} & \cdots \\ r_{ba} & 1 & r_{bc} & \cdots \\ r_{ca} & r_{cb} & 1 & \vdots \\ \vdots & \vdots & \cdots & \ddots \end{pmatrix}, \text{ где } \forall m,n>0 \;\; r_{mn} = \frac{A_{mn}}{\sqrt{A_{mm}A_{nn}}}. \tag{9}$$

При этом необходимо пересчитать и элементы столбца свободных членов СЛАУ (6):

$$\forall m>0 \;\; r_{m0} = A_{m0} \Big/ \sqrt{A_{mm}}. \tag{10}$$

Масштабированная СЛАУ вместо СЛАУ (6) в матричной форме приобретет вид

$$Rz = R_0, \tag{11}$$

а компоненты ее решения z_m (их число равно числу искомых параметров) окажутся связанными с компонентами решения СЛАУ (6) соотношением

$$\forall m>0 \;\; [d\mathbf{p}]_m = z_m \Big/ \sqrt{A_{mm}}. \tag{12}$$

СЛАУ (11) оказывается гораздо лучше обусловленной, а ее решение – более устойчивым, чем у СЛАУ (6).

Во-вторых, чтобы дополнительно улучшить обусловленность СЛАУ и ускорить сходимость метода, в настоящей работе, опираясь на результаты статьи [11], предлагается ввести дополнительную регуляризацию: к диагональным элементам матрицы R (которая является положительно определенной и имеет все положительные собственные числа) следует добавить положительное число μ – так называемый коэффициент вязкости. Помимо снижения числа обусловленности СЛАУ (12), введение коэффициента μ, согласно Левенбергу [11], принудительно делает приращения параметров малыми.

В итоге вместо СЛАУ (6) нужно решить следующую СЛАУ:

$$(R + I\mu)z = R_0, \tag{13}$$

где I – единичная матрица.

Величина μ должна уточняться в ходе решения задачи. На первой итерации рекомендуется взять $\mu \approx 0{,}1 - 0{,}3$.

После составления СЛАУ (6), преобразования ее к виду (13) и нахождения решения следует выполнить демасштабирование (12), тем самым вычисляя приращения искомых параметров *da*, *db*, *dc*, ... Затем находят

$$\mathbf{p}_1 = \mathbf{p}_0 + d\mathbf{p} \equiv a_0 + da, b_0 + db, c_0 + dc, \ldots = a_1, b_1, c_1, \ldots .$$

Далее подставляют найденные значения параметров a_1, b_1, c_1, ... в систему (1), решают ее, и рассчитывают невязку ρ_1:

$$\rho_1 = \frac{1}{n}\left\{ \frac{\sum_{i=1}^{k}[\tilde{u}(t_i, a_1, b_1, c_1, \ldots) - u_i]^2}{\sum_{i=1}^{k} u_i^2} + \frac{\sum_{i=1}^{k}[\tilde{v}(t_i, a_1, b_1, c_1, \ldots) - v_i]^2}{\sum_{i=1}^{k} v_i^2} + \right.$$
$$\left. + \frac{\sum_{i=1}^{k}[\tilde{w}(t_i, a_1, b_1, c_1, \ldots) - w_i]^2}{\sum_{i=1}^{k} w_i^2} + \ldots \right\}^{1/2} . \qquad (14)$$

Теперь следует проверить, будет ли $\rho_1 \approx \rho$. Если да, то искомые параметры найдены (это a_1, b_1, c_1, ...), поставленная задача успешно решена.

Конец вычислений.

В случае если $\rho_1 > \rho_0$, то итерация не засчитывается, величину μ надлежит увеличить (примерно в 1,5 раза) и следует вернуться к началу решения (13). Случается, что соотношение $\rho_1 > \rho_0$ вдруг возникает в ходе расчетов не на первой итерации. Тогда процедура увеличения μ может помочь восстановить сходимость и устойчивость. Если же μ достигла чересчур большой величины (превышает значение 2), то это указывает на ошибку в формулировании задачи, например, когда в системе ДУ имеется ошибка и система плохо соответствует экспериментальным данным.

Конец вычислений.

Если же $\rho_1 < \rho_0$, но все еще $\rho_1 > \rho$, то $\mathbf{p}_1$ берут за $\mathbf{p}_0$, а ρ_1 за ρ_0. Следует уменьшить величину μ (умножить на 0,6 − 0,9) и начать очередную итерацию: снова составить СЛАУ (6) и т.д.

Итерации проводятся, пока *S* не стабилизируется, а ρ_1 не станет примерно равным ρ.

Примеры решения обратных задач систем ДУ

В данном разделе в качестве примеров рассмотрены две широко известные модели, которые можно назвать классическими. Для численного решения системы (1) в настоящей работе применялся метод Рунге − Кутта IV порядка с апостериорным уточнением по Рунге [8, 9].

Модель автокаталитической реакции «Брюсселятор». (Модель I). Модель «Брюсселятор» [13] создана И. Пригожиным и Р. Лефевром первоначально в качестве «вычислительного эксперимента», т.е. с целью поиска и установления разумного физико-химического механизма протекания периодических биохимических реакций. Впоследствии модель позволила изучать свойства диссипативных структур в различных нелинейных системах, в том числе и нехимической природы. Модель не относится к какой-либо конкретной реакции, поэтому значения всех скоростей гипотетических промежуточных стадий реакции являлись подгоночными параметрами, значения которых подбирались так, чтобы решения модельных уравнений демонстрировали колебательный характер.

Система ДУ, предложенная в статье [13], имеет следующий вид:

$$\left.\begin{aligned} \dot{x} &= a - (b+1)x + x^2 y; \\ \dot{y} &= bx - x^2 y \end{aligned}\right\}.$$

Переменные $x(t)$ и $y(t)$ пропорциональны концентрациям веществ, участвующих в реакции, и, в принципе, могли бы быть измерены экспериментально. Значения параметров a и b полагались неизвестными.

Погрешность модельных «экспериментальных» данных по временным функциям $x(t)$ и $y(t)$ была взята для данного примера около 5%. Стартовые приближения для значений параметров a_0 и b_0 подбирались методом проб и ошибок. В итоге были взяты $a_0 = 1{,}0$; $b_0 = 2{,}5$. При этом уклонение $x_0(t)$ и $y_0(t)$ от «экспериментальных» данных составило 97% (рис. 1, *a*, *b*).

Результаты работы алгоритма после 18 итераций показаны на рис. 1, *c*, *d*: найденные значения параметров составили $a = 1{,}09$; $b = 3{,}16$: погрешность не превышала 1,3% (модельные значения 1,1 и 3,2), что следует признать хорошим результатом.

Приведенный пример показывает, что при наличии экспериментальных данных о временной зависимости концентраций реагентов и продуктов конкретной реакции можно было бы количественно определить скорости промежуточных ступеней этой реакции (что составляет суть косвенного эксперимента) и на этой основе установить механизм их протекания.

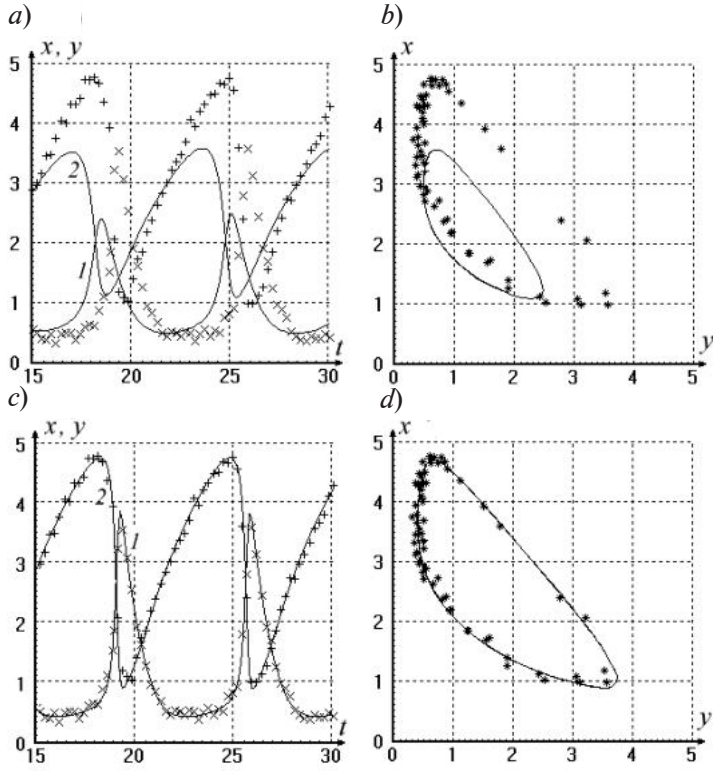


Рис. 1. Результаты решения для модели I обратной задачи системы ДУ относительно $x(t)$ (кривые *1*) и $y(t)$ (кривые *2*); на графиках показаны экспериментальные данные ((ЭД), символы) и результаты вычислений (линии): *a* – переменные, вычисленные из стартовых приближений параметров; *b* – предельный цикл, построенный по ЭД и по стартовым приближениям; *c* – переменные при найденных оптимальных значениях параметров и ЭД; *d* – предельные циклы, построенные по переменным с оптимальными значениями параметров и по ЭД

Модель периодической реакции «Орегонатор» (модель II). Эта модель предложена Р. Дж. Филдом и Р. М. Нойесом в работе [6] и является удачным примером тех «упрощенных» моделей, о которых говорилось во введении. Она описывает механизм целого класса реакций типа реакции Белоусова – Жаботинского, реально включающей порядка 80 разных стадий. Сводя такую сложносоставную реакцию к системе из всего трех уравнений для концентраций главных реагентов, авторы работы [6] неизбежно должны были подразделить всю массу промежуточных реакций на небольшое количество комплексов

с какими-то эффективными скоростями, уточнение величин которых более или менее удачно ведется до сих пор [5]. Однако заметим, что целью приведенного примера являлось не изучение самой реакции, а выявление достоинств предлагаемого в настоящей работе алгоритма по отношению к алгоритмам, применяемым другими авторами для решения обратной задачи одной и той же системы ДУ.

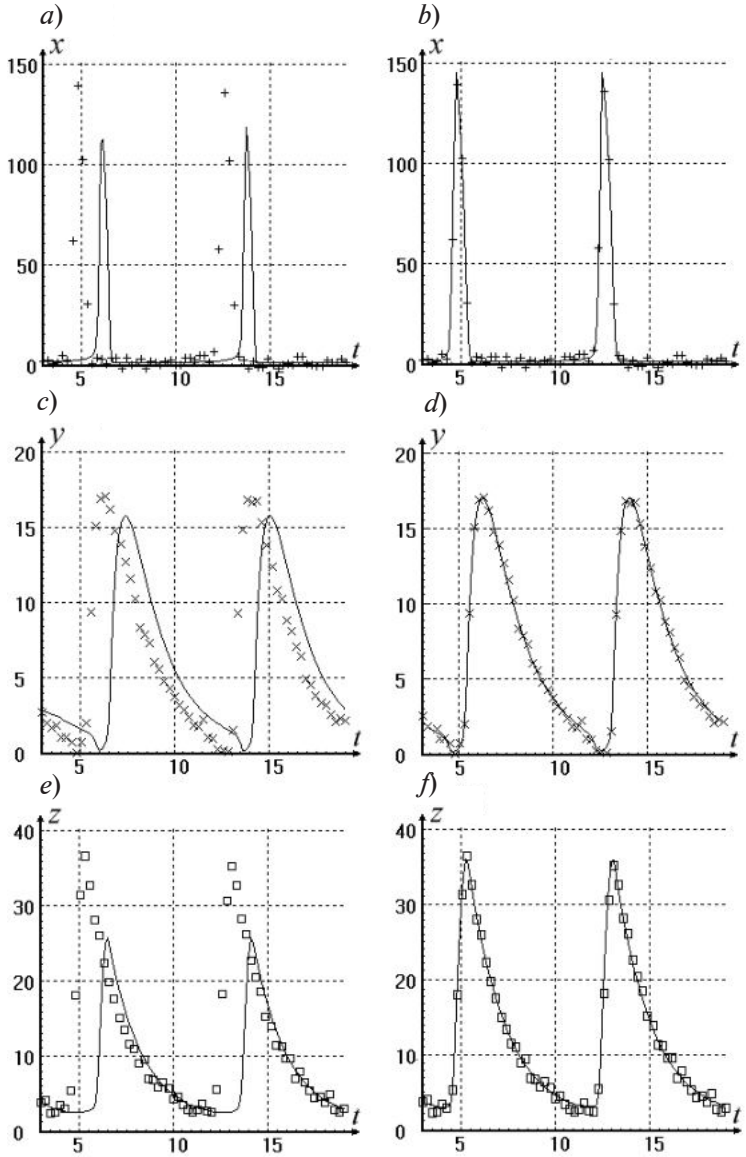


Рис. 2. Результаты решения обратной задачи системы ДУ (модель II): a, c, e – «экспериментальные» значения (символы) и компоненты решения системы (15) при стартовых приближениях параметров (линии); b, d, f – сравнение компонент решения системы (15) при найденных оптимальных значениях параметров (линии) с экспериментальными данными (символы)

Соответствующая система уравнений имеет следующий вид [6]:

$$\left.\begin{aligned} \dot{x} &= a(x + y - qx^2 - xy); \\ \dot{y} &= 2hz - y - xy; \\ \dot{z} &= (x - z)/2 \end{aligned}\right\}. \qquad (15)$$

Стартовые значения параметров, подобранные методом проб и ошибок, составляли:

$$a_0 = 30{,}0;\ q_0 = 0{,}005;\ h_0 = 1{,}0.$$

Вводимая погрешность «экспериментальных» данных была около 5%. Уклонение стартовых переменных $x_0(t)$, $y_0(t)$ и $z_0(t)$ от «экспериментальных» данных составило 84% (рис. 2, *a*, *c*, *e*). Результаты работы алгоритма представлены на рис. 2, *b*, *d*, *f*. После 21 итерации получено:

$$\rho_1 = 5{,}17\%;\ a = 34{,}6;\ q = 0{,}0059;\ h = 0{,}758;$$

уклонения параметров от модельных значений ($a = 33{,}3$; $q = 0{,}006$; $h = 0{,}75$) – не более 3,9%, что можно признать хорошим результатом.

При этом важно отметить, что точность результатов, полученных методом решения обратной задачи систем ДУ, который предложен в настоящей работе, оказалась порядка точности экспериментальных данных (это верно и для модели I) и существенно превышает точность упомянутых выше результатов, полученных прямым методом Хука – Дживса в статье [5] для той же модели «Орегонатор».

Оба приведенных здесь примера показывают, что представленный алгоритм решения обратной задачи систем ДУ, не имеющих аналитических решений, способен обеспечить удовлетворительную точность косвенных измерений значений параметров, входящих в состав названных систем ДУ.

Обсуждение результатов

Если в обратной задаче системы ДУ неизвестен всего один параметр *a*, то вместо представленного выше (довольно сложного) алгоритма линеаризации целесообразно выполнить минимизацию величины

$$S = \sum_{i=1}^{k} [\tilde{u}(t_i, a) - u_i]^2 + \sum_{i=1}^{k} [\tilde{v}(t_i, a) - v_i]^2 + \sum_{i=1}^{k} [\tilde{w}(t_i, a) - w_i]^2 + \ldots \to \min_a,$$

используя более простой алгоритм золотого сечения [9], в который, естественно, надо включить и алгоритм решения системы (1). Обычно многократного решения прямой задачи перебором при решении обратных задач стараются, если возможно, избегать, ввиду длительности счета и не вполне удовлетворительной точности получаемых решений. Однако в случае одного неизвестного параметра метод золотого сечения совмещает быструю сходимость с получением хорошей точности значения параметра. Но для двух или большего числа параметров предложенный в данной работе подход предпочтительней, так как метод золотого сечения оказывается непригодным, а иные методы решения обратных задач, основанные на многократном решении прямой задачи перебором на многомерной сетке, требуют большого времени вычислений при посредственной точности результата.

Встречаются задачи, когда требуется вычислить не постоянные значения параметров, входящих в систему ДУ, а неизвестную функцию $f(t)$, также входящую в состав системы ДУ (1), но не относящуюся к компонентам ее решения. Тогда если удастся (например, из физических соображений) представить эту функцию как зависимость от конечного числа параметров $f(t, a, b, \ldots)$, то вполне можно воспользоваться предложенным методом решения обратной задачи системы ДУ и определить численные значения этих параметров так, как это описано выше.

Необходимо также отметить, что решения систем ДУ весьма чувствительны к значениям параметров. С одной стороны, это усложняет выбор стартовых значений параметров, при которых гарантировалась бы уверенная сходимость метода (впрочем, предобусловливание и регуляризация, включенные в предлагаемый метод, серьезно улучшают его сходимость). Но, с другой стороны, такая чувствительность позволяет в итоге добиваться хорошей точности расчета искомых параметров даже при заметных погрешностях экспериментальных данных.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Frame M.** Mathematical models in the biosciences. Vol. I. New Haven, CT, USA: Yale University Press, 2021. 544 p.

2. **Viana M., Espinar J. M.** Differential equations: A dynamical systems approach to theory and practice. Book series: “Graduate Studies in Mathematics”. Vol. 212. Providence, USA: American Mathematical Society, 2021. 536 p.

3. **Alvey Ch., Alvey D.** Mathematical biology discrete and differential equations. Boca Raton, FL, USA: CRC Press, 2024. 378 p.

4. **De Maria E. (Ed.)** Systems biology modeling and analysis: Formal bioinformatics methods and tools. Hoboken, New Jersey, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2022. 464 p.

5. **Икрамов Р. Д., Мустафина С. А.** Алгоритм поиска констант скоростей колебательной реакции на примере реакции Белоусова – Жаботинского // Башкирский химический журнал. 2015. Т. 22. № 1. С. 87–91.

6. **Field R. J., Noyes R. M.** Oscillations in chemical systems. IV. Limit cycle behavior in a model of a real chemical reaction // The Journal of Chemical Physics. 1974. Vol. 60. No. 5. Pp. 1877–1884.

7. **Hooke R., Jeeves T. A.** Direct search solution of numerical and statistical problems // Journal of the Association for Computing Machinery (JACM). 1961. Vol. 8. No. 2. Pp. 212–229.

8. **Städter Ph., Schälte Y., Schmiester L., Hasenauer J., Stapor P. L.** Benchmarking of numerical integration methods for ODE models of biological systems // Scientific Reports. 2021. Vol. 11. No. 1. January 29. P. 2696.

9. **Калиткин Н. Н.** Численные методы. Серия: «Учебная литература для вузов (BHV)» СПб.: Изд-во БХВ-Петербург, 2011. 592 с.

10. **Sun Z. Z., Sun Y., Wang X. R., Cao J. P., Wang Y. P., Wang Y. Q.** Self-sustained current oscillations in superlattices and the van der Pol equation // Applied Physics Letters. 2005. Vol. 87. No. 18. Pp. 1821100–1821102.

11. **Marquardt D. W.** An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters // Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics. 1963. Vol. 11. No. 2. Pp. 431–441.

12. **Юдин Н. Е.** Модифицированный метод Гаусса–Ньютона для решения гладкой системы нелинейных уравнений // Компьютерные исследования и моделирование. 2021. Т. 13. № 4. С. 697–723.

13. **Prigogine I., Lefever R.** Symmetry breaking instabilities in dissipative systems // The Journal of Chemical Physics. 1968. Vol. 48. No. 4. Pp. 1695–1700.

REFERENCES

1. **Frame M.,** Mathematical models in the biosciences. Vol. I, CT, Yale University Press, New Haven, USA, 2021.

2. **Viana M., Espinar J. M.,** Differential equations: A dynamical systems approach to theory and practice (Book Ser. “Graduate Studies in Mathematics”. Vol. 212). The American Mathematical Society, Providence, USA, 2021.

3. **Alvey Ch., Alvey D.,** Mathematical biology discrete and differential equations, CRC Press, Boca Raton, FL, USA, 2024.

4. **De Maria E. (Ed.),** Systems biology modelling and analysis: Formal bioinformatics methods and tools, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, USA, 2022.

5. **Ikramov R. D., Mustafina S. A.,** The algorithm of search of rate constants of oscillating reaction to the example of the Belousov–Zhabotinsky reaction, Bashkirskiy Khimicheskiy Zhurnal [Bashkir Chemical Journal]. 22 (1) (2015) 87–91 (in Russian).

6. **Field R. J., Noyes R. M.,** Oscillations in chemical systems. IV. Limit cycle behavior in a model of a real chemical reaction, J. Chem. Phys. 60 (5) (1974) 1877–1884.

7. **Hooke R., Jeeves T. A.,** Direct search solution of numerical and statistical problems, Journal of the ACM. 8 (2) (1961) 212–229.

8. **Städter Ph., Schälte Y., Schmiester L., et al.,** Benchmarking of numerical integration methods for ODE models of biological systems, Sci. Rep. 11 (1; Jan. 29) (2021) 2696.

9. **Kalitkin N. N.,** Chislennyye metody [Numerical methods], Publ. BHV-Petersburg, St. Petersburg, 2011 (in Russian).

10. **Sun Z. Z., Sun Y., Wang X. R., et al.,** Self-sustained current oscillations in superlattices and the van der Pol equation, Appl. Phys. Lett. 87 (18) (2005) 1821100–1821102.

11. **Marquardt D. W.,** An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters, J. Soc. Indust. Appl. Math. 11 (2) (1963) 431–441.

12. **Yudin N. E.,** Modified Gauss–Newton method for solving a smooth system of nonlinear equations, Comput. Res. Model. 13 (4) (2021) 697–723 (in Russian).

13. **Prigogine I., Lefever R.,** Symmetry breaking instabilities in dissipative systems. J. Chem. Phys. 48 (4) (1968) 1695–1700.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРЕ

ГОЛОВИЦКИЙ Александр Петрович – *доктор физико-математических наук, профессор Высшей инженерно-физической школы Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия.*

195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
alexandergolovitski@yahoo.com
ORCID: 0000-0003-4292-0959

THE AUTHOR

GOLOVITSKII Alexander P.
Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University
29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia
alexandergolovitski@yahoo.com
ORCID: 0000-0003-4292-0959

Статья поступила в редакцию 25.02.2025. Одобрена после рецензирования 04.03.2025. Принята 04.03.2025.

Received 25.02.2025. Approved after reviewing 04.03.2025. Accepted 04.03.2025.

© Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, 2025

Теоретическая физика

Научная статья
УДК 538.9
DOI: https://doi.org/10.18721/JPM.18213

КОЛЛЕКТИВНЫЕ ВОЗБУЖДЕНИЯ В ОБЪЕМНО-ЛЕГИРОВАННЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОКРИСТАЛЛАХ СУЛЬФИДА КАДМИЯ

А. Н. Ип тов [1, 2], Г. А. Куприянов [1] ✉

[1] Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия;

[2] Академический университет имени Ж. И. Алфёрова РАН, Санкт-Петербург, Россия

✉ henryweis3@gmail.com

Аннотация. Исследованы возбужденные состояния наноразмерных полупроводниковых кристаллов CdS с объемным типом легирования. Продемонстрировано, что в их спектрах фотопоглощения доминирует гигантский дипольный резонанс. Показано, что варьирование высоты потенциального барьера на границах наночастиц может приводить к изменению характера коллективной моды от колебаний электронной плотности плазмонного типа к режиму размерного квантования, в зависимости от размера частицы и числа свободных носителей заряда.

Ключевые слова: полупроводниковый нанокристалл, сульфид кадмия, легирование, плазмонный резонанс, многочастичное возбуждение

Для цитирования: Ипатов А. Н., Куприянов Г. А. Коллективные возбуждения в объемно-легированных полупроводниковых нанокристаллах сульфида кадмия // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2025. Т. 18. № 2. С. 144–161. DOI: https://doi.org/10.18721/ JPM.18213

Статья открытого доступа, распространяемая по лицензии CC BY-NC 4.0 (https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/)

Original article
DOI: https://doi.org/10.18721/JPM.18213

COLLECTIVE EXCITATIONS IN THE BULK DOPED SEMICONDUCTOR CADMIUM SULFIDE NANOCRYSTALS

A. N. Ipatov [1, 2], G. A. Kupriianov [1] ✉

[1] Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, St. Petersburg, Russia;

[2] Alferov University of RAS, St. Petersburg, Russia

✉ henryweis3@gmail.com

Abstract. The excited states of nanosized CdS semiconductor crystals with bulk doping have been studied. It was demonstrated that the giant dipole resonance dominated in their photoabsorption spectra. Varying the potential barrier height at the nanoparticle boundary was shown to be able to cause a change in the character of the collective mode from the plasmonic-type electron density fluctuations to the dimensional quantization mode depending on the particle size and the number of free charge carriers.

Keywords: semiconductor nanocrystal, cadmium sulfide, doping, plasmon resonance, multiparticle excitation

For citation: Ipatov A. N., Kupriianov G. A., Collective excitations in the bulk doped semiconductor cadmium sulfide nanocrystals, St. Petersburg State Polytechnical University Journal. Physics and Mathematics. 18 (2) (2025) 144–161. DOI: https://doi.org/10.18721/JPM.18213

This is an open access article under the CC BY-NC 4.0 license (https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/)

© Ипатов А. Н., Куприянов Г. А., 2024. Издатель: Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого.

Введение

Развитие наноэлектроники в последние десятилетия обусловило интерес к созданию принципиально новых материалов, свойства которых отличаются от свойств соответствующих объемных компонентов. Примером одного из перспективных направлений в этой области может служить квантовая плазмоника, включающая изучение процессов взаимодействия на наноразмерном уровне электромагнитного излучения с веществом [1 – 7]. Среди перспективных материалов в этой области следует особо выделить легированные полупроводниковые нанокристаллы [4, 8 – 13].

Характерной особенностью подобных наноразмерных систем является наличие дипольных резонансов в их оптических спектрах, причем положение резонансной линии в спектрах полупроводниковых наночастиц зависит от ряда параметров, в частности, от концентрации носителей, от свойств окружающей среды и от типа легирования, который можно условно определить как поверхностный или объемный [8, 14 – 17]. В первом случае свободные носители инжектированы в объем полупроводниковой наночастицы донорами, расположенными на ее поверхности [18, 19], а во втором плотность заряда свободных носителей распределена по всему объему кристалла и при этом нейтрализована зарядом легирующих примесей [8, 10, 14, 17]. Различие в способах легирования приводит к существенной разнице в природе дипольной резонансной моды, возбуждаемой в полупроводниковых наночастицах.

Как было показано в статьях [20 – 22], у нанокристаллов с поверхностным типом легирования [18, 19] особенности их электронной конфигурации приводят к тому, что при взаимодействии с внешним электромагнитным полем у дипольной коллективной моды возбуждаются только угловые степени свободы, в то время как движение электронов в радиальном направлении не включается и электроны осциллируют тангенциально по отношению к границе системы внутри сравнительно тонкого сферического слоя.

В случае полупроводниковых наночастиц, легированных по объемному типу [12, 15 – 17], в адиабатическом приближении [23, 24] дипольный плазмон можно описать моделью гармонических колебаний системы делокализованных электронов как единого целого относительно центра положительного остова, в направлении нормали к его поверхности.

В работах [20, 21] было показано, что, благодаря особенностям электронной структуры поверхностно-легированных нанокристаллов, частоты и силы осцилляторов их плазмонных мод практически полностью определяются вкладом коррелированных возбуждений из одного дипольного перехода между одночастичными HOMO- и LUMO-уровнями, что позволило описать оптические свойства подобных систем в рамках простой двухуровневой модели [21, 25].

В случае объемного типа легирования ситуация иная. Оказалось, что для теоретического описания коллективного возбужденного состояния необходимо учитывать вклады, как минимум, двух одночастичных каналов, связанных между собой корреляционным взаимодействием. В то же время взаимодействие гармонической моды с поверхностью нанокристалла, при наличии потенциального барьера между полупроводниковой частицей и ее диэлектрическим окружением, приводит к расщеплению резонансной линии на несколько отдельных мод [25].

В работе [17], в которой исследовались оптические характеристики наноразмерных полупроводниковых кристаллов с различным типом легирования, было продемонстрировано, что в спектрах дипольных возбужденных состояний подобных систем наблюдается переход от режима размерного квантования при малом числе свободных носителей к плазмонным колебательным модам с ростом числа свободных носителей заряда. В свою очередь, в статье [25] также утверждается, что вне зависимости от использованного метода легирования, в оптическом спектре наночастиц доминирует резонансная дипольная мода, характер которой определяется как размерами самой системы, так и типом легирования и его степенью, т. е. числом делокализованных носителей заряда. При этом переход от режима размерного квантования к классическому плазмонному колебательному движению электронной системы происходит как по мере возрастания числа электронов, так и при увеличении геометрических размеров системы. При этом сам характер плазмонных

© Ipatov A. N., Kupriianov G. A., 2025. Published by Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University.

колебаний, зависящий от задействованных степеней свободы, может меняться от трансляционного типа, при котором происходит движение электронного облака в направлении нормали к поверхности системы, к вращательной коллективной моде, при которой возбуждаются только угловые степени свободы, в то время как движение в радиальном направлении практически не включается.

Цель данной работы – исследовать зависимость характера многочастичных возбужденных состояний в электронной системе полупроводниковых нанокристаллов с объемным типом легирования от высоты потенциального барьера на их границе и от геометрических размеров системы на примере кристаллов сульфида кадмия CdS.

Наш подход основан на самосогласованном квантовомеханическом описании многочастичных возбуждений в системе делокализованных носителей заряда.

Расчеты основного состояния системы были проведены в приближении локальной плотности, с учетом локального межчастичного обменного взаимодействия, путем численного решения самосогласованных уравнений Кона – Шема [26].

Спектры фотопоглощения нанокристаллов различного размера были получены в рамках приближения случайных фаз (ПСФ, *англ.* Random Phase Approximation (RPA)) с локальным обменным взаимодействием (RPAX) [27, 28]. В работе использована атомная система единиц $|e| = \hbar = m_e = 1$.

Теоретический подход

В представленном исследовании мы рассматриваем *n*-легированные нанокристаллы CdS с объемным типом легирования, в диэлектрическом окружении. Рассмотрим электронейтральную систему фермионов, связанных между собой кулоновским взаимодействием. Будем в дельнейшем называть отрицательные частицы электронами с эффективной массой в зоне проводимости m_e^*. В рассматриваемом в данной работе случае полный гамильтониан $\hat{H}$ представляет собой оператор полной энергии системы из N электронов, взаимодействующих друг с другом посредством кулоновского потенциала V, во внешнем поле с потенциалом $U_{ext}(\mathbf{r})$:

$$\hat{H} = \sum_i^N \frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2m_e^*} + \sum_i^N U_{ext}(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2}\sum_{i,j}^N V(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}'_j). \tag{1}$$

Делокализованные электроны ограничены в своем движении внутри объема наночастицы границей зоны проводимости вблизи поверхности. Внешний потенциал $U_{ext}(\mathbf{r})$, задающий ограничение движения делокализованных электронов, будем описывать как сферически-симметричную потенциальную яму, геометрический параметр R которой определяется заданными размерами нанокристалла, а положительный заряд при объемном легировании предполагается равномерно распределенным по всему объему системы. Таким образом, создаваемый им внешний потенциал в рамках используемой модели имеет вид потенциала равномерно заряженного шара с зарядом $Z = N_e$ в диэлектрическом окружении [17, 25]:

$$U_{ext}(r) = \begin{cases} \dfrac{Ne^2}{2\varepsilon_1 R^3}\left[r^2 - \left(1 + \dfrac{2\varepsilon_1}{\varepsilon_2}\right)R^2\right], & 0 < r < R; \\ -\dfrac{Ne^2}{\varepsilon_2 r} + U, & r > R, \end{cases} \tag{2}$$

где U – феноменологический параметр, означающий высоту потенциального барьера на границе раздела нанокристалла и диэлектрического окружения (по порядку величины эта высота соизмерима с работой выхода электрона из объемного материала полупроводника); ε_1, ε_2 – величины диэлектрической проницаемости нанокристалла CdS и его диэлектрического окружения, соответственно; e – элементарный электрический заряд.

Парное кулоновское взаимодействие между электронами в точках $\mathbf{r}_a$ и $\mathbf{r}_b$ экранируется в результате поляризации как собственно самого материала полупроводника (обозначается с подстрочным индексом 1), так и окружающей среды (с индексом 2), так что мультипольное разложение потенциала межчастичного взаимодействия при r_i, $r_j < R$ можно

записать в следующем виде:

$$V(\mathbf{r}_i,\mathbf{r}_j)=\sum_{LM}\frac{V_L}{2L+1}Y_{LM}(\mathbf{n}_i)Y^*_{LM}(\mathbf{n}_j),$$
$$V_L=\frac{4\pi e^2}{\varepsilon_1}\left\{\frac{r_<^L}{r_>^{L+1}}+\frac{(\varepsilon_1-\varepsilon_2)(L+1)(r_ir_j)^L}{\left[L\varepsilon_1+(L+1)\varepsilon_2\right]R^{2L+1}}\right\}, \quad (3)$$

где $r_{>,<}$ – соответственно наибольший и наименьший из радиусов r_{ij}; $Y_{LM}(\mathbf{n}_{i,j})$ – сферические компоненты волновой функции электронов, чье положение в пространстве определяется радиусами-векторами $\mathbf{r}_i$ и $\mathbf{r}_j$ соответственно; L – полный орбитальный момент системы.

Для описания межчастичного взаимодействия в основном состоянии системы было использовано приближение локальной плотности (*англ.* Local Density Approximation (LDA)), в рамках которого одночастичные волновые функции электронов $\phi_i(\mathbf{r}_i)$ удовлетворяют самосогласованным уравнениям Кона – Шема [26]:

$$-\frac{\hbar^2\Delta_i}{2m_e^*}\phi_i(\mathbf{r}_i)+\left[U_{ext}(\mathbf{r}_i)+U_{\text{H}}(\mathbf{r}_i)+U_x(\mathbf{r}_i)\right]\phi_i(\mathbf{r}_i)=E_i\phi_i(\mathbf{r}_i), \quad (4)$$

где E_i – одночастичные энергии электронов; $U_{\text{H}}(\mathbf{r})$ – соответствующий хартриевский потенциал; $U_x(\mathbf{r})$ – локальный обменный потенциал.

В случае системы, имеющей заполненные оболочки, потенциал Хартри записывается в виде

$$U_{\text{H}}(\mathbf{r})=\int V(\mathbf{r},\mathbf{r}')\rho_e(\mathbf{r}')d\mathbf{r}', \quad (5)$$

где объемная концентрация электронов $\rho_e(\mathbf{r})$ вычисляется путем суммирования по всем заполненным одночастичным состояниям:

$$\rho_e(\mathbf{r})=2\sum\nolimits_i\phi_i^*(\mathbf{r})\phi_i(\mathbf{r}).$$

Локальные обменные потенциалы в приближении Дирака – Слэтера $U_x(\mathbf{r})$ определялись как

$$U_x(\mathbf{r})=-\left(e^2/\varepsilon_1\right)\left(3\rho_e(\mathbf{r})/\pi\right)^{1/3}. \quad (6)$$

Для сферически-симметричных систем с замкнутыми электронными оболочками и изотропными угловыми зависимостями $\rho(\mathbf{r})$ и $U(\mathbf{r})$, совокупный индекс i обозначает

$$i=(n,\,l,\,m,\,\sigma),$$

где n – радиальное квантовое число; l, m – угловой момент и его проекция; σ – проекция спина.

Для подобных систем одночастичные волновые функции записываются в виде произведения радиальной, угловой и спиновой компонент [29]:

$$\phi_{nlm\sigma}(\mathbf{r})=\frac{P_{nl}(r)}{r}Y_{lm}(\theta,\varphi)\chi_\sigma. \quad (7)$$

Для описания многоэлектронных корреляций было использовано приближение случайных фаз с локальным обменным взаимодействием (RPAX).

В рамках этого подхода волновая функция возбужденного состояния $|\Phi_k\rangle$ представляется в виде суперпозиции одночастичных возбуждений типа частица-вакансия [28]:

$$|\Phi_k\rangle=\sum_{im}\left(X_{im}^{(k)}\hat{a}_m^+\hat{a}_i+Y_{im}^{(k)}\hat{a}_i^+\hat{a}_m\right)|\Phi_0\rangle, \quad (8)$$

где $|\Phi_0\rangle$ – основное состояние комплекса; $\hat{a}^+$, $\hat{a}$ – одночастичные операторы рождения и уничтожения; $X_{im}^{(k)}$, $Y_{im}^{(k)}$ – амплитудные коэффициенты для амплитуд «вперед-во-времени» и «назад-во-времени», соответственно (они определяют вклад соответствующей пары частица-вакансия в многочастичное возбужденное состояние $|\Phi_k\rangle$); здесь и далее индексы i, m используются для обозначения заполненных и незаполненных одночастичных состояний электронной подсистемы.

Возбужденные состояния многочастичной системы с заполненными оболочками, обладающей сферической симметрией, в приближении спин-орбитальной (*LS*)-связи, характеризуются полным угловым моментом L и его проекцией M, поэтому все одночастичные возбуждения частица-вакансия в суперпозиции (8) имеют ту же мультипольность. Для описания оптических свойств исследуемых комплексов достаточно рассмотреть только дипольные переходы из основного состояния $|\Phi_0\rangle$ в возбужденные многочастичные состояния $|\Phi_k\rangle$ с $L = 1$, $M = 0$.

Амплитудные коэффициенты $\mathbf{X}^{(k)}$ и $\mathbf{Y}^{(k)}$ в суперпозиции (8) определяются путем решения матричного уравнения RPAX:

$$\mathbf{U}\mathbf{Z}^{(k)} = \hbar\Omega_k\mathbf{Z}^{(k)}, \tag{9}$$

где Ω_k – собственные числа матрицы $\mathbf{U}$:

$$\mathbf{U} = \begin{pmatrix} \mathbf{A} & \mathbf{B} \\ -\mathbf{B}^* & -\mathbf{A}^* \end{pmatrix}, \quad \mathbf{Z}^{(k)} = \begin{pmatrix} \mathbf{X}^{(k)} \\ \mathbf{Y}^{(k)} \end{pmatrix}. \tag{10}$$

Элементы эрмитовых матриц **A**, **B** выражаются через одночастичные энергии E_i и кулоновские матричные элементы парного межчастичного взаимодействия вида

$$\langle\alpha\beta|V|\gamma\eta\rangle = \delta_{\sigma_\alpha\sigma_\gamma}\delta_{\sigma_\beta\sigma_\eta}\int\phi^*_\alpha(\mathbf{r})\phi^*_\beta(\mathbf{r}')V(\mathbf{r},\mathbf{r}')\phi_\gamma(\mathbf{r})\phi_\eta(\mathbf{r}')d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \tag{11}$$

с одночастичными функциями, полученными в результате решения уравнений (4), где потенциал $V(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ определен согласно выражению (3).

Матрицы **A** и **B** связывают между собой одночастичные возбуждения внутри системы электронов:

$$\begin{aligned} A_{im,jn} &= \delta_{ij}\delta_{mn}\omega_{in} + \langle in|U|mj\rangle, \\ B_{im,jn} &= \langle ij|U|mn\rangle, \end{aligned} \tag{12}$$

где $\omega_{im} = E_m - E_i$, и в приближении случайных фаз с локальным обменным ядром (RPAX) включают в себя как прямое (хартриевское), так и локальное обменное взаимодействия:

$$\langle\alpha\beta|U|\gamma\eta\rangle = 2\langle\alpha\beta|V|\gamma\eta\rangle + \langle\alpha\beta|V_x|\gamma\eta\rangle, \tag{13}$$

где

$$V_x(\mathbf{r},\mathbf{r}') = \frac{\delta U_x[\rho(\mathbf{r})]}{\delta\rho(\mathbf{r})}\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}'), \tag{14}$$

причем локальный обменный потенциал U_x определен в соответствии с выражением (6).

Положительные собственные числа Ω_k есть энергии переходов между основным состоянием $|\Phi_0\rangle$ и коррелированными возбужденными состояниями $|\Phi_k\rangle$ (8). Спектры энергий возбужденных состояний, полученные при решении уравнений (9) и (10), и соответствующие волновые функции позволяют описывать процессы, связанные с возбуждением системы под действием различных внешних воздействий. Так, отклик системы на внешнее электромагнитное поле определяется спектром дипольных возбуждений. Силы осцилляторов f_k для дипольных переходов между основным и k-м возбужденным состояниями описываются формулой

$$f_k = 2m^*_m D_k^2\Omega_k, \tag{15}$$

и удовлетворяют правилу сумм Томаса – Райха – Куна, т. е. $\sum_k f_k = N$.

Дипольные матричные элементы D_k (в калибровке длины) вычисляются путем суммирования по всем одночастичным возбуждениям:

$$D_k = \sum_{im}\left(X^{(k)}_{im}d_{im} + Y^{(k)}_{im}d_{mi}\right), \tag{16}$$

где $d_{im} = \langle i|z|m\rangle$ – одночастичные дипольные амплитуды для пары частица-вакансия, а амплитудные коэффициенты $\mathbf{X}^{(k)}$ и $\mathbf{Y}^{(k)}$ нормированы в соответствии с условием

$$\sum_{im}\left(\left|X_{im}^{(k)}\right|^2-\left|Y_{im}^{(k)}\right|^2\right)=1. \qquad (17)$$

Обсуждение результатов

В этом разделе обсуждаются результаты расчетов спектров дипольных возбуждений сферически-симметричных объемно-легированных наноразмерных квантовых точек CdS, содержащих 8 делокализованных электронов, которые в основном состоянии, в приближении центрального поля, формируют две замкнутые оболочки с конфигурацией $1s^2 2p^6$, характерной для подобных систем. Такая простейшая система была выбрана в качестве объекта исследования, чтобы на ее примере продемонстрировать основные эффекты, связанные с влиянием потенциального барьера на ее границе на спектральные характеристики наночастицы, по возможности сведя к минимуму число независимых параметров в используемой модели. Расчеты проводились для различных значений радиуса нанокристалла R и высоты потенциального барьера на его границе U.

На рис. 1 представлены распределения сил осцилляторов, вычисленные по формулам (9) и (16), или (что эквивалентно при использовании локального обменного потенциала) по формулам (П9) и (П18) (см. Приложение). Из представленных графиков для радиусов R = 1 и 6 нм видно, что в пределе «свободных» систем (при U = 0) для обоих значений R спектр представляет собой одну доминирующую «плазмонную» линию, содержащую от 90 % (при R = 1 нм) до 100 % (при R = 6 нм) сил осцилляторов, что характерно для гармонических колебаний электронной плотности как единого целого. При этом оказалось, что результаты, полученные с использованием полного базиса одночастичных возбуждений (обозначены на графике как RPAX) практически идентичны результатам с учетом только двух основных переходов: $2p \rightarrow 3d$ и $2p \rightarrow 2s$ (см. формулу (П19) Приложения) во всем диапазоне изменения высоты барьера. В то же время наблюдается заметная разница между спектрами RPAX, для которых каждое возбужденное состояние описывается линейной комбинацией (8), и распределениями линий одночастичных переходов. Это свидетельствует о существенном вкладе многочастичных корреляций в формирование дипольных мод $|\Phi_k\rangle$ (см. рис. 1), которые имеют коллективную природу.

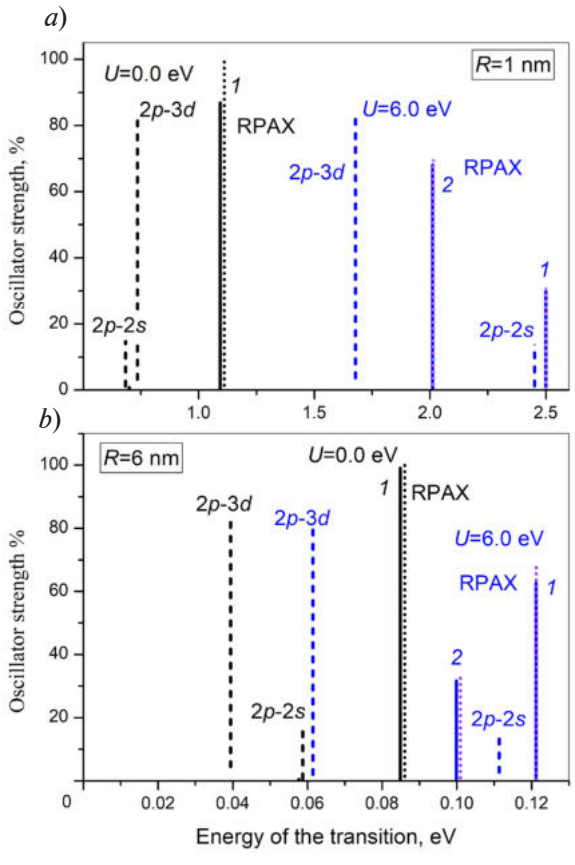


Рис. 1. Распределение по энергиям сил осцилляторов для квантовых точек CdS с N = 8 электронов, радиусами нанокристалла R = 1 нм (*a*) и 6 нм (*b*), при различных значениях высоты потенциального барьера (U = 0,0 и 6,0 эВ).

Показаны результаты точного расчета RPAX (см. ф-лу (9)) (сплошные линии), результаты при учете только двух основных переходов (см. ф-лу (П19) Приложения в конце статьи) (пунктиры), а также силы осцилляторов для этих переходов в одночастичном приближении (штриховые линии)

Нам было важно выяснить влияние высоты потенциального барьера на распределение сил осцилляторов в исследованных спектрах. Установлено, что при увеличении этой высоты происходит расщепление доминирующей линии коллективной моды на две хорошо различимые компоненты, причем относительное распределение сил осцилляторов между ними зависит от геометрических размеров системы. Более того, как показано далее, при взаимодействии гармонической

моды с потенциальным барьером на границе нанокристалла, по мере увеличения его высоты, происходит перераспределение вкладов одночастичных каналов $2p \to 3d$ и $2p \to 2s$ между двумя наблюдаемыми линиями коллективных мод. Другими словами, наблюдается существенная зависимость соответствующих амплитуд $X_{im}^{(k)}$ и $Y_{im}^{(k)}$ от высоты барьера.

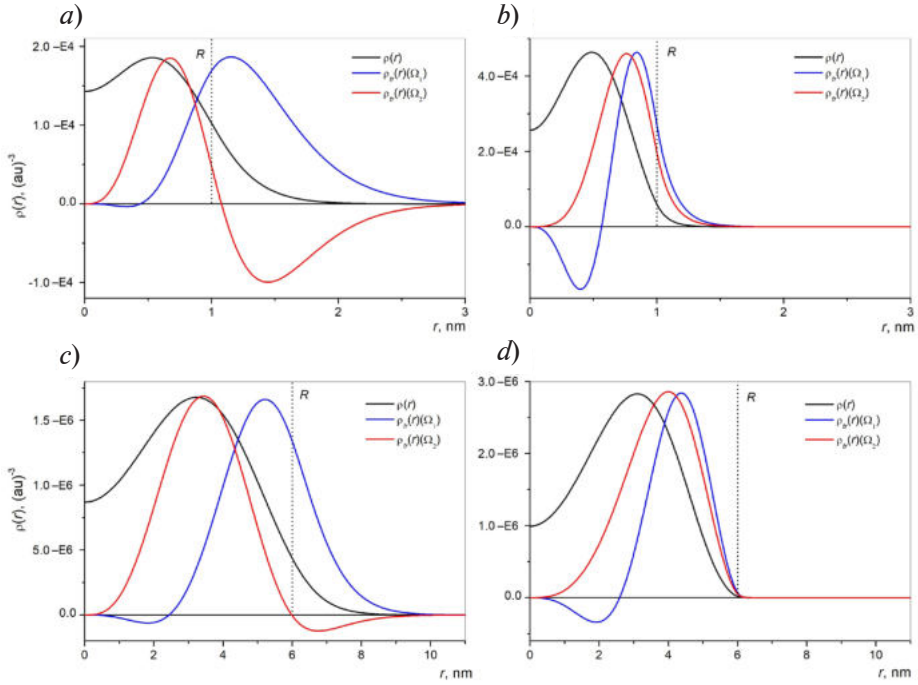


Рис. 2. Пространственные распределения электронной плотности основного состояния квантовых точек CdS с $N = 8$ электронов, радиусами нанокристалла $R = 1$ нм (*a*, *b*) и 6 нм (*c*, *d*), при значениях высоты потенциального барьера $U = 0{,}0$ эВ (*a*, *c*) и 6,0 эВ (*b*, *d*). Также показаны радиальные распределения плотности дипольных переходов, соответствующие спектральным линиям RPAX с частотами Ω_1 и Ω_2

Как видно из графиков на рис. 2, от высоты потенциального барьера зависит распределение электронной плотности основного состояния системы при различных значениях ее радиуса. Это естественным образом приводит не только к заметному смещению резонансных частот вправо при возрастании высоты барьера (см. рис. 1), но и к изменению радиальной зависимости плотности переходов $\rho_{tr}^{(k)}(\mathbf{r})$. Последняя определяется для k-й коллективной моды (8) как

$$\rho_{tr}^{(k)}(\mathbf{r}) = \langle \Phi_k | \delta\rho(\mathbf{r}) | \Phi_0 \rangle = \sum_{h<F,\,p>F} \left[X_{ph}^{(k)} \phi_p^*(\mathbf{r}) \phi_h(\mathbf{r}) + Y_{ph}^{(\nu)} \phi_p(\mathbf{r}) \phi_h^*(\mathbf{r}) \right], \qquad (18)$$

где F – энергия уровня Ферми системы, $\phi(\mathbf{r})$ – одночастичные волновые функции (7).

При этом происходит не только смещение плотностей переходов вслед за сдвигом самой электронной плотности к центру системы, но и качественное изменение их радиальных зависимостей. Это наиболее заметно для нанокристалла меньшего размера (см. рис. 2, *a*, *b*). Из этого следует, что изменение высоты барьера вызывает перераспределение между вкладами одночастичных каналов при формировании соответствующего возбужденного состояния (8), т. е. соотношения между амплитудами $X^{(k)}$ и $Y^{(k)}$ существенно изменяются. В данном случае, очевидно, идет речь о перераспределении между вкладами одночастичных каналов $2p \to 3d$ и $2p \to 2s$. При этом важно отметить, что в случае отсутствия барьера для мод с частотой Ω_1 максимум плотности переходов наблюдается вблизи границы раздела сред. Это характерно для поверхностных плазмонных мод, в которых колебания электронной плотности происходят в направлении нормали к границе. В то же время для колебаний с частотой Ω_2 значительная часть радиальной плотности переходов

распределена по объему системы, что характерно для возбужденных состояний, в которых основной вклад дают вращательные степени свободы [21, 22, 25].

Как видно на рис. 1, при $U = 0$ эти моды в спектре возбужденных состояний практически отсутствуют, а доминирует основная линия, которой соответствует почти 100% суммы сил осцилляторов. Это указывает на то, что колебания электронной плотности в свободных наночастицах носят характер поверхностной плазмонной гармонической моды. Напротив, как следует из графиков на рис. 1 и 2, *b*, *d*, при наличии потенциального барьера на границе наночастицы, в спектре ее дипольных возбуждений отчетливо наблюдаются уже две основные линии с частотами Ω_1 и Ω_2, в которых вместе также сосредоточена практически вся сумма сил осцилляторов. При этом максимум распределения плотности переходов вблизи поверхности, характерный для колебаний «поверхностно-плазмонного» типа, уже наблюдается для частоты Ω_2, в то время как для Ω_1 уже существенная часть плотности переходов приходится на внутренний объем системы; это особенно явно наблюдается для частиц меньшего радиуса (при $R = 1$ нм).

Для более детального анализа влияния потенциального барьера на дипольный спектр изучаемых наночастиц следует рассмотреть зависимости сил осцилляторов коллективных мод (8), их частот, а также амплитуд $X_{im}^{(k)}$ и $Y_{im}^{(k)}$, определяющих в рамках RPAX вклады отдельных одночастичных возбуждений в коррелированное возбужденное состояние, от величины U при различных геометрических размерах системы. При этом в качестве одного из критериев оценки плазмонного характера исследуемого возбужденного состояния была выбрана величина модуля амплитуды «назад-во-времени» $Y_{im}^{(k)}$ для основного одночастичного перехода, которая описывает вклад корреляций в основном состоянии и для коллективных мод обычно по своему порядку сопоставима с соответствующей амплитудой «вперед-во-времени» $X_{im}^{(k)}$ [25, 30].

На рис. 3 – 6 представлены результаты расчетов, проведенных для наночастиц радиусами $R = 1$, 4, 6 и 8 нм.

Возбужденные состояния в нанокристаллах радиуса $R = 1$ нм. На графиках рис. 3 видно, что при сравнительно малых значениях высоты потенциального барьера U сила осциллятора возбужденного состояния с частотой перехода Ω_1 составляет от 88 до 96 % правила сумм, в то время как вплоть до $U = 2$ эВ вклад моды с частотой перехода Ω_2 остается пренебрежимо малым, что согласуется с данными рис. 1, *a*, на котором наблюдается только одна линия в спектре RPAX. Свыше значения 2 эВ начинается быстрый рост второй спектральной компоненты, величина силы осциллятора которой достигает величины первой при $U \approx 3{,}5$ эВ, после чего начинает доминировать уже линия с частотой Ω_2. При значении $U \approx 8$ эВ силы осцилляторов двух основных мод практически не изменяются и соотносятся как

$$f(\Omega_1) / f(\Omega_2) \approx 70 / 30,$$

что характерно для возбуждений с преобладанием, соответственно, угловых и радиальных степеней свободы [21, 22]. При этом частоты обоих дипольных возбуждений Ω_1 и Ω_2 так же, как и разности энергий одночастичных уровней, возрастают при повышении высоты барьера, что наблюдается и на рис. 1, *b*. В то же время силы осцилляторов одночастичных переходов $2p \rightarrow 3d$ и $2p \rightarrow 2s$ остаются практически неизменными во всем диапазоне рассмотренных значений U; это указывает на связь перераспределения сил осцилляторов (16) с корреляционным взаимодействием между этими каналами. Это заключение подтверждается поведением зависимостей амплитуд $X_{2p-3d}^{(k)}$ и $X_{2p-2s}^{(k)}$ для мод Ω_1 и Ω_2 (соответственно) при повышении высоты барьера. Оказалось, что при $U \approx 0$ основной вклад в возбужденное состояние с более высокой частотой Ω_1 приходится преимущественно на канал $2p \rightarrow 3d$, тогда как вклад канала $2p \rightarrow 2s$ сравнительно мал. При повышении потенциального барьера соотношение амплитуд начинает быстро меняться, так что происходит корреляционное смешивание каналов, их вклады уравниваются при $U \approx 2{,}5$ эВ и далее уже доминирует компонента $2p \rightarrow 2s$.

В случае же низкочастотного возбуждения (с частотой Ω_2) складывается противоположная ситуация: сперва основной вклад в силу осциллятора обеспечивает канал $2p \rightarrow 2s$, но при $U \approx 0$ эти колебания еще практически не возбуждаются, а затем следует быстрое возрастание как силы осциллятора, так и амплитуды компоненты $2p \rightarrow 3d$, вклад

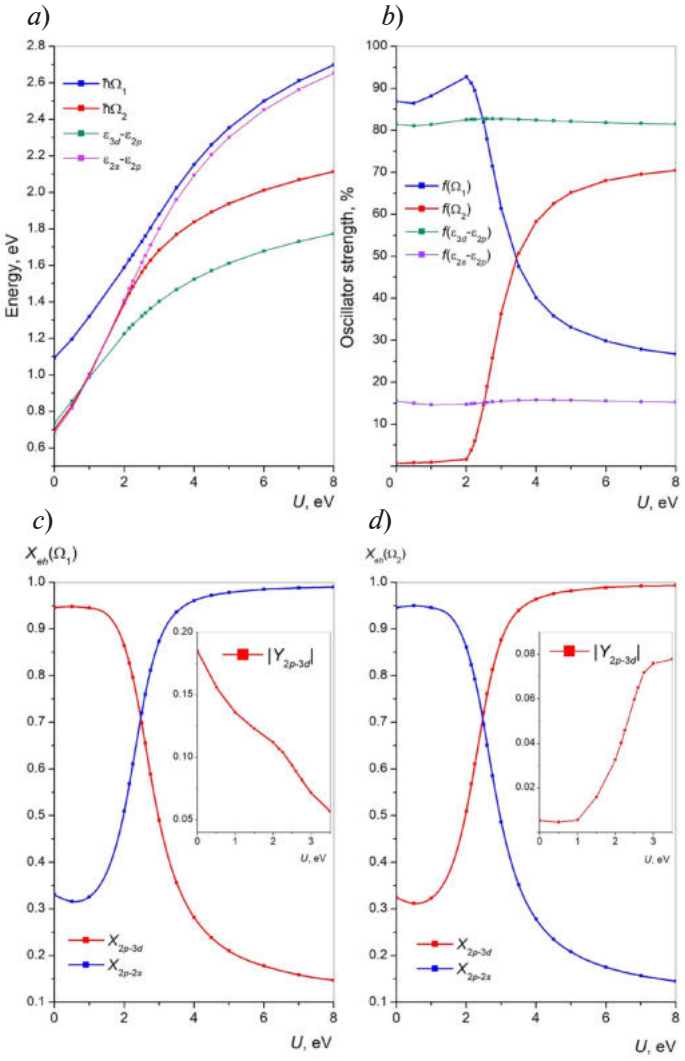


Рис. 3. Зависимости ключевых величин от высоты потенциального барьера U для квантовых точек CdS с $N = 8$ эл., радиус $R = 1$ нм:
частот основных коллективных возбуждений и энергий одночастичных переходов (*a*); сил осцилляторов (*b*); амплитуд «вперед-во-времени» X_{im} для основных одночастичных компонент для возбужденных состояний с частотами Ω_1 (*c*) и Ω_2 (*d*).
На вставках: *U*-зависимости амплитуд «назад-во-времени» Y_{im}

которой начинает преобладать при $U \geq 2{,}5$ эВ. В конечном счете, при $U \geq 4{,}0$ эВ оказывается, что моды меняются местами в отношении двух преобладающих в сумме (8) одночастичных каналов, по сравнению с ситуацией со свободной системой.

Данное перераспределение вкладов между основными одночастичными каналами можно пояснить на примере радиальных зависимостей плотности переходов (см. рис. 2). При отсутствии потенциального барьера эффективно возбуждается мода типа поверхностного плазмона, для которого характерно распределение $\rho_{tr}(r)$, соответствующее линии с частотой Ω_1 и каналу $2p \rightarrow 3d$, у которого радиальная компонента волновой функции $P_{3d}(r)$ не имеет корней в объеме системы. Поверхностно-плазмонный характер этого возбужденного состояния также подтверждается характерными для плазмонных мод сравнительно большими значениями модуля амплитуды назад-во-времени $Y^{(1)}_{2p-3d} \approx 0{,}20 - 0{,}15$ при малых значениях высоты барьера, как видно на вкладке рис. 3, *c*. Далее по мере повышения барьера возбуждение колебаний электронной плотности в приповерхностной области становится менее эффективным, и им на смену приходят колебания с преобладанием канала $2p \rightarrow 2s$, у которого радиальная компонента волновой функции $P_{2s}(r)$ имеет корень и электронную плотность, более равномерно распределенную по объему. При этом модуль амплитуды $Y^{(1)}_{2p-3d}$ быстро снижается, что свидетельствует о переходе к режиму размерного квантования, при котором электронная плотность локализована внутри области, ограниченной поверхностным потенциальным барьером.

Также следует отметить, что частота Ω_1 принимает значения, очень близкие к разности одночастичных энергий канала $2p \rightarrow 2s$, а ее сила осциллятора в пределе больших U стремится к соответствующему одночастичному значению (см. рис. 3, *a*, *b*). Эти особенности поведения частоты подтверждают переход этой моды от возбуждения коллективного плазмонного типа к практически одночастичному по своей природе.

Для второй моды, у которой сила осциллятора начинает доминировать в спектре при $U \geq 4$ эВ (см. рис. 3, *b*), ее частота Ω_2 при увеличении U сохраняет заметное отличие от разности энергий канала $E_{3d} - E_{2p}$, который становится для нее основным. Это говорит о том, что возбуждение является коррелированным, но при этом также локализованным в потенциальной яме с барьером U на ее границе. При этом модуль амплитуды $Y^{(2)}_{2p-3d}$ по

мере увеличения U заметно возрастает, хотя его значение остается меньшим 0,1. Таким образом, состояние с частотой Ω_2 можно описать как возбуждение коллективного типа с преобладанием вращательных степеней свободы.

Возбужденные состояния в нанокристаллах радиуса R = 4 нм. Увеличение радиуса системы до 4 нм приводит к некоторым изменениям ее спектральных характеристик. Во-первых, происходит снижение на порядок масштаба всех энергий (см. рис. 4, *a*). При этом как частоты коллективных мод, так и разности одночастичных энергий тех же одночастичных каналов $E_{2s} - E_{2p}$ и $E_{3d} - E_{2p}$, которые дают основной вклад при R = 1 нм, практически перестают зависеть от высоты барьера уже при $U \approx 4 - 6$ эВ. Другими словами, барьер, высота которого больше, чем на порядок, превышает максимальную энергию одночастичного дипольного перехода, практически становится для этой системы бесконечно высоким. Таким образом, оказывается, что частоты Ω_1 и Ω_2 обеих мод RPAX существенно отличаются от разностей одночастичных энергий во всем диапазоне изменения высоты барьера, а значит при формировании обоих возбужденных состояний заметную роль играют межчастичные корреляции.

На графике зависимостей сил осцилляторов от высоты барьера (рис. 4, *b*) видно, что при R = 4 нм, как и при R = 1 нм, силы осцилляторов одночастичных переходов практически не изменяются на всем диапазоне значений высоты барьера U. Что касается коллективных мод, то в случае свободной системы при $U = 0$ в спектре также присутствует только одна линия с частотой Ω_1, которая включает в себя практически 100 % правила сумм, что характерно для возбуждений типа классического поверхностного плазмона. В то же время, как и в предыдущем случае, колебания с частотой Ω_2 практически не возбуждаются и их сила осциллятора начинает проявляться лишь с возникновением потенциального барьера, причем, в отличие от ситуации при R = 1 нм, ее заметный рост начинается уже при малых значениях ($U < 0{,}1$ эВ), а при достижении значения $U \approx 7 - 8$ эВ силы осцилляторов обеих мод достигают значения примерно 50 % от суммарного значения в правиле сумм и сравниваются по величине между собой. Таким образом, для случая R = 4 нм влияние потенциального барьера приводит при $U \approx 7 - 8$ эВ к исчезновению явно доминирующей линии в дипольном спектре наночастицы.

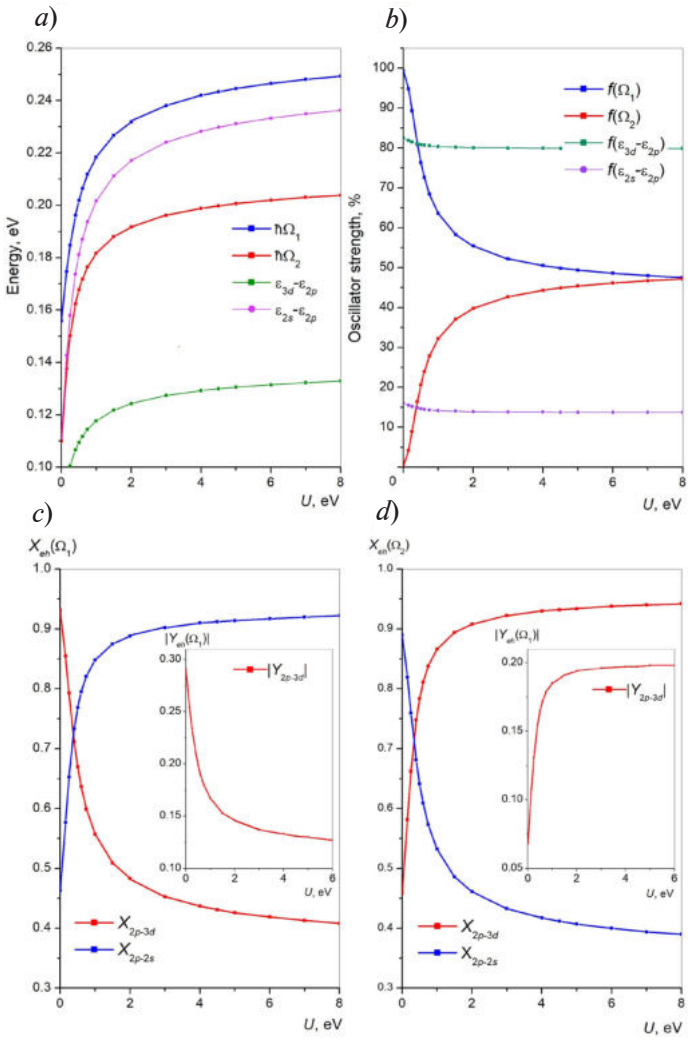


Рис. 4. Зависимости, аналогичные приведенным на рис. 3, но для радиуса нанокристалла R = 4 нм

Анализ графиков на рис. 4, *c*, *d* позволяет сделать некоторые заключения о распределении вкладов одночастичных каналов в коррелированные RPAX-состояния (8). Как и при R = 1 нм, для линии с частотой Ω_1 у свободной системы амплитуда вперед-во-времени у доминирующей компоненты $X^{(1)}_{2p-3d}$ превышает значение 0,9, но при появлении потенциального барьера она резко убывает, и уже при

$U \approx 0{,}5$ эВ начинает преобладать амплитуда $X^{(1)}_{2p-2s}$. При этом компонента $X^{(1)}_{2p-3d}$ не стремится к нулю (как это было при $R = 1$ нм), а сохраняет конечное значение примерно 0,4 и, таким образом возбужденное состояние оказывается смешанным на основе двух каналов, связанных между собой корреляционным взаимодействием. Для другой моды с частотой Ω_2 все происходит зеркально симметрично: увеличение высоты барьера приводит к возрастанию вклада канала $2p \rightarrow 3d$ при сохранении конечного значения амплитуды $X^{(1)}_{2p-2s}$.

Важно обратить внимание на графики модуля амплитуды назад-во-времени для более коррелированного канала $2p \rightarrow 3d$ (см. вкладки на рис. 4, *c*, *d*). Для спектральной линии 1 модуль амплитуды $Y^{(1)}_{2p-3d}$ при отсутствии потенциального барьера достигает величины около 0,3, т. е. оказывается того же порядка, что и $X^{(1)}_{2p-3d}$. Это позволяет определить эту моду как поверхностный дипольный плазмон с частотой гармонических колебаний Ω_1. При повышении высоты барьера начинают быстро убывать обе амплитуды канала $2p \rightarrow 3d$ и мода 1 переходит в режим, близкий к режиму размерного квантования с преобладанием компоненты $2p \rightarrow 2s$, но при этом с существенными корреляциями между каналами.

Для моды 2, сила осциллятора которой заметно возрастает при $U \approx 2$ эВ, модуль амплитуды $Y^{(2)}_{2p-3d}$ также возрастает до величины около 0,2, и поскольку канал $2p \rightarrow 3d$ при $U \geq 2$ эВ является для этого возбуждения основным, то, как и при $R = 1$ нм, эта мода так же становится коррелированным многочастичным состоянием. Относительные вклады обоих возбуждений в сумму сил осцилляторов оказываются равными, и таким образом ни одну из мод уже нельзя описать как колебания чисто радиального или чисто вращательного типа.

Возбужденные состояния в нанокристаллах радиусами $R = 6$ и 8 нм. Дальнейшее увеличение геометрических размеров системы, как показали расчеты, приводит к ряду изменений в спектральных характеристиках исследуемого нанокристалла. С увеличением радиуса системы R происходит дальнейшее уменьшение энергии одночастичных уровней (рис. 5, *a* и 6, *a*), но при этом соответствующие силы осцилляторов для основных переходов $2p \rightarrow 3d$ и $2p \rightarrow 2s$ практически не изменяются, по сравнению со случаями $R = 1$ и 4 нм (см. рис. 5, *b* и 6, *b*). При этом продолжается относительное увеличение разности между энергиями возбужденных состояний в приближении RPAX, частотами Ω_1 и Ω_2, а также разностями энергий одночастичных уровней, что свидетельствует о дальнейшем возрастании роли межчастичных корреляций при формировании коллективных мод (8). Что касается сил осцилляторов коллективных мод, то ситуация оказывается иной, по сравнению с результатами, представленными на рис. 3. Как видно на рис. 5, *b* и 6, *b*, появление потенциального барьера на границе системы уже не приводит к существенному перераспределению сил осцилляторов дипольных мод, и, несмотря на появление спектральной линии с частотой Ω_2, вклад моды с Ω_1 (как следует из данных на рис. 5, *b* и 6, *b*) остается доминирующим, причем ее преобладание возрастает по мере увеличения радиуса R и достигает в

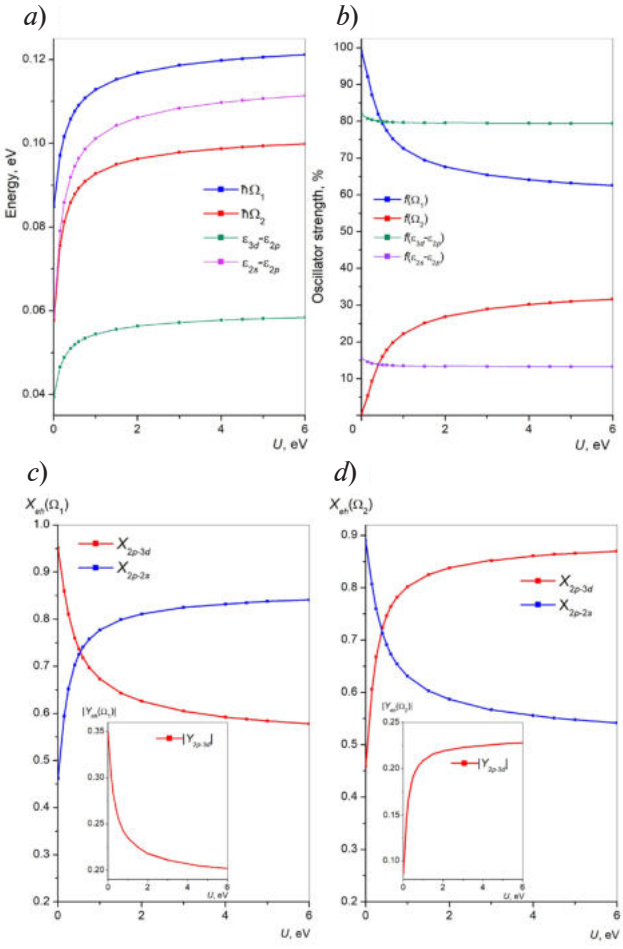


Рис. 5. Зависимости, аналогичные приведенным на рис. 3 и 4, но для радиуса нанокристалла $R = 6$ нм

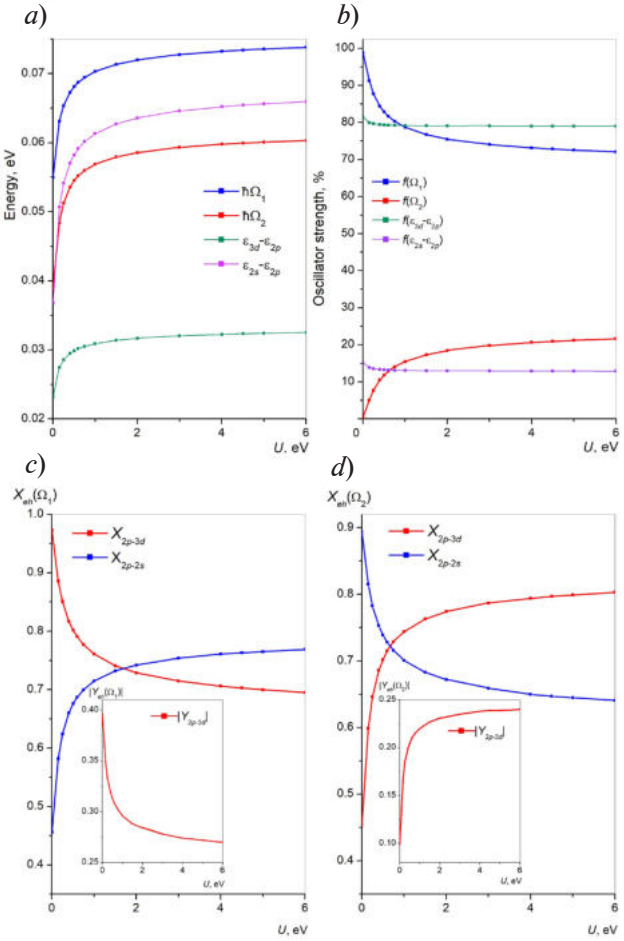


Рис. 6. Зависимости, аналогичные приведенным на рис. 3 – 5, но для радиуса нанокристалла $R = 8$ нм

пределе больших значений U (около 75 % от суммарного значения в правиле сумм) при $R = 8$ нм.

С другой стороны, как и в ситуациях, рассмотренных выше, взаимодействие электронной системы с потенциальным барьером приводит к перераспределению вкладов одночастичных каналов в коллективное возбужденное состояние. При этом возрастание потенциала на поверхности наночастицы по-прежнему вызывает перераспределение амплитуд одночастичных каналов $X_{im}^{(k)}$ в коллективных возбуждениях, но в то же время оказывается, что практически во всем диапазоне изменения U вклады переходов $2p \rightarrow 3d$ и $2p \rightarrow 2s$ остаются величинами одного порядка (см. рис. 5, *c*, *d* и 6, *c*, *d*), и, таким образом существенные межканальные корреляции в обоих возбужденных состояниях обеспечивают их многочастичную природу как в отсутствие барьера, так и при его наличии. Более того, из приведенных на вкладках зависимостей модулей амплитуд назад-во-времени $Y_{im}^{(k)}(U)$ следует, что отношение коэффициентов $|Y|/X$ оказывается меньшим либо примерно равным значению 0,2 при всех значениях высоты барьера U, что служит индикатором плазмонного характера обеих коллективных мод.

Таким образом, можно заключить, что для рассмотренной системы с восемью делокализованными электронами ($N = 8$), при $R > 4$ нм появление потенциального барьера на ее границе не приводит к переходу в режим размерного квантования ни для одной из мод, а колебания электронной плотности сохраняют характер дипольных поверхностных плазмонов. К такому же выводу приводит анализ радиальной зависимости плотности переходов для системы с $R = 6$ нм (см. рис. 2, *d*), которая для обоих возбужденных состояний, при наличии на границе нанокристалла потенциального барьера высотой $U = 6$ эВ, имеет максимум на внешней границе электронной плотности.

Заключение

В работе исследованы возбужденные состояния в сферических нанокристаллах сульфида кадмия различного размера, в которых содержится 8 делокализованных электронов. Описание межчастичного взаимодействия электронов друг с другом проведено с использованием локального обменного потенциала Дирака – Слэтера. С тем чтобы учесть корреляционные эффекты, при описании волновых функций коллективных возбужденных состояний применялось приближение случайных фаз с обменом (ПСФО).

Было установлено, что в пределе свободных систем, при отсутствии потенциального барьера на границе, в спектре возбуждения присутствует доминирующая плазмонная линия с частотой Ω_1. Кроме того, в рассмотренных системах имеют место два основных перехода, при учете которых в рамках ПСФО оказалось, что полученные результаты практически идентичны таковым, если учитывать полный базис одночастичных возбуждений. При этом доминирующая линия оказалась в значительной степени коррелированной, т. е. имеет многочастичную природу.

Появление потенциального барьера на границе нанокристалла приводит к росту второй резонансной моды с частотой Ω_2. Для нанокристаллов радиусом $R = 1$ нм, с повышением высоты барьера моды меняются местами и начинает доминировать уже вторая мода. При увеличении же размера системы данный эффект исчезает. Так, для нанокристаллов радиусом $R = 4$ нм, при достаточно больших значениях высоты потенциального барьера, явно преобладающей моды нет, тогда как для бóльших систем, при любых значениях высоты барьера, продолжает доминировать первая линия.

Кроме того, стоит отметить, что с увеличением размера системы возрастает роль межчастичных корреляций в формировании основных дипольных мод.

Что касается характера возбуждений, то при размерах системы менее 4 нм, для моды Ω_1 по мере роста высоты потенциального барьера происходит переход к режиму размерного квантования. Для нанокристаллов большего радиуса такого перехода не происходит ни для одной из мод, при любом значении высоты потенциального барьера.

Таким образом, исследованы влияние высоты потенциального барьера на границе и влияние геометрических размеров нанокристаллов на характер возбужденных состояний в нанокристаллах CdS, содержащих 8 делокализованных электронов и находящихся в диэлектрическом окружении.

Однако для подтверждения справедливости полученных зависимостей и свойств спектральных характеристик для любых подобных систем, необходимо исследовать возбужденные состояния нанокристаллов, содержащих большее число свободных носителей.

Приложение

Особенности применения двухуровневой модели в рамках RPAX

Полагая матричные элементы (12) действительными, уравнения (9) и (10) в общем случае можно переписать как в матричной форме

$$\begin{pmatrix} \mathbf{A} & \mathbf{B} \\ \mathbf{B} & \mathbf{A} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{X}^{(k)} \\ \mathbf{Y}^{(k)} \end{pmatrix} = \Omega_k \begin{pmatrix} \mathbf{X}^{(k)} \\ -\mathbf{Y}^{(k)} \end{pmatrix}, \tag{П1}$$

так и в виде системы линейных уравнений:

$$\begin{cases} \mathbf{A}\mathbf{X}^{(k)} + \mathbf{B}\mathbf{Y}^{(k)} = \Omega_k \mathbf{X}^{(k)}, \\ \mathbf{B}\mathbf{X}^{(k)} + \mathbf{A}\mathbf{Y}^{(k)} = -\Omega_k \mathbf{Y}^{(k)}. \end{cases} \tag{П2}$$

После почленного сложения и вычитания уравнений (П2) имеем, соответственно, уравнения вида

$$\begin{cases} (\mathbf{A}+\mathbf{B})\left(\mathbf{X}^{(k)} + \mathbf{Y}^{(k)}\right) = \Omega_k \left(\mathbf{X}^{(k)} - \mathbf{Y}^{(k)}\right), \\ (\mathbf{A}-\mathbf{B})\left(\mathbf{X}^{(k)} - \mathbf{Y}^{(k)}\right) = \Omega_k \left(\mathbf{X}^{(k)} + \mathbf{Y}^{(k)}\right). \end{cases} \tag{П3}$$

Выражая разность $\left(\mathbf{X}^{(k)} - \mathbf{Y}^{(k)}\right)$ в правой части первого уравнения (П3) как

$$\left(\mathbf{X}^{(k)} - \mathbf{Y}^{(k)}\right) = \Omega_k (\mathbf{A}-\mathbf{B})^{-1} \left(\mathbf{X}^{(k)} + \mathbf{Y}^{(k)}\right), \tag{П4}$$

получим следующее уравнение для вектора $\left(\mathbf{X}^{(k)} + \mathbf{Y}^{(k)}\right)$:

$$(\mathbf{A}+\mathbf{B})\left(\mathbf{X}^{(k)} + \mathbf{Y}^{(k)}\right) = \Omega_k^2 (\mathbf{A}-\mathbf{B})^{-1} \left(\mathbf{X}^{(k)} + \mathbf{Y}^{(k)}\right). \tag{П5}$$

После умножения уравнения (П5) слева и справа на матрицу $(\mathbf{A} - \mathbf{B})^{-1/2}$ и использования очевидного соотношения

$$(\mathbf{A} - \mathbf{B})^{1/2} (\mathbf{A} - \mathbf{B})^{-1/2} = 1, \tag{П6}$$

уравнение (П5) можно привести к более симметричному виду:

$$\left((\mathbf{A}-\mathbf{B})^{1/2} (\mathbf{A}+\mathbf{B}) (\mathbf{A}-\mathbf{B})^{1/2}\right) (\mathbf{A}-\mathbf{B})^{-1/2} \left(\mathbf{X}^{(k)} + \mathbf{Y}^{(k)}\right) = \Omega_k^2 (\mathbf{A}-\mathbf{B})^{-1/2} \left(\mathbf{X}^{(k)} + \mathbf{Y}^{(k)}\right). \tag{П7}$$

Если ввести новые обозначения вида

$$\mathbf{F} = \left(\mathbf{A}-\mathbf{B}\right)^{1/2}\left(\mathbf{A}+\mathbf{B}\right)\left(\mathbf{A}-\mathbf{B}\right)^{1/2},$$
$$\mathbf{Z}^{(k)} = \left(\mathbf{A}-\mathbf{B}\right)^{-1/2}\left(\mathbf{X}^{(k)}+\mathbf{Y}^{(k)}\right), \qquad (П8)$$

то матричное уравнение относительно собственных векторов $\mathbf{Z}^{(k)}$ принимает вид

$$\mathbf{F}\mathbf{Z}^{(k)} = \Omega_k^2\mathbf{Z}^{(k)}. \qquad (П9)$$

Теперь осталось определить условие нормировки для $\mathbf{Z}^{(k)}$ в соответствии с формулой (17); оно следует тождеству

$$\left(\mathbf{X}^{(k)}+\mathbf{Y}^{(k)}\right)\left(\mathbf{X}^{(k)}-\mathbf{Y}^{(k)}\right) \equiv \sum_{im}\left(X_{im}^{(k)}+Y_{im}^{(k)}\right)\left(X_{im}^{(k)}-Y_{im}^{(k)}\right) = 1. \qquad (П10)$$

Из уравнений (П7) и (П3), соответственно, следует, что

$$\left(\mathbf{X}^{(k)}+\mathbf{Y}^{(k)}\right) = \left(\mathbf{A}-\mathbf{B}\right)^{1/2}\mathbf{Z}^{(k)}, \qquad (П11)$$

$$\left(\mathbf{X}^{(k)}-\mathbf{Y}^{(k)}\right) = \Omega_k\left(\mathbf{A}-\mathbf{B}\right)^{-1}\left(\mathbf{X}^{(k)}+\mathbf{Y}^{(k)}\right) = \Omega_k\left(\mathbf{A}-\mathbf{B}\right)^{-1/2}\mathbf{Z}^{(k)}. \qquad (П12)$$

Таким образом, согласно равенствам (П10) – (П12), нормировка собственных векторов следует выражению

$$\sum_{im}\left(X_{im}^{(k)}+Y_{im}^{(k)}\right)\left(X_{im}^{(k)}-Y_{im}^{(k)}\right) = \Omega_k\left(\mathbf{A}-\mathbf{B}\right)^{1/2}\left(\mathbf{A}-\mathbf{B}\right)^{-1/2}\sum_{im}\left(Z_{im}^{(k)}\right)^2 = \Omega_k\sum_{im}\left(Z_{im}^{(k)}\right)^2 = 1. \qquad (П13)$$

Полагаем собственные векторы, полученные в результате решения уравнения (П9), изначально нормированными согласно условию $\sum_{im}\left(Z_{im}^{(k)}\right)^2 = 1,$ и в дальнейшем необходимо перенормировать их элементы таким образом, чтобы удовлетворялось требование

$$\sum_{im}\left(Z_{im}^{(k)}\right)^2 = \Omega_k^{-1}. \qquad (П14)$$

В свою очередь это приведет к преобразованию выражения для сил осцилляторов (16) к следующему виду:

$$D_k = \Omega_k^{-1/2}\sum_{im} d_{im}\left(\left(\mathbf{A}-\mathbf{B}\right)^{1/2}\mathbf{Z}^{(k)}\right)_{im}, \qquad (П15)$$

где элементы вектора $\mathbf{Z}^{(k)}$ нормированы на единицу, т. е. $|\mathbf{Z}^{(k)}| = 1$.

Теперь от общего случая перейдем к частному, когда межчастичное обменное взаимодействие описывается в приближении локальной плотности, например, с использованием локальных обменных потенциалов (6) и (14). В этом случае элементы матриц (12) оказываются равными, а именно

$$\langle in|U|mj\rangle = \langle ij|U|mn\rangle,$$

и, следовательно, справедливы уравнения вида

$$\mathbf{A} + \mathbf{B} = \boldsymbol{\omega} + 2\mathbf{U},$$
$$\mathbf{A} - \mathbf{B} = \boldsymbol{\omega}, \qquad (П16)$$

и, таким образом, выражения (П8) приобретают следующий вид:

$$\mathbf{F} = \boldsymbol{\omega}^{1/2}\left(\boldsymbol{\omega}+2\mathbf{U}\right)\boldsymbol{\omega}^{1/2},$$
$$\mathbf{Z}^{(k)} = \boldsymbol{\omega}^{-1/2}\left(\mathbf{X}^{(k)}+\mathbf{Y}^{(k)}\right). \qquad (П17)$$

В свою очередь, силы осцилляторов (П15) через элементы собственных векторов $\mathbf{Z}^{(k)}$ теперь выражаются как

$$D_k = \Omega_k^{-1/2} \sum_{im} \omega_{im}^{1/2} d_{im} Z_{im}^{(k)}. \qquad (П18)$$

Таким образом, применение уравнения RPAX в форме (П9) с учетом выражений (П17) дает возможность вдвое уменьшить размерность матрицы, по сравнению с исходным выражением (10), но при этом, к сожалению, исчезла возможность независимого анализа вклада амплитуд «вперед-» и «назад-во-времени» в суперпозицию (8), описывающую многочастичное возбужденное состояние.

В ситуации, когда доминирующий вклад в суперпозицию одночастичных возбуждений (8) дают только два основных перехода, которые условно будем обозначать индексами 1 и 2, матричное уравнение (П9) приобретает вид системы из двух линейных уравнений:

$$\begin{cases} \left[\Omega^2 - \omega_1\left(\omega_1 + 2U_{11}\right)\right] Z^{(1)} - 2\left(\omega_1\omega_2\right)^{1/2} U_{12} Z^{(2)} = 0, \\ -2\left(\omega_1\omega_2\right)^{1/2} U_{21} Z^{(1)} + \left[\Omega^2 - \omega_2\left(\omega_2 + 2U_{22}\right)\right] Z^{(2)} = 0, \end{cases} \qquad (П19)$$

где ω_1, ω_2 – частоты соответствующих переходов, а для матричных элементов выполняется условие $U_{12} = U_{21}$.

Из условия равенства нулю определителя системы (П19) следует алгебраическое уравнение второго порядка относительно квадратов частот коллективных возбуждений Ω_2:

$$\Omega^4 + b\Omega^2 + c = 0, \qquad (П20)$$

где

$$\begin{aligned} b &= -\left[\omega_1^2 + \omega_2^2 + 2\left(\omega_1 U_{11} + \omega_2 U_{22}\right)\right], \\ c &= \omega_1\omega_2\left[\left(\omega_1 + 2U_{11}\right)\left(\omega_2 + U_{22}\right) - 4U_{12}^2\right]. \end{aligned} \qquad (П21)$$

Легко проверить, что в предельном случае невзаимодействующих частиц при

$$U_{ij} = 0,\ b = -\left(\omega_1^2 + \omega_2^2\right) \text{ и } c = \omega_1^2\omega_2^2$$

получаем следующее тривиальное решение:

$$\Omega_{1,2} = \frac{1}{2}\left(\left(\omega_1^2 + \omega_2^2\right) \pm \sqrt{\left(\omega_1^2 + \omega_2^2\right)^2 - 4\omega_1^2\omega_2^2}\right) = \begin{cases} \omega_1 \\ \omega_2 \end{cases}.$$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Климов В. В.** Наноплазмоника. М.: Физматлит, 2009. 480 с.

2. **Bozhevolniy S. I., Martin-Moreno L., Garcia-Vidal F.** (Eds.) Quantum plasmonics (Springer Series in Solid-State Sciences. Vol. 185). Cham, Switzeland: Springer International Publishing, 2017. 327 p.

3. **Enoch S., Bonod N.** Plasmonics: From basics to advanced topics (Springer Series in Optical Sciences. Vol. 167). Heidelberg, Berlin: Springer-Verlag, 2012. 321 p.

4. **Tame M. S., McEnery K. R., Özdemir Ş. K., Lee J., Maier S. A., Kim M. S.** Quantum plasmonics // Nature Physics. 2013. Vol. 9. June. Pp. 329–340.

5. **Федоров А. В., Рухленко И. Д., Баранов А. В., Кручинин С. Ю.** Оптические свойства полупроводниковых квантовых точек. СПб.: Наука, 2011. 188 с.

6. **Гусев А. И.** Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: Физматлит, 2005. 416 с.

7. **Gaponenko S. V.** Optical properties of semiconductor nanocrystals. Cambridge, UK: Cambridge University Press, 1998. 245 p.

8. **Routzahn A. L., White S. L., Fong L.-K., Jain P. K.** Plasmonics with doped quantum dots // Israel Journal of Chemistry. 2012. Vol. 52. No. 11–12. Pp. 983–991.

9. **Klimov V. I., Thompson B. J.** Nanocrystal quantum dots. Second edition. Boca Raton, Florida, USA: CRC Press, 2010. 485 p.

10. **Kriegel I., Scotognella F., Manna L.** Plasmonic doped semiconductor nanocrystals: Properties, fabrication, applications and perspectives // Physics Reports. 2017. Vol. 674. 28 February. Pp. 1–52.

11. **Scotognella F., Della Valle G., Kandada A. R. S., Zavelani-Rossi M., Longhi S., Lanzani G., Tassone F.** Plasmonics in heavily-doped semiconductor nanocrystals // The European Physical Journal B. 2013. Vol. 86. No. 4. P. 154.

12. **Liu X., Swihart M. T.** Heavily-doped colloidal semiconductor and metal oxide nanocrystals, an emerging new class of plasmonic nanomaterials // Chemical Society Reviews. 2014. Vol. 43. No. 11. Pp. 3908–3920.

13. **El-Sayed M. A.** Small is different: Shape-, size-, and composition-dependent properties of some colloidal semiconductor nanocrystals // Accounts of Chemical Research. 2004. Vol. 37. No. 5. Pp. 326–333.

14. **Luther J. M., Jain P. K., Ewers T., Alivisators A. P.** Localized surface plasmon resonances arising from free carriers in doped quantum dots // Nature Materials. 2011. Vol. 10. May. Pp. 361–366.

15. **Faucheaux J. A., Stanton A. L. D., Jain P. K.** Plasmon resonances of semiconductor nanocrystals: Physical principles and new opportunities // The Journal of Physical Chemistry Letters. 2014. Vol. 5. No. 6. Pp. 976–985.

16. **Lounis S. D., Runnerstrom E. L., Bergerud A., Nordlund D., Milloron D. J.** Influence of dopant distribution on the plasmonic properties of indium tin oxide nanocrystals // Journal of the American Chemical Society. 2014. Vol. 136. No. 19. Pp. 7110–7116.

17. **Zhang H., Kulkarni V., Prodan E., Nordlander P., Govorov A. O.** Theory of quantum plasmon resonances in doped semiconductor nanocrystals // The Journal of Physical Chemistry C. 2014. Vol. 118. No. 29. Pp. 16035–16042.

18. **Schimpf A. M., Thakkar N., Gunthardt C. E., Masiello D. J., Gamelin D. R.** Charge-tunable quantum plasmons in colloidal semiconductor nanocrystals // ACS Nano (The American Chemical Society). 2014. Vol. 8. No. 1. Pp. 1065–1072.

19. **Schimpf A. M., Gunthardt C. E., Rinehart J. D., Mayer J. M., Gamelin D. R.** Controlling carrier densities in photochemically reduced colloidal ZnO nanocrystals // Journal of the American Chemical Society. 2013. Vol. 135. No. 44. Pp. 16569–16577.

20. **Ipatov A. N., Gerchikov L. G., Guet C.** Plasmon resonance in photoabsorption of colloidal highly doped ZnO nanocrystals // Nanoscale Research Letters. 2018. Vol. 13. No. 1. P. 297.

21. **Герчиков Л. Г., Ипатов А. Н.** Вращательная дипольная плазмонная мода в наноразмерных полупроводниковых частицах // Журнал экспериментальной и теоретической физики. 2021. Т. 159. № 6. С. 1047–1069.

22. **Ипатов А. Н.** Дипольная плазмонная мода в наноразмерных полупроводниковых квантовых точках типа «ядро-оболочка» с гетеропереходом второго рода // Журнал экспериментальной и теоретической физики. 2023. Т. 163. № 6. С. 858–872.

23. **Gerchikov L. G., Guet C., Ipatov A. N.** Multiple plasmons and anharmonic effects in small metallic clusters // Physical Review A. 2002. Vol. 66. No. 5. P. 053202.

24. **Ipatov A. N., Gerchikov L. G., Guet C.** Resonant photoabsorption of metallic clusters in a strong laser field // Computational Materials Science. 2006. Vol. 35. No. 3. Pp. 347–353.

25. **Ипатов А. Н., Куприянов Г. А.** Плазмонный резонанс в полупроводниковых нанокристаллах селенида кадмия с различным типом легирования // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2023. Т. 16. № 2. С. 27–51.

26. **Dreizler R. M., Gross E. K. U.** Density functional theory: An approach to the quantum many-body problem. Berlin: Springer, 1990. 302 p.

27. **Madjet M., Guet G., Johnson W. R.** Comparative study of exchange-correlation effects on electron and optical properties of alkali-metal clusters // Physical Review A. 1995. Vol. 51. No. 2. Pp. 1327–1339.

28. **Mukherjee D.** Applied many-body methods in spectroscopy and electronic structure. New York, USA: Springer, 1992. 299 p.

29. **Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.** Теоретическая физика. В 10 тт. Т. 3. Квантовая механика (нерелятивистская теория). 4-е изд., испр. М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит-ры, 1989. 768 с.

30. **Bertsch G.F., Broglia R.A.** Oscillations in finite quantum systems. Cambridge, UK: Cambridge University Press, 1994. 232 p.

REFERENCES

1. **Klimov V. V.,** Nanoplasmonics, Jenny Stanford Publishing, New York, 2014.
2. **Bozhevolniy S. I., Martin-Moreno L., Garcia-Vidal F.** (Eds.), Quantum plasmonics (Springer Series in Solid-State Sciences. Vol. 185), Springer International Publishing, Cham, Switzeland, 2017.
3. **Enoch S., Bonod N.,** Plasmonics: From basics to advanced topics. (Springer Series in Optical Sciences. Vol. 167), Springer-Verlag, Heidelberg, Berlin, 2012.
4. **Tame M. S., McEnery K. R., Özdemir Ş. K., et al.,** Quantum plasmonics, Nat. Phys. 9 (June) (2013) 329–340.
5. **Fedorov A. V., Rukhlenko I. D., Baranov A. V., Kruchinin S. Yu.,** Optical properties of semiconductor quantum dots, Nauka, Saint-Petersburg, 2011 (in Russian).
6. **Gusev A. I.,** Nanomaterials, nanostructures, and nanotechnologies, Fizmatlit, Moscow, 2005 (in Russian).
7. **Gaponenko S. V.,** Optical properties of semiconductor nanocrystals, Cambridge University Press, Cambridge, 1998.
8. **Routzahn A. L., White S. L., Fong L.-K., Jain P. K.,** Plasmonics with doped quantum dots, Isr. J. Chem. 52 (11–12) (2012) 983–991.
9. **Klimov V. I., Thompson B. J.,** Nanocrystal quantum dots, Second edition, CRC Press, Boca Raton, Florida, USA, 2010.
10. **Kriegel I., Scotognella F., Manna L.,** Plasmonic doped semiconductor nanocrystals: Properties, fabrication, applications and perspectives, Phys. Rep. 674 (28 Febr) (2017) 1–52.
11. **Scotognella F., Della Valle G., Kandada A. R. S., et al.,** Plasmonics in heavily-doped semiconductor nanocrystals, Eur. Phys. J. B. 86 (4) (2013) 154.
12. **Liu X., Swihart M. T.,** Heavily-doped colloidal semiconductor and metal oxide nanocrystals, an emerging new class of plasmonic nanomaterials, Chem. Soc. Rev. 43 (11) (2014) 3908–3920.
13. **El-Sayed M. A.,** Small is different: Shape-, size-, and composition-dependent properties of some colloidal semiconductor nanocrystals, Acc. Chem. Res. 37 (5) (2004) 326–333.
14. **Luther J. M., Jain P. K., Ewers T., Alivisators A. P.,** Localized surface plasmon resonances arising from free carriers in doped quantum dots, Nat. Mater. 10 (May) (2011) 361–366.
15. **Faucheaux J. A., Stanton A. L. D., Jain P. K.,** Plasmon resonances of semiconductor nanocrystals: Physical principles and new opportunities, J. Phys. Chem. Lett. 5 (6) (2014) 976–985.
16. **Lounis S. D., Runnerstrom E. L., Bergerud A., et al.,** Influence of dopant distribution on the plasmonic properties of indium tin oxide nanocrystals, J. Am. Chem. Soc. 136 (19) (2014) 7110–7116.
17. **Zhang H., Kulkarni V., Prodan E., et al.,** Theory of quantum plasmon resonances in doped semiconductor nanocrystals, J. Phys. Chem. C. 118 (29) (2014) 16035–16042.
18. **Schimpf A. M., Thakkar N., Gunthardt C. E., et al.,** Charge-tunable quantum plasmons in colloidal semiconductor nanocrystals, ACS Nano. 8 (1) (2014) 1065–1072.
19. **Schimpf A. M., Gunthardt C. E., Rinehart J. D., et al.,** Controlling carrier densities in photochemically reduced colloidal ZnO nanocrystals, J. Am. Chem. Soc. 135 (44) (2013) 16569–16577.
20. **Ipatov A. N., Gerchikov L. G., Guet C.,** Plasmon resonance in photoabsorption of colloidal highly doped ZnO nanocrystals, Nanoscale Res. Lett. 13 (1) (2018) 297.
21. **Gerchikov L. G., Ipatov A. N.,** Rotational dipole plasmon mode in nanoscale semiconductor particles, J. Exp. Theor. Phys., 132 (6) (2021) 922–940.
22. **Ipatov A. N.,** Dipole plasmon mode in nanosize semiconductor core-shell quantum dots with a type II heterojunction, J. Exp. Theor. Phys., 136 (6) (2023) 765–777.
23. **Gerchikov L. G., Guet C., Ipatov A. N.,** Multiple plasmons and anharmonic effects in small metallic clusters, Phys. Rev. A. 66 (5) (2002) 053202.
24. **Ipatov A. N., Gerchikov L. G., Guet C.,** Resonant photoabsorption of metallic clusters in a strong laser field, Comput. Mater. Sci. 35 (3) (2006) 347–353.
25. **Ipatov A. N., Kupriianov G. A.,** The plasmon resonance in the cadmium selenide semiconductor nanocrystals with different doping types, St. Petersburg State Polytechnical University J. Phys. and Math. 16 (2) (2023) 27–51 (in Russian).
26. **Dreizler R. M., Gross E. K. U.,** Density functional theory: An approach to the quantum many-body problem, Springer, Berlin, 1990.

27. **Madjet M., Guet G., Johnson W. R.,** Comparative study of exchange-correlation effects on electron and optical properties of alkali-metal clusters, Phys. Rev. A. 51 (2) (1995) 1327–1339.
28. **Mukherjee D.,** Applied many-body methods in spectroscopy and electronic structure, Springer, New York, 1992.
29. **Landau L. D., Lifshitz E. M.,** Quantum mechanics. Non-relativistic theory (Course of theoretical physics. Vol. 3), Pergamon Press, Oxford, London, New York, Paris, 1965.
30. **Bertsch G. F., Broglia R. A.,** Oscillations in finite quantum systems, Cambridge University Press, Cambridge, 1994.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

ИПАТОВ Андрей Николаевич – *доктор физико-математических наук, профессор кафедры физики Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого и профессор кафедры физики и технологии наногетероструктур Санкт-Петербургского академического университета имени Ж. И. Алфёрова РАН, Санкт-Петербург, Россия.*
195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
andrei_ipatov@mail.ru
ORCID: 0000-0003-1457-8236

КУПРИЯНОВ Генрих Александрович – *ассистент кафедры физики Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия.*
195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
henryweis3@gmail.com
ORCID: 0009-0001-5775-2276

THE AUTHORS

IPATOV Andrei N.
Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University,
Alferov University of RAS
29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia
andrei_ipatov@mail.ru
ORCID: 0000-0003-1457-8236

KUPRIIANOV Genrikh A.
Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University
29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia
henryweis3@gmail.com
ORCID: 0009-0001-5775-2276

Статья поступила в редакцию 06.05.2024. Одобрена после рецензирования 02.12.2024. Принята 02.12.2024.
Received 06.05.2024. Approved after reviewing 02.12.2024. Accepted 02.12.2024.

© Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, 2025

Научное издание

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ВЕДОМОСТИ САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА. ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИЕ НАУКИ

«ST. PETERSBURG STATE POLYTECHNICAL UNIVERSITY JOURNAL. PHYSICS AND MATHEMATICS»

ТОМ 18, № 2, 2025

Учредитель и издатель – Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого»

Журнал зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере информационных технологий и массовых коммуникаций (Роскомнадзор).
Свидетельство о регистрации ПИ № ФС77-51457 от 19.10.2012 г.

Редакция

д-р физ.-мат. наук, профессор *В. К. Иванов* – председатель ред. коллегии
д-р физ.-мат. наук, профессор *А. Э. Фотиади* – зам. председателя ред. коллегии
д-р физ.-мат. наук, профессор *В. В. Дубов*
д-р физ.-мат. наук, профессор *П. А. Карасёв*
канд. физ.-мат. наук, доцент *В. М. Капралова*
канд. физ.-мат. наук *О. А. Ящуржинская* – научный редактор, корректор
А. С. Колгатина – переводчик
Н. А. Бушманова – ответственный секретарь

Телефон редакции 8 (812) 552-62-16

Сайт https://physmath.spbstu.ru/

E-mail: physics@spbstu.ru

Компьютерная верстка *Н. А. Бушмановой*

Подписано в печать 30.06.2025. Формат 60x84/8. Печать цифровая.
Усл. печ. л. Тираж 1000. Заказ .

Отпечатано с готового оригинал-макета, предоставленного ИЦ "ИКИ",
в Издательско-полиграфическом центре
Санкт-Петербургского политехнического университета.
195251, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29.
Тел.: (812) 552-77-17; 550-40-14.

УСЛОВИЯ ПУБЛИКАЦИИ СТАТЕЙ

в журнале «Научно-технические ведомости
Санкт-Петербургского государственного политехнического университета.
Физико-математические науки»

1.ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Журнал «Научно-технические ведомости Санкт-Петербургского государственного политехнического университета. Физико-математические науки» является периодическим печатным научным рецензируемым изданием. Зарегистрирован в Федеральной службе по надзору в сфере информационных технологий и массовых коммуникаций (Свидетельство ПИ №ФС77-52144 от 11 декабря 2012 г.) и распространяется по подписке агентства «Роспечать» (индекс издания 71823).

С 2008 года журнал издавался в составе сериального издания "Научно-технические ведомости СПбГПУ". **Сохраняя преемственность и продолжая научные и публикационные традиции сериального издания «Научно-технические ведомости СПбГПУ», журнал издавали под сдвоенными международными стандартными сериальными номерами ISSN 1994-2354 (сериальный) 2304-9782.** В 2012 году он зарегистрирован как самостоятельное периодическое издание **ISSN 2304-9782** (Свидетельство о регистрации ПИ № ФС77-52144 от 11 декабря 2012 г.). С 2012 г. начат выпуск журнала в двуязычном оформлении.

Издание входит в Перечень ведущих научных рецензируемых журналов и изданий (перечень ВАК) и принимает для печати материалы научных исследований, а также статьи для опубликования основных результатов диссертаций на соискание ученой степени доктора наук и кандидата наук по следующим основным научным направлениям: **Физика, Математика, Механика**, включая следующие шифры научных специальностей: 1.1.8., 1.1.9., 1.3.2., 1.3.3., 1.3.4., 1.3.5., 1.3.6., 1.3.7., 1.3.8., 1.3.11., 1.3.19.

Журнал представлен в Реферативном журнале ВИНИТИ РАН и включен в фонд научно-технической литературы (НТЛ) ВИНИТИ РАН, а также в международной системе по периодическим изданиям «Ulrich's Periodicals Directory». Индексирован в базах данных «Российский индекс научного цитирования» (РИНЦ), Web of Science (Emerging Sources Citation Index).

Периодичность выхода журнала – 4 номера в год.

Редакция журнала соблюдает права интеллектуальной собственности и со всеми авторами научных статей заключает издательский лицензионный договор.

2. ТРЕБОВАНИЯ К ПРЕДСТАВЛЯЕМЫМ МАТЕРИАЛАМ

2.1. Оформление материалов

1. Рекомендуемый объем статей – 12-20 страниц формата А-4 с учетом графических вложений. Количество графических вложений (диаграмм, графиков, рисунков, фотографий и т.п.) не должно превышать шести.

2. Число авторов статьи, как правило, не должно превышать пяти человек.

3. Авторы должны придерживаться следующей обобщенной структуры статьи: вводная часть (актуальность, существующие проблемы – объем 0,5 – 1 стр.); основная часть (постановка и описание задачи, методика исследования, изложение и обсуждение основных результатов); заключительная часть (предложения, выводы – объем 0,5 – 1 стр.); список литературы (оформление по ГОСТ 7.0.5-2008).

В списки литературы **рекомендуется** включать ссылки на научные статьи, монографии, сборники статей, сборники конференций, электронные ресурсы с указанием даты обращения, патенты.

Как правило, **нежелательны** ссылки на диссертации и авторефераты диссертаций (такие ссылки допускаются, если результаты исследований еще не опубликованы, или не представлены достаточно подробно).

В списки литературы **не рекомендуется** включать ссылки на учебники, учебно-методические пособия, конспекты лекций, ГОСТы и др. нормативные документы, на законы и постановления, а также на архивные документы (если все же необходимо указать такие источники, то они оформляются в виде сносок).

Рекомендуемый объем списка литературы для обзорных статей – не менее 50 источников, для остальных статей – не менее 10.

Доля источников давностью менее 5 лет должна составлять не менее половины. Допустимый процент самоцитирования – не выше 10 – 20. Объем ссылок на зарубежные источники должен быть не менее 20%.

4. УДК (UDC) оформляется и формируется в соответствии с ГОСТ 7.90-2007.

5. Набор **текста** осуществляется в редакторе **MS Word.**

6. **Формулы** набираются в редакторе MathType (не во встроенном редакторе Word) (мелкие формулы, символы и обозначения набираются без использования редактора формул). **Таблицы** набираются в том же формате, что и основной текст. В тексте буква «ё» заменяется на букву «е» и оставляется только в фамилиях.

7. **Рисунки** (в формате .tiff, .bmp, .jpeg) и **таблицы** оформляются в виде отдельных файлов. Шрифт – **Times New Roman**, размер шрифта основного текста – 14, интервал – 1,5. Таблицы большого размера могут быть набраны кеглем 12. Параметры страницы: поля слева – 3 см, сверху и снизу – 2 см, справа – 1,5 см. Текст размещается без знаков переноса. Абзацный отступ – 1 см.

2.2. Представление материалов

1. Представление всех материалов осуществляется в электронном виде через электронную редакцию (http://journals.spbstu.ru). После регистрации в системе электронной редакции автоматически формируется персональный профиль автора, позволяющий взаимодействовать как с редакцией, так и с рецензентом.

2. Вместе с материалами статьи должно быть представлено экспертное заключение о возможности опубликования материалов в открытой печати.

3. Файл статьи, подаваемый через электронную редакцию, должен содержать только сам текст без названия, списка литературы, аннотации и ключевых слов, фамилий и сведений об авторах. Все эти поля заполняются отдельно через электронную редакцию.

2.3. Рассмотрение материалов

Предоставленные материалы (п. 2.2) первоначально рассматриваются редакционной коллегией и передаются для рецензирования. После одобрения материалов, согласования различных вопросов с автором (при необходимости) редакционная коллегия сообщает автору решение об опубликовании статьи. В случае отказа в публикации статьи редакция направляет автору мотивированный отказ.

При отклонении материалов из-за нарушения сроков подачи, требований по оформлению или как не отвечающих тематике журнала материалы не публикуются и не возвращаются.

Редакционная коллегия не вступает в дискуссию с авторами отклоненных материалов.

При поступлении в редакцию значительного количества статей их прием в очередной номер может закончится **ДОСРОЧНО**.

E-mail: physics@spbstu.ru,
Тел. редакции 8 (812) 552-62-16.
Сайт журнала: https://physmath.spbstu.ru/