МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ, МЕХАНИКИ И ОПТИКИ



НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ВЕСТНИК

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА ИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ, МЕХАНИКИ И ОПТИКИ

ноябрь-декабрь 2008

<u>№</u> 58

ОПТОТЕХНИКА, ОПТОИНФОРМАТИКА, ОПТИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ



ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР

д.т.н., профессор В.О. Никифоров

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

д.т.н., доцент А.А. Бобцов, д.т.н. А.В. Бухановский,
д.т.н., профессор В.А. Валетов, д.ф.-м.н., ст.н.с. Т.А. Вартанян,
д.т.н. М.А. Ган, д.т.н., профессор Ю.А. Гатчин, д.т.н., профессор А.В. Демин,
к.т.н., доцент Н.С. Кармановский (заместитель главного редактора),
д.ф.-м.н., профессор Ю.Л. Колесников, д.ф.-м.н., профессор С.А. Козлов,
д.т.н., профессор А.Г. Коробейников, д.т.н., профессор В.В. Курейчик,
д.т.н., доцент Л.С. Лисицына, к.т.н., доцент В.Г. Мельников,
д.т.н., профессор Ю.И. Нечаев, д.т.н., профессор Н.В. Никоноров,
д.т.н., профессор И.Г. Сидоркина, д.т.н. О.А. Степанов,
д.т.н., профессор В.Л. Ткалич, д.т.н., профессор А.А. Шалыто

Секретарь – Г.О. Котелкова Редактор – к.т.н., ст.н.с. Н.Ф. Гусарова

Адрес: 197101, Санкт-Петербург, Кронверкский пр., 49, СПбГУ ИТМО

Телефон: (812) 233 12 70

Факс: (812) 233 12 70 (с пометкой: для редакции Научно-технического вестника)

http://books.ifmo.ru/ntv

E-mail:karmanov@mail.ifmo.ru

Подписано к печати 01.12.2008 Тираж 350 экз. Заказ № 6(58)

Отпечатано в учреждении «Университетские телекоммуникации» Адрес: 197101, Санкт-Петербург, Кронверкский пр., 49

Журнал зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи и массовых коммуникаций, свидетельство ПИ № ФС77-33466 от 10.10.2008 г.

© Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, 2008

УДК 004.932 ВОССТАНОВЛЕНИЕ ТРЕХМЕРНЫХ МОДЕЛЕЙ ОБЪЕКТОВ ПО СТЕРЕОИЗОБРАЖЕНИЯМ С УЧЕТОМ РАСПАРАЛЛЕЛИВАНИЯ А.Н. Волкович, Д.В. Жук, А.В. Тузиков

В работе описываются процедуры автоматического восстановления трехмерной модели объектов по стереоизображениям. Описываются алгоритмы построения карт диспаратности, обсуждаются подходы к их параллельной реализации, приводятся результаты вычислительного эксперимента по сравнению эффективности выполнения последовательной и параллельной реализаций алгоритма.

Ключевые слова: стереоизображения, алгоритмы, параллельные вычисления

Введение

В настоящее время использование компьютерных трехмерных моделей для визуализации объектов широко распространено. Построение моделей вручную сопряжено с большими затратами, а применение специальной аппаратуры для сканирования трехмерных объектов не всегда возможно, так как глубина сканирования такими устройствами ограничена.

Одним из альтернативных подходов в построении трехмерных моделей реальных объектов является метод, основанный на использовании стереоизображений. Стереоизображения – это два или более цифровых изображения, на которых один и тот же объект отснят с немного различающихся позиций. Такой способ не накладывает ограничений на размеры объекта, это может быть как небольшой объект, так и земной ландшафт.

Можно выделить два подхода для получения трехмерной информации по изображениям, использующие: 1) некоторые характерные признаки изображенных объектов (границы объектов, угловые точки и т.д.), 2) плотные карты диспаратности. Недостатком первого подхода является ограниченность множества точек, для которого восстанавливается трехмерная структура. Такой метод дает приемлемые результаты, когда реконструируемые объекты имеют достаточно простую форму, что встречается, например, в задачах реконструкции архитектурных сцен. В случае более сложных объектов этот метод не дает необходимого уровня детализации для получения высокореалистичной модели и, как правило, используется на этапе подготовки изображений для обработки их алгоритмами построения плотной карты диспаратности. Алгоритмы построения плотной карты диспаратности позволяют либо для каждой точки одного изображения найти соответствующую ей точку на втором изображении, либо определить, что такой точки нет [3, 10].

Подготовка изображений

Входной информацией для алгоритма определения множества сопряженных точек на паре изображений служат лишь сами изображения. На начальном этапе работы алгоритма выделяется множество точек на изображениях, среди которых находятся предполагаемые соответствия путем сравнения их окрестностей. Кроме сходства окрестностей, найденные пары точек должны также удовлетворять эпиполярным ограничениям, для проверки которых в ходе работы алгоритма вычисляется и уточняется фундаментальная матрица F. Фундаментальная матрица – это вырожденная (rank F = 2) матрица 3×3 , которая содержит в себе всю информацию об эпиполярной геометрии между двумя проекциями.

Сопряженные точки могут задаваться вручную или отыскиваться автоматически при помощи алгоритма автоматического нахождения сопряженных точек. Во время выполнения алгоритм выделяет на каждом изображении множество точек, которые затем можно будет использовать для построения множества предполагаемых сопряженных пар. Далее для каждой выделенной точки на первом изображении необходимо найти соответствующую ей точку на втором изображении, сравнивая некоторую окрестность точек. Аналогичным образом находятся соответствия для каждой выделенной точки на втором изображении. В случае, когда соответствующая точка оказывается уже занятой другим соответствием, выбирается та пара, у которой сходство окрестностей больше. Для определения ложных совпадений можно использовать алгоритм RANSAC.

Кроме множества сопряженных точек, этот алгоритм также находит и фундаментальную матрицу, которая будет использоваться на шаге выпрямления изображений.

Выпрямление изображений позволяет получить более простую эпиполярную геометрию в том смысле, что фундаментальная матрица для преобразованных изображений будет иметь следующий вид:

$$F = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}.$$
 (1)

Для выпрямления пары изображений к каждому изображению применяется специальное проективное преобразование, которое выбирается так, чтобы соответствующие эпиполярные линии были параллельны оси x.

В качестве выпрямляющего преобразования можно использовать преобразование, переносящее эпиполюс в бесконечно удаленную точку. Чтобы полученные линии были параллельны оси x, эпиполюс должен быть перенесен в точку (1, 0, 0)Т. При этом преобразование определяется неоднозначно, чем можно воспользоваться для уменьшения внесенных проективных искажений.

Пусть H и H' – преобразования, применяемые к изображениям I и I'. Стратегия выбора соответствующего преобразования H' состоит в выборе преобразования, которое переносит эпиполюс e' на бесконечность и минимизирует следующую сумму:

 $\sum_{i} d(Hx_i, H'x'_i)^2.$

В результате получим, что сопряженные точки на изображениях будут иметь, кроме равных *у*-координат, также и близкие значения *х*-координат.

Построение карт диспаратности

Используя особые точки на изображении (такие как угловые точки), можно получить лишь небольшое количество точек поверхности реконструируемых объектов. Для получения модели сцены по этим точкам можно воспользоваться интерполяцией. Однако на практике такой метод не дает приемлемых результатов, так как теряются детали, присутствующие на исходных изображениях. В настоящее время разработан ряд алгоритмов, которые позволяют найти пары сопряженных точек для практически всех точек стереопары.

Методы построения плотной карты диспаратности можно разделить на две группы: локальные методы, которые работают с небольшими окрестностями точек для нахождения соответствий (например, блочный метод), и глобальные, которые работают со строками изображения (динамическое программирование) или с изображением целиком (метод максимального потока в графе). Локальные методы могут быть достаточно эффективны, однако они чувствительны к локально-неоднозначным регионам (например, регионам с однородной текстурой). Глобальные методы менее чувствительны к таким регионам, однако они более ресурсоемки.

Простейший локальный алгоритм – блочный алгоритм. Он определяет диспаратность, сравнивая небольшой регион (блок) вокруг точки первого изображения с последовательностью таких же регионов на втором изображении в некоторой области поиска. В качестве меры сходства блоков изображений часто используются сумма квадратов разностей интенсивностей

$$\sum_{u,v} (I_1(u,v) - I_2(u+d,v))^2,$$
(2)

сумма абсолютных разностей

$$\sum_{u,v} |I_1(u,v) - I_2(u+d,v)|,$$
(3)

нормированная кросс-корреляция. В формулах (2) и (3) используются следующие обозначения: $I_k(u,v)$ – интенсивность пикселя (u,v) на k-ом изображении, d – оцениваемое значение диспаратности; суммирование ведется по некоторому прямоугольному окну.

Пример использования блочного алгоритма показан на рис. 1. На карте диспаратности можно видеть области, где значение диспаратности было определено неверно. Для устранения подобных ошибок может потребоваться изменение размеров окна или увеличение числа исходных изображений.



a)

b)

C)

Рис. 1. Пример результатов работы блочного алгоритма: a), b) левое и правое изображение, c) карта диспаратности (светлые значения соответствуют большему значению диспаратности, овалом отмечены примеры областей, где ошибка определения диспаратности достаточно велика)

Также существуют различные модификации блочного алгоритма, позволяющие учитывать дополнительные параметры (например, параметры камер) [5] для уточнения карты диспаратности.

Рассмотрим теперь алгоритм, использующий динамическое программирование для построения плотной карты диспаратности. Этот алгоритм работает с парами соответствующих строк на изображении, рассматривая их независимо от остальных строк, в результате чего на карте диспаратности могут появиться характерные горизонтальные штрихи.

В [8] вводится понятие изображения пространства диспаратности (DSI) – явное представление пространства, в котором ведется поиск соответствий. Обозначим через $I_R(x, i)$ и $I_L(x, i)$ интенсивность точки с координатами (x, i) на правом и левом изображении соответственно, d – диспаратность. Тогда в общем виде DSI можно представить функцией

 $DSI_i^{L}(x, d) = |I_L(x, i) - I_R(x-d, i)|,$ (4) где $-d_{max} \le d \le d_{max}, \ 0 \le x+d < N, \ N$ – ширина изображения. Этот алгоритм позволяет учитывать опорные точки при поиске: допустимыми в этом случае являются только пути, проходящие через все опорные точки.

Пример карты диспаратности, построенной при помощи описанного алгоритма для пары исходных изображений рис. 1, а и b, показан на рис. 2.



Рис. 2. Карта диспаратности, построенная алгоритмом динамического программирования

Один из подходов к построению карты диспаратности состоит в сведении задачи к нахождению максимального потока в графе. В построенном специальным образом графе находится минимальный разрез, который и определяет искомые значения диспаратности.

Глобальные алгоритмы, как уже говорилось выше, имеют очень высокую ресурсоемкость. Отсюда возникает необходимость адаптации данных методов к работе на современных суперкомпьютерных системах типа СКИФ или MBC. Для этого требуется провести исследования по распараллеливанию алгоритмов нахождения карты диспаратности.

Распараллеливание процесса построения карт диспаратности

Обработка изображений большого разрешения требует значительных временных затрат. Отсюда возникает необходимость поиска способов оптимизации и ускорения выполнения алгоритмов. Одним из подходов, дающих значительные результаты в увеличении скорости выполнения алгоритмов, является распараллеливание.

В работе исследовалось распараллеливание алгоритма на основе динамического программирования.

Для параллельной реализации алгоритма динамического программирования при построения плотных карт диспаратности на многопроцессорных параллельных вычис-

лительных системах необходимо произвести выделение независимых блоков алгоритма, которые могут исполняться на различных вычислительных узлах.

Были рассмотрены различные возможности распараллеливания алгоритма построения плотной карты диспаратности на основе метода динамического программирования, определены их сильные и слабые стороны.

Первый подход предполагает распараллеливание алгоритма путем пропуска строк. Таким образом, при наличии двух вычислительных узлов первый вычислительный узел обрабатывает только нечетные строки, а второй – только четные. Данный подход максимально сбалансированно использует машинное время, так как сложность обработки соседних строк в общем случае близка. Однако при данном подходе возрастает объем используемой памяти по сравнению с последовательной реализацией алгоритма в число раз, равное числу потоков, что может значительно снижать производительность как вычислительного узла, так и сети, соединяющей узлы многопроцессорной вычислительной системы.

На рис. 3 проиллюстрирован данный подход. Здесь показаны изображения, загруженные в вычислительные узлы, а обрабатываемые строки отмечены заливкой.





Второй способ предполагает разделение выровненных изображений на несколько частей. Тогда каждый вычислительный узел обрабатывает только «свою» часть изображения, что снижает затраты памяти в узле, а объем передаваемой по сетям информации сводится к размеру, сравнимому с размером одной пары изображений. Данный подход позволяет снизить ресурсозатраты вычислительной системы по сравнению с первым подходом, однако возникает разбалансировка загрузки вычислительных узлов за счет неоднородности вычислительной сложности различных участков изображений.

На рис. 4 проиллюстрирован данный подход. Здесь видно, что затраты памяти значительно снижаются, также указывается и производится обработка всех строк, выделенных на вычислительный узел (показаны заливкой).



Рис. 5. Обработка изображений третьим способом на двухпроцессорной системе

Третий подход (рис. 5), объединяющий сильные стороны рассмотренных методов, заключается в применении к выровненным изображениям специального фильтра, который позволяет преобразовать изображения таким образом, чтобы при дальнейшем разделении изображений на части в каждую часть попадали строки, номер которых кратен номеру вычислительного узла. Таким образом, достигается максимально сбалансированное использование вычислительных узлов при низких затратах памяти.

Аналогичную логику распараллеливания предполагается использовать для блочного алгоритма построения карт диспаратности, с отличием в том, что в блочном методе будут обрабатываться не строки, а полосы, по высоте равные высоте обрабатываемого блока.

Однако данный подход заведомо не подходит для метода, основанного на поиске максимального потока в графе. Такой подход предполагает обмен информацией между обрабатываемыми строками изображения, поэтому в случае применения третьего метода значительно возрастет трафик обмена данных между узлами, что снизит эффективность распараллеливания. Здесь хорошо применим второй подход к распараллеливанию задачи, однако он приведет к значительно разбалансированной загруженности вычислительных узлов. Поэтому возникает объективная необходимость поиска критерия оценки сложности обработки частей изображения для его разделения на максимально равные по сложности части. Задача поиска критерия сложности, по мнению авторов, является первоочередной для дальнейших исследований.

Для определения эффективности выполнения алгоритма в последовательной и параллельной реализации был проведен вычислительный эксперимент. В ходе проведения эксперимента сравнивалось время выполнения алгоритма при параллельной и последовательной реализациях на различных вычислительных системах. Обрабатывались две пары изображений (рис. 6, 7).



Рис. 6. Стереопара «местность»



Рис. 7. Стереопара «куб внутри сферы»

Вычислительный эксперимент проведен с использованием персонального компьютера на базе процессоров Intel Pentium 4 3.06 GHz с режимом Hyper Threading и Intel Core Duo 2.6 GHz.

Для получения информации об отношении скорости расчетов в последовательном и параллельном режимах произведено измерение времени выполнения последовательно реализованного алгоритма, а затем и параллельно реализованной версии на двух процессорах. С целью получения наиболее объективных данных проведено десять замеров и вычислено среднее значение скорости выполнения.

Результаты вычислительного эксперимента представлены в таблице.

	Линейное	Параллел.
Местность	6,92 c	4,5 c
Куб внутри сферы	1,83 c	1,1 c

Таблица.	Результаты	вычислительного	эксперимента
----------	------------	-----------------	--------------

Таким образом, можно говорить о том, что параллельная реализация алгоритма позволяет увеличить его производительность на двуядерных или двуконвеерных системах на 30–40% по сравнению с их последовательной реализацией.

Триангуляция

В общем случае процесс реконструкции по множеству пар сопряженных точек можно описать следующими шагами:

- 1. вычислить фундаментальную матрицу;
- 2. вычислить матрицы камер по фундаментальной матрице;
- 3. для каждой пары сопряженных точек вычислить точку в пространстве, изображением которой эти точки являются.

Когда для реконструкции используются только лишь изображения (а именно множество сопряженных точек), возникает неоднозначность реконструкции: пространственные координаты могут быть определены лишь с точностью до проективного преобразования. Таким образом, без какой-либо информации о параметрах камер и реконструируемого объекта можно выполнить реконструкцию с точностью до проективного преобразования. Используя дополнительную информацию, можно сократить неоднозначность.

Заключение

В работе рассмотрены этапы процесса реконструкции трехмерной модели по нескольким изображениям, который, используя только информацию, содержащуюся на самих изображениях, позволяет получить детализированную модель реконструируемого объекта. Детализация модели достигается за счет использования плотных карт диспаратности для поиска сопряженных точек. По большей части от выбора алгоритма построения плотной карты диспаратности зависит время, затрачиваемое на получение модели, а также точность реконструкции. Полученная таким образом модель может быть привязана к исходному объекту при помощи небольшого числа опорных точек.

Дальнейшая изыскательская работа позволит оптимизировать процесс построения трехмерных моделей по стереоизображениям. Программная реализация и внедрение алгоритмов построения трехмерной модели сцен по стереоизображениям с использованием возможностей параллельных систем позволит в значительной степени автоматизировать работы по обработке данных, полученных при дистанционном зондировании Земли, а также работы по оперативному построению трехмерных моделей реальных объектов [9]. Предполагается возможное внедрение параллельных методов в систему «Стерео-К», разрабатываемую в рамках программ Союзного государства «Космос-СГ».

Литература

- 1. Hartley R., Zisserman A. Multiple View Geometry in Computer Vision. Cambridge University Press, 2001. 624 p.
- Fougeras O., Luong Q.-T. The Geometry of Multiple Images. The MIT Press, 2001. 646 p.

- 3. Scharstein D., Szeliski R. A taxonomy and evaluation of dense two-frame stereo correspondence algorithms // International Journal of Computer Vision. 2002. Vol. 47. № 1–3. P. 7–42.
- 4. Тузиков А.В., Шейнин С.А., Жук Д.В.. Математическая морфология, моменты, стереобработка: избранные вопросы обработки и анализа цифровых изображений. Минск, Белорус. наука, 2006. 198 с.
- Borodach A., Tuzikov A. Automatic determination of matching points on two images / Proceedings of the 9th International Conference «Pattern Recognition and Information Processing», 22–24 May, 2007, Minsk, Belarus. – Vol. 1. – P. 49–53.
- 6. Жук Д.В., Тузиков А.В. Реконструкции трехмерной модели по цифровым изображениям // Информатика. 2006. № 1. С. 16–26.
- Intille S., Bobick A., Large Occlusion Stereo // International Journal of Computer Vision. - 1999. - Vol. 33. - № 2. - P. 181–200.
- 8. Roy S., Stereo Without Epipolar Lines: A Maximum-Flow Formulation // International Journal of Computer Vision. 1999. Vol. 34. № 2/3. P. 147–161.
- Волкович А.Н., Жук Д.В., Тузиков А.В. Методы построения трехмерных моделей местности и их реализация для параллельных систем // Доклады 5-й международной конференции «Обработка информации и управление в чрезвычайных и экстремальных ситуациях», Минск, Беларусь, 24–26 октября 2006. – С. 100–104.
- Harris C., Stephens M. A combined corner and edge detector // Proc. 4th Alvey Vision Conference (Manchester). – 1988. – P. 147–151.
- 11. Жук Д.В., Тузиков А.В. Построение плотной карты диспаратности для стереоизображений с использованием локально-инвариантных характеристик // Четвертая международная конференция «Обработка информации и управление в чрезвычайных и экстремальных ситуациях»: Доклады конференции (29 ноября – 1 декабря 2004 г., Минск). – Мн.: ОИПИ НАН Беларуси, 2004. – С. 141–146.
- 12. Hartley R. Theory and Practice of Projective Rectification // International Journal of Computer Vision. 1999. Vol. 35. №2. P. 115–127.
- Pollefeys M., Koch R., Van Gool L. A simple and efficient rectification method for general motion // Proc. International Conference on Computer Vision (Corfu, Greece). 1999. P. 496–501.

Волкович Александр Николаевич	_	Объединенный институт проблем информатики Национальной академии наук Беларуси, аспирант, avolkvoich@mail.ru
Жук Дмитрий Владимирович		Объединенный институт проблем информатики

- Объединенный институт проблем информатики Национальной академии наук Беларуси, аспирант, dzhuk@tut.by
- *Тузиков Александр Васильевич* Объединенный институт проблем информатики Национальной академии наук Беларуси, доктор физ.-мат. наук, профессор, tuzikov@newman.bas-net.by

10

УДК 535.8 МАТЕМАТИЧЕСКАЯ И ПРОГРАММНАЯ ОБРАБОТКА ДАННЫХ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ Е.В. Альтшулер, Э.С. Путилин

Одной из основных задач при осаждении пленок является контроль толщины осаждаемого покрытия. В статье описаны существующие методы и предлагается новый метод контроля. Ключевые слова: покрытие, оптические постоянные, контроль, измерение

Введение

При изготовлении интерференционных покрытий в вакууме одной из основных задач является точный контроль толщины слоев в процессе осаждения. В настоящее время широко распространены два метода контроля толщины: резонансный по массе и спектрофотометрический по R или T. Оба метода – косвенные и имеют свои недостатки: первый – пористость покрытий (контрольная масса), второй – зависимость показателя преломления n от толщины d и технологических факторов, что влияет на значение оптической толщины $n \cdot d$. [1].

Поскольку возрастает интерес к металлодиэлектрическим покрытиям, то при их изготовлении необходимо не только точно контролировать толщину слоя, но также и отслеживать значения n и k, так как они оказывают влияние на фазовый сдвиг при отражении. Приведем формулы расчета R и T для поглощающего слоя, т.е. прямой задачи [2]. Обозначим $\tilde{\varphi} = \varphi - i\varphi' - \varphi$ азовая толщина слоя, где

$$\varphi = 2\pi n \, d \, / \lambda, \quad \varphi' = 2\pi k \, d \, / \lambda \,, \tag{1}$$

λ – длина волны падающего излучения. При таком представлении матричные элементы можно записать в следующем виде:

$$m_{11} = \cos \varphi \operatorname{ch} \varphi', \quad m_{22} = \cos \varphi \operatorname{ch} \varphi',$$

$$m_{11}' = \sin \varphi \operatorname{sh} \varphi', \quad m_{22}' = \sin \varphi \operatorname{sh} \varphi',$$

$$m_{12} = \frac{n \sin \varphi \operatorname{ch} \varphi' + k \cos \varphi \operatorname{sh} \varphi'}{n^2 + k^2},$$

$$m_{12}' = \frac{k \sin \varphi \operatorname{ch} \varphi' - n \cos \varphi \operatorname{sh} \varphi'}{n^2 + k^2},$$

$$m_{21} = n \sin \varphi \operatorname{ch} \varphi' - k \cos \varphi \operatorname{sh} \varphi',$$

(2)

 $m'_{21} = -k \sin\varphi \operatorname{ch}\varphi' - n \cos\varphi \operatorname{sh}\varphi'.$

Поскольку в ходе измерений определяются энергетические коэффициенты отражения и пропускания, то формулы для амплитудных коэффициентов отражения и пропускания не приводятся. Энергетические коэффициенты отражения и пропускания определяются по следующим формулам:

$$R = \frac{V^2 + Z^2}{X^2 + Y^2}, \quad T = \frac{4n_0 n_\ell}{X^2 + Y^2},$$
(3)

$$\begin{cases} V = n_0 m_{11} + m'_{21} - n_\ell (n_0 m'_{12} + m_{22}) + k_\ell (n_0 m_{12} - m'_{22}) \\ Z = n_0 m'_{11} - m_{21} + n_\ell (n_0 m_{12} - m'_{22}) + k_\ell (n_0 m'_{12} + m_{22}) \\ X = n_0 m_{11} - m'_{21} - n_\ell (n_0 m'_{12} - m_{22}) + k_\ell (n_0 m_{12} + m'_{22})^{-1} \\ Y = n_0 m'_{11} + m_{21} + n_\ell (n_0 m_{12} + m'_{22}) + k_\ell (n_0 m'_{12} - m_{22}) \end{cases}$$
(4)

Постановка задачи

Для контролирования толщины слоя во время осаждения необходимо решать обратную спектрофотометрическую задачу. Так как в приведенных выше уравнениях присутствуют три неизвестных, то для их определения необходимо не менее трех измеряемых параметров. Измерение R' (обратного отражения) существенного вклада не дает, поэтому остается измерение R и T на двух длинах волн или измерение R и T при разных значениях одной из полубесконечных сред, ограничивающих систему. При этом следует помнить, что при измерении на двух длинах волн надо априорно знать дисперсию \tilde{n} (комплексный показатель преломления).

Поэтому целесообразно проводить измерения R и T на двух подложках с разным n_1 , что к тому же позволит снизить машинное время, так как n_1 входит только в конечные формулы (4), а λ – во все элементы матрицы интерференции. Следует заметить, что время расчета – весьма немаловажный фактор, так как слои металлов осаждаются с большой скоростью.

Методы исследований

В процессе осаждения можно измерить величины T_1, T_2, R_1, R_2 . Поскольку система из четырех уравнений (3) может иметь несколько решений, вводим дополнительные условия, накладывающие определенные рамки на диапазон решений: во-первых, диапазон, в котором ожидается нахождение n и k, а во-вторых, условие, что d возрастает от измерения к измерению, начиная с нуля и далее с некоторым конечным приращением.

Для решения обратной задачи можно выделить 3 варианта.

Вычисление данных методом последовательного поиска. Задаются начальное значение для толщины слоя d, а также граничные условия для параметров n (от 1.8 до 2.2) и k (от 2.7 до 3.3). Задаются допустимые отклонения расчетных параметров T_1, T_2, R_1, R_2 от реальных. При совпадении всех четырех условий значения n, k, d, для которых это совпадение произошло, заносятся в буфер. Если при том же значении параметра d, но уже других n и k, опять происходит выполнение условий, то текущие значения n и k снова заносятся в буфер. Затем все занесенные в буфер значения n и k усредняются. Алгоритм работает достаточно точно, но его применение нецелесообразно в силу низкой скорости выполнения. Как правило, нужно контролировать значения параметров n, k, d во время осаждения.

Метод поиска решения из сформированного массива данных. Этот метод отличается от предыдущего тем, что решение прямой задачи и поиск обратного решения разделены во времени. Предварительно проводится решение прямой задачи для всего диапазона данных и инициализируется массив. При этом адрес каждого элемента массива равен значению T_1, T_2, R_1, R_2 , а сам элемент содержит значения показателей *n* и *k* и толщину *d*. После того как массив создан, все значения *n*, *k*, *d* усреднять не имеет смысла в силу огромных вычислительных затрат. Далее, в процессе осаждения из получающихся значений T_1, T_2, R_1, R_2 формируется адрес массива, считываются его элементы и затем усредняются. Скорость получения результатов при таком способе огромна.

В представленных формулах выделить обратную зависимость

$$\begin{cases} n = g_1(T_1, T_2, R_1, R_2) \\ k = g_2(T_1, T_2, R_1, R_2) \\ d = g_3(T_1, T_2, R_1, R_2) \end{cases}$$

не представляется возможным. Однако достаточно собрать все формулы воедино, привести их к алгебраическому виду и решать систему любых трех уравнений

$$\begin{cases} R_1 - f_1(n, k, d) = 0, \\ R_2 - f_2(n, k, d) = 0, \\ T_1 - f_3(n, k, d) = 0, \\ T_2 - f_4(n, k, d) = 0 \end{cases}$$

относительно трех неизвестных n, k, d. Тем самым достигается, что ранг матрицы равен количеству неизвестных, и тогда получаем достоверное решение системы уравнений. Если решать систему таким образом, чтобы были актуальны все 4 уравнения для 3 неизвестных, то удовлетворять решению системы будет несколько наборов искомых параметров n, k, d. Тогда можно исключить непересекающиеся корни.

Для решения системы нелинейных уравнений можно применять численные методы, например метод Ньютона, метод наискорейшего спуска, метод простой итерации и т.п. Основной недостаток градиентных методов – медленная сходимость итерационного процесса по мере приближения к решению. Метод Ньютона пригоден для решения обширного класса нелинейных задач. Идея его заключается в последовательной линеаризации системы нелинейных уравнений на каждом шаге итерации. Решение линеаризованной системы дает значение неизвестных, которое ближе к решению, чем предыдущее приближение.

Остановимся подробнее на численном варианте решения обратной задачи.

В отличие от систем линейных уравнений, для систем нелинейных уравнений неизвестны прямые методы решения. Лишь в отдельных случаях систему можно решить непосредственно. Например, для системы из двух уравнений иногда удается выразить одно неизвестное через другое и таким образом свести задачу к решению одного нелинейного уравнения относительно одного неизвестного. Поэтому итерационные методы для нелинейных систем приобретают особую актуальность.

Более подробно остановимся на методе Ньютона, потому что он обладает наиболее высокой степенью сходимости.

Рассмотрим нелинейную систему уравнений:

$\left(f_1(x_1,x_2,\ldots,x_n)=0,\right.$	
$\int f_2(x_1, x_2, \ldots, x_n) = 0,$	(5)
	. (3)
$\Big[f_n\big(x_1,x_2,\ldots,x_n\big)=0,$	

или, в векторной форме,

$$f(x)=0,$$

где

$$\overline{f} = \begin{bmatrix} f_1 \\ f_2 \\ \cdots \\ f_n \end{bmatrix}, \quad \overline{x} = \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \cdots \\ x_n \end{bmatrix}.$$
(7)

Для решения системы (5) будем пользоваться методом последовательных приближений. Предположим, известно *k*-е приближение,

$$x^{(k)} = \left(x_1^{(k)}, x_2^{(k)}, \dots, x_n^{(k)}\right) \quad , \tag{8}$$

одного из изолированных корней $x = (x_1, x_2, ..., x_n)$ векторного уравнения (6). Тогда точный корень уравнения (6) можно представить в виде

(6)

$$x = x^{(k)} + \Delta x^{(k)} ,$$
 (9)

где $\Delta x^{(k)} = (\Delta x_1^{(k)}, \Delta x_2^{(k)}, \dots, \Delta x_n^{(k)})$ – поправка (погрешность корня). Подставляя выражение (9) в (6), будем иметь

$$\overline{f}\left(x^{(k)} + \Delta x^{(k)}\right) = 0 \quad . \tag{10}$$

Предполагая, что функция f(x) непрерывно дифференцируема в некоторой выпуклой области, содержащей x и $x^{(k)}$, разложим левую часть уравнения (10) по степеням малого вектора $\Delta x^{(k)}$, ограничиваясь линейными членами:

$$f(x^{(k)} + \Delta x^{(k)}) = f(x^{(k)}) + f'(x^{(k)}) \Delta x^{(k)} = 0, \qquad (11)$$

или, в развернутом виде,

Из формул (11) и (12) вытекает, что под производной f'(x) следует понимать матрицу Якоби системы функций f_1, f_2, \ldots, f_n относительно переменных x_1, x_2, \ldots, x_n т. е.

$$f'(x) = W(x) = \begin{vmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial x_1} & \frac{\partial f_1}{\partial x_2} & \cdots & \frac{\partial f_1}{\partial x_n} \\ \frac{\partial f_2}{\partial x_1} & \frac{\partial f_2}{\partial x_2} & \cdots & \frac{\partial f_2}{\partial x_n} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \frac{\partial f_n}{\partial x_1} & \frac{\partial f_n}{\partial x_2} & \cdots & \frac{\partial f_n}{\partial x_n} \end{vmatrix},$$

или, в краткой записи,

$$f'(x) = W(x) = \left| \frac{\partial f_i}{\partial x_j} \right| \quad (i, j = 1, 2, ..., n).$$

Поэтому формула (11) может быть записана в следующем виде: $f(x_{k}^{(k)}) + W(x_{k}^{(k)}) = 0$

$$f(x^{(k)}) + W(x^{(k)})\Delta x^{(k)} = 0$$
.
Если $W(x) = \det\left[\frac{\partial f}{\partial x}\right] \neq 0$, то $\Delta x^{(k)} = -W^{-1}(x^{(k)})f(x^{(k)})$. Отсюда видно, что ме-

тод Ньютона решения системы (5) состоит в построении итерационной последовательности

$$x^{(k+1)} = x^{(k)} - W^{-1}(x^{(k)}) f(x^{(k)}), \quad k = 0, 1, 2, \dots$$

Если все поправки становятся достаточно малыми, счет прекращается. Иначе новые значения x_i используются как приближенные значения корней, и процесс повторяется до тех пор, пока не будет найдено решение или не станет ясно, что получить его не удастся.

Условия сходимости метода Ньютона зависят от значений первых и вторых производных функций невязок по искомым параметрам, а также от близости предыдущего, а в конечном итоге – начального приближения к решению. При этом погрешность последующего приближения связана с погрешностью предыдущего решения квадратичной зависимостью. В этом смысле говорят о квадратичной сходимости метода Ньютона. По мере приближения к решению сходимость резко ускоряется. При задании начального приближения достаточно далеко от решения итерационный процесс метода Ньютона может быть расходящимся.

Теперь вернемся к нашей обратной задаче. Исходная система уравнений, вообще говоря, не является алгебраической. Модифицируем уравнения (2), введя замену переменных:

$$\cos \varphi = Z_1, \quad \operatorname{ch} \varphi' = Z_1', \quad \sin \varphi = Z_2, \quad \operatorname{sh} \varphi' = Z_2'.$$
 (13)
Тогда уравнения (2) примут вид:

$$m_{11} = Z_1 Z_1', \quad m_{22} = Z_1 Z_1', \quad m_{11}' = Z_2 Z_2', \quad m_{22}' = Z_2 Z_2',$$

$$m_{12} = \frac{n Z_2 Z_1' + k Z_1 Z_2'}{n^2 + k^2}, \qquad m_{12}' = \frac{k Z_2 Z_1' - n Z_1 Z_2'}{n^2 + k^2}, \quad (14)$$

 $m_{21} = nZ_2Z_1 - kZ_1Z_2$, $m_{21} = -kZ_2Z_1 - nZ_1Z_2$. а система (4) будет выглядеть следующим образом (в предположении, что $k_1 = 0$):

$$V = n_0 Z_1 Z_1' - k Z_2 Z_1' - n Z_1 Z_2' - n_l n_0 \frac{k Z_2 Z_1' - n Z_1 Z_2'}{n^2 + k^2} - n_l Z_1 Z_1' = (n_0 - n_l) Z_1 Z_1' - k \left(1 + \frac{n_l n_0}{n^2 + k^2} \right) Z_2 Z_1' - n \left(1 - \frac{n_l n_0}{n^2 + k^2} \right) Z_1 Z_2'$$
(15)

$$Z = n_0 Z_2 Z_2' - n Z_2 Z_1' + k Z_1 Z_2' + n_l n_0 \frac{n Z_2 Z_1' + k Z_1 Z_2'}{n^2 + k^2} - n_l Z_2 Z_2' = (n_0 - n_l) Z_2 Z_2' + k \left(1 + \frac{n_l n_0}{n^2 + k^2} \right) Z_1 Z_2' - n \left(1 - \frac{n_l n_0}{n^2 + k^2} \right) Z_2 Z_1',$$
(16)

$$X = n_0 Z_1 Z_1' + k Z_2 Z_1' + n Z_1 Z_2' - n_1 n_0 \frac{k Z_2 Z_1' - n Z_1 Z_2'}{n^2 + k^2} + n_1 Z_1 Z_1' = (n_0 + n_1) Z_1 Z_1' + k \left(1 - \frac{n_1 n_0}{n^2 + k^2}\right) Z_2 Z_1' + n \left(1 + \frac{n_1 n_0}{n^2 + k^2}\right) Z_1 Z_2'$$
(17)

$$Y = n_0 Z_2 Z_2' + n Z_2 Z_1' - k Z_1 Z_2' + n_1 n_0 \frac{n Z_2 Z_1' + k Z_1 Z_2'}{n^2 + k^2} + n_1 Z_2 Z_2' = (n_0 + n_1) Z_2 Z_2' - k \left(1 - \frac{n_1 n_0}{n^2 + k^2}\right) Z_1 Z_2' + n \left(1 + \frac{n_1 n_0}{n^2 + k^2}\right) Z_2 Z_1'.$$
(18)

Если ввести обозначения

$$a = n_0 - n_l \quad d = n_0 + n_l$$

$$b = k \left(1 + \frac{n_0 n_l}{n^2 + k^2} \right) \quad e = k \left(1 - \frac{n_0 n_l}{n^2 + k^2} \right),$$

$$c = -n \left(1 - \frac{n_0 n_l}{n^2 + k^2} \right) \quad f = n \left(1 + \frac{n_0 n_l}{n^2 + k^2} \right)$$
(19)

то уравнения (15) – (18) примут вид:

$$V = aZ_{1}Z'_{1} - bZ_{2}Z'_{1} + cZ_{1}Z'_{2}$$

$$Z = aZ_{2}Z'_{2} + bZ_{1}Z'_{2} + cZ_{2}Z'_{1}$$

$$X = dZ_{1}Z'_{1} + eZ_{2}Z'_{1} + fZ_{1}Z'_{2},$$

$$Y = dZ_{2}Z'_{2} - eZ_{1}Z'_{2} + fZ_{2}Z'_{1}$$
(20)

$$V^{2} = a^{2}Z_{1}^{2}Z_{1}^{2} + b^{2}Z_{2}^{2}Z_{1}^{2} + c^{2}Z_{1}^{2}Z_{2}^{2} - 2abZ_{1}Z_{1}^{2}Z_{2} + 2acZ_{1}^{2}Z_{1}Z_{2}^{2} - 2bcZ_{1}Z_{1}Z_{2}Z_{2}^{2}$$

$$Z^{2} = a^{2}Z_{2}^{2}Z_{2}^{2} + b^{2}Z_{1}^{2}Z_{2}^{2} + c^{2}Z_{2}^{2}Z_{1}^{2} + 2abZ_{2}Z_{2}^{2}Z_{1} + 2acZ_{2}^{2}Z_{2}Z_{1}^{2} + 2bcZ_{1}Z_{1}Z_{2}Z_{2}^{2}$$

$$X^{2} = d^{2}Z_{1}^{2}Z_{1}^{2} + e^{2}Z_{2}^{2}Z_{1}^{2} + f^{2}Z_{1}^{2}Z_{2}^{2} + 2deZ_{1}Z_{1}^{2}Z_{2} + 2dfZ_{1}^{2}Z_{1}Z_{2}^{2} + 2efZ_{1}Z_{1}Z_{2}Z_{2}^{2}$$

$$Y^{2} = d^{2}Z_{2}^{2}Z_{2}^{2} + e^{2}Z_{1}^{2}Z_{2}^{2} + f^{2}Z_{2}^{2}Z_{1}^{2} - 2deZ_{2}Z_{2}^{2}Z_{1} + 2dfZ_{2}^{2}Z_{1}Z_{2}^{2} - 2efZ_{1}Z_{1}Z_{2}Z_{2}^{2}$$

$$Pernume \phi \phi My JII (3) следующим образом:$$

$$\begin{cases} RX^{2} + RY^{2} - V^{2} - Z^{2} = 0 \\ TX^{2} + TY^{2} - 4n_{0}n_{l} = 0 \end{cases}$$

$$(22)$$
Torga
$$\begin{cases} (Rd^{2} - a^{2})(Z_{1}^{2}Z_{1}^{2} + Z_{2}^{2}Z_{2}^{2}) + (Re^{2} - b^{2})(Z_{2}^{2}Z_{1}^{2} + Z_{1}^{2}Z_{2}^{2}) + (Rf^{2} - c^{2})(Z_{1}^{2}Z_{2}^{2} + Z_{2}^{2}Z_{1}^{2}) - 2(Red + ab)(Z_{2}^{2} - Z_{1}^{2})Z_{1}Z_{2} + 2(Rfd - ac)(Z_{1}^{2} + Z_{2}^{2})Z_{1}Z_{2}^{2} = 0,$$

$$Td^{2}(Z_{1}^{2}Z_{1}^{2} + Z_{2}^{2}Z_{2}^{2}) + Te^{2}(Z_{2}^{2}Z_{1}^{2} + Z_{1}^{2}Z_{2}^{2}) + Tf^{2}(Z_{1}^{2}Z_{2}^{2} + Z_{2}^{2}Z_{1}^{2}) - 2Ted(Z_{2}^{2} - Z_{1}^{2})Z_{1}Z_{2} + 2Tfd(Z_{1}^{2} + Z_{2}^{2})Z_{1}Z_{2}^{2} - 4n_{0}n_{l} = 0,$$

$$R = \{R_{1}, R_{2}\},$$

$$T = \{T_{1}, T_{2}\}.$$

Решая эту систему, мы получим значения неизвестных Z_1, Z_1, Z_2, Z_2 . Далее остается решить систему уравнений (13) относительно неизвестных *n*, *k*, *d* :

$$Z_{1} = \cos\left(\frac{2\pi nd}{\lambda}\right) Z_{1}' = ch\left(\frac{2\pi kd}{\lambda}\right) Z_{2} = \sin\left(\frac{2\pi nd}{\lambda}\right) Z_{2}' = sh\left(\frac{2\pi kd}{\lambda}\right).$$
(23)

Так как в системе (23) на 4 уравнения приходится всего 3 неизвестных, то решений будет несколько. Для выбора достоверного ответа предполагается руководствоваться физическими соображениями.

Заключение

Рассмотренные методы решения обратной задачи позволяют определять оптические постоянные и толщину слоя с погрешностью <4% при измерении коэффициента пропускания (*R*) и отражения (*T*) с погрешностью 0.1%.

Метод выборки из массива позволяет обрабатывать измеряемые данные со скоростью, превышающей быстродействие (более 60 Гц) матрицы ПЗС.

Для повышения быстродействия и точности расчетов ведется работа по созданию алгоритма решения обратной задачи методом Ньютона.

Литература

- 1. Андреев С.В., Карасев Н.Н., Путилин Э.С., Шакин А.О. Автоматизация фотометрического контроля толщины осаждаемых слоев // Известия вузов. Электроника. 2003. № 6. С. 85–90.
- 2. Борн М., Вольф Э. Основы оптики. М.: Наука, 1970. 721 с.

Альтшулер Евгений Владимирович	 000	«Промкоммуникации»,	программист,
	xrocky(@rambler.ru	
Путилин Эдуард Степанович	 Санкт-	Петербургский государсти	венный универ-

 Санкт-петероургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой оптических технологий, eputilin@yandex.ru

УДК 681.73.066 ИЗМЕРЕНИЕ ОПТИЧЕСКИХ ПОСТОЯННЫХ ОКРАШЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ОЧКОВОЙ ОПТИКИ Е.К. Пруненко, Э.С. Путилин

С помощью рефрактометрического и эллипсометрического методов выполнены измерения оптических постоянных поверхностно окрашенных полимерных материалов. Показано, что в материале после поверхностного окрашивания изменя.тся поглощение, показатель преломления и дисперсия показателя преломления.

Ключевые слова: рефрактометрия, эллипсометрия, показатель преломления, поглощение, дисперсия показателя преломления

Введение

До недавнего времени введение светопоглощающих элементов в корригирующие очки в виде окраски линз или специальных насадок для очков не имело серьезного медицинского обоснования. Такие фильтры применялись для защиты от яркого солнечного света или по косметическим соображениям. Их подбор производился по субъективным ощущениям комфорта у пациента.

Вместе с тем интерес к цветным очкам появился в глубокой древности. Легендарный смарагд римского императора Нерона, через который он рассматривал бой гладиаторов, являлся не только корригирующей линзой, но и цветным светофильтром. Очки цвета «нильской грязи» были необходимой частью экипировки армии Наполеона во время войны в Алжире [1].

Серьезное изучение проблемы хроматической коррекции началось только с 70-х годов двадцатого столетия. Этому способствовало несколько обстоятельств.

1. Открытие повреждающего действия коротковолнового видимого излучения на сетчатку глаза, которое может усугублять дегенеративные заболевания сетчатки, стимулировало появление светофильтров, защищающих глаз в коротковолновой синефиолетовой части спектра. Прежде всего, они были введены в материалы для искусственных хрусталиков, в дополнение к ультрафиолетовой защите.

2. Выявление особого действия при использовании спектральных фильтров на разрешающую способность глаза. Подобно естественным внутриглазным фильтрам (хрусталику и желтому пятну), спектральные фильтры улучшают качество изображения на сетчатке за счет уменьшения доли синего света, с которым в значительной мере связаны эффекты смазывания контуров изображения и его контраста [2].

Однако в литературе не встречается исследований оптических постоянных окрашенных полимерных материалов для очковой оптики. Использование некоторых цветных фильтров с известными спектральными характеристиками не рекомендуется в связи с ухудшением зрения. Это может быть связано с дисперсией показателя преломления и возникновением полос поглощения в материале после окрашивания.

Данная работа посвящена измерению оптических постоянных окрашенных полимерных материалов, таких как показатель преломления, дисперсия показателя преломления и поглощение.

Рефрактометрический метод измерения показателя преломления

Измерение показателя преломления материалов и жидких сред рефрактометрическим методом осуществляется при помощи приборов, называемых рефрактометрами. Широкое распространение получил технический рефрактометр Аббе типа ИРФ-454. Принцип действия такого рефрактометра основан на измерении предельного угла преломления или на явлении полного внутреннего отражения на границе раздела двух сред. Понятие предельного угла вытекает из закона преломления света, который формулируется следующим образом: преломленный луч лежит в плоскости падения; отношение синуса угла падения ε к синусу угла преломления ε' (рис. 1) не зависит от угла падения и равно отношению показателя преломления второй среды к показателю преломления первой, т.е. sin ε /sin $\varepsilon' = n_2/n_1$.



Рис. 1. Отражение и преломление луча света на границе раздела двух сред

Из этой формулы следует, что при переходе света из среды с меньшим показателем преломления в среду с большим показателем преломления преломленный луч приближается к нормали, с увеличением угла падения ε от нуля до $\pi/2$ (скользящий луч) угол преломления ε' растет от нуля до некоторого предельного значения β .

В результате в преломленных лучах образуется резкая граница между светлой и темной областями. Из закона преломления при $\varepsilon = \pi /2$ и $\varepsilon' = \beta$ следует, что $\sin\beta = n_1/n_2$, т.е. предельный угол преломления зависит только от отношения показателей преломления двух сред. Следовательно, зная показатель преломления одной из сред и определяя на опыте предельный угол, можно найти показатель преломления второй среды. Метод скользящего луча, использующий понятие предельного угла преломления при переходе света из среды с меньшим показателем преломления в среду с большим показателем, применяют для измерения показателей преломления прозрачных жидкостей и твердых тел [3].



Рис. 2. Возникновение полного внутреннего отражения на границе оптически более плотной среды с оптически менее плотной средой

Показатели преломления окрашенных, полупрозрачных и мутных сред определяют в отражением свете, используя полное внутреннее отражение. В этом случае луч

света падает на границу раздела двух сред со стороны оптически более плотной среды $(n_2 > n_1)$. Для углов падения ε , меньших предельного β , свет частично проникает в среду с показателем преломления n_1 , а частично отражается. При $\beta \le \varepsilon \le \pi/2$ преломленный луч отсутствует, и наступает полное отражение (рис. 2). В результате этого в отраженных лучах образуется граница в направлениях, по которым можно наблюдать либо свет (полное отражение), либо полутень (частичное отражение) [4].

В работе использовался рефрактометр ИРФ-454 БМ, который предназначен для непосредственного измерения показателя преломления n линии D спектра и средней дисперсии $n_{\rm F}$ - $n_{\rm c}$ неагрессивных жидкостей и твердых тел [5].

Эллипсометрический метод определения показателя преломления и коэффициента поглощения

Сущность эллипсометрического метода измерений состоит в исследовании изменения состояния поляризации пучка света в результате его отражения от изучаемого объекта [6]. Основное уравнение эллипсометрии $R_P/R_S = tg\Psi \cdot e^{i\Delta}$, где R_P , R_S – коэффициенты Френеля для *P*- и *S*- составляющих электромагнитной волны, устанавливает связь между микроскопическими (структура поверхности) и макроскопическими (толщина и коэффициент преломления) характеристиками образца и эллипсометрическими параметрами поверхности. Таким образом, tgΨ является соотношением амплитуд, а Δ – разностью фаз компонент отраженного света. Параметры Ψ и Δ при заданных углах падения света на образец и длине волны используемого излучения являются характеристиками поверхности и определяются природой вещества, из которого состоит образец, а также структурой приповерхностного слоя, качеством поверхности (средней высотой шероховатостей, структурными нарушениями, обусловленными полировкой, и т.д.), наличием на ней какой-либо пленки той или иной толщины, свойствами среды, в которой находится образец.

Основное уравнение эллипсометрии позволяет по измеренным углам Ψ и Δ в рамках выбранной модели поверхности вычислить искомые параметры исследуемой системы (например, показатель преломления образца и коэффициент поглощения с известными характеристиками – классическая задача эллипсометрии) [7].

Эллипсометрия не является прямым методом измерения. Для получения значений оптических постоянных образца (n и k) необходимо использование модели, включающей начальные и граничные значения искомых параметров. Поиск осуществляется путем минимизации функции качества F по методу наименьших квадратов [6].

В качестве источника света в эллипсометрии используется монохроматическое излучение зеленой линии ртути или лазерное излучение. В этом случае измерение эллипсометрических параметров осуществляется при нескольких углах падения света.

Результаты измерений

Для измерений оптических постоянных в качестве образцов служил материал CR-39 марки ORMA15. Поверхности этих образцов были окрашены в следующие цвета: желтый, оранжевый, зеленый, розовый, сиреневый, голубой, коричневый и серый. В качестве красителей использовались: желтый, розовый и серый цвет изготовителя Brain Power Incoporated (BPI), зеленый и голубой цвет от Coburn Optical International Incoporated и порошковый краситель коричневого цвета от Phantom Research Laboratories Incoporated.

С помощью рефрактометра ИРФ-454 БМ, который предназначен для непосредственного измерения показателя преломления *n* линии *D* спектра, и набора узкополосных фильтров был определен показатель преломления и дисперсия показателя преломления исследуемых образцов. Точность измерения показателя преломления на рефрактометре ИРФ-454 БМ составляет $\pm 1.10^{-4}$.

Для измерения показателя преломления и коэффициента поглощения использовался эллипсометр ЛЭФ-3М, а в качестве источника излучения – гелий-неоновый лазер с длиной волны λ =632,8 нм. Для обработки измерений была выбрана модель – изотропная подложка с измерением двух параметров (показатель преломления и поглощение) по трем углам.

Цвет образ-	$n_{\rm D}$	<i>п</i> _{λ=483 нм}	<i>п</i> _{λ=521 нм}	<i>п</i> _{λ=600 нм}	<i>п</i> _{λ=632,8 нм}	<i>п</i> _{λ=656 нм}	Поглоще-
ца							ние
Голубой	1,5005	1,5090	1,5125	1,5070	1,4986	1,5045	0,0133
Розовый	1,5060	1,5131	1,5072	1,5044	1,5128	1,5142	0,0247
Оранжевый	1,5116	1,5085	1,5094	1,5092	1,4943	1,5119	0,0135
Зеленый	1,5070	1,5045	1,5059	1,5050	1,4947	1,5091	0,0189
Серый	1,5050	1,5066	1,5130	1,5085	1,4967	1,5065	0,1980
Коричневый	1,5078	1,5003	1,5002	1,5000	1,4868	1,4990	0,0109

Некоторые данные измерений приведены в таблице.

Таблица. Результаты измерения оптических характеристик окрашенных полимерных образцов

Показатель преломления образцов из материала CR-39 до окрашивания составлял 1,5010 для линии D. Как видно из таблицы, показатель преломления n_D образцов, окрашенных в разные цвета, изменился. Для образца оранжевого цвета показатель преломления изменился на величину 0,0106, т.е. во втором знаке. Для очковой оптики изменение показателя преломления во втором знаке приводит к изменению оптической силы линзы по спектру с ухудшением качества изображения в различных участках спектра. Это ведет к снижению остроты зрения и изменениям цветопередачи и цветоощущения.



Рис. 3. Зависимость показателя преломления окрашенных образцов от длины волны

Поглощение для образцов разного цвета изменяется от 0,0109 до 0,1980, что соответствует уменьшению освещенности и эффективной работе зрачка глаза человека с более комфортными условиями. На рис. 3 приведена зависимость показателя преломления окрашенных полимерных образцов от длины волны, т.е. дисперсия показателя преломления.

Заключение

Рефрактометрический и эллипсометрический методы позволяют определить показатель преломления и поглощение окрашенных полимерных материалов, а также дисперсию показателя преломления при использовании набора узкополосных фильтров, работающих на разных длинах волн.

В работе приведены результаты измерений оптических постоянных окрашенных образцов, из которых видно, что при окрашивании полимерных материалов происходит изменение показателя преломления и появляется селективное поглощение.

Для очковой оптики изменение показателя преломления приводит к изменению оптической силы линзы по спектру с ухудшением качества изображения в различных участках спектра. Это ведет к снижению остроты зрения и изменениям цветопередачи и цветоощущения.

Поглощение для образцов разного цвета соответствует уменьшению освещенности и эффективной работе зрачка глаза с более комфортными условиями.

Литература

- 1. Долганова В.Н., Климович Е. О желтых и желто-зеленых стеклах // Врач. СПб. 1900. №3.
- 2. Розенблюм Ю.З., Островский М.А., Смольянинова И.Л. и др. Спектральные фильтры как вид лечебной коррекции // Вестник офтальмологии. 1995. Том 3. №3.
- 3. Борн М., Вольф Э. Основы оптики. М.: Наука, 1970. Гл. II, § 2, 3.
- 4. Иоффе Б.В. Рефрактометрические методы химии. Л.: Химия, 1974.
- 5. Рефрактометр ИРФ-454. Техническое описание и инструкция по эксплуатации. Г 34.15.051 ТО.
- 6. Немкова А.А. Измерение показателя преломления однослойного просветляющего покрытия // Научно-технический вестник СПбГУ ИТМО. 2007. Вып. 38.
- 7. Громов В.К. Введение в эллипсометрию. Л.: ЛГУ, 1986.

Пруненко Елена Константиновна

Путилин Эдуард Степанович

- Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, ассистент, аспирант, prunenko@pochta.ru
- Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой оптических технологий, eputilin@yandex.ru

УДК 681.7.064.454 ВЫБОР ОПТИМАЛЬНОГО ПРОСВЕТЛЯЮЩЕГО ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ЗАДАЧ СОЛНЕЧНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ А.А. Немкова, Э.С. Путилин

Проведен расчет эффективности различных просветляющих покрытий для защитных стекол солнечного элемента на основе монокристаллического кремния. Показано, что трехслойное покрытие наиболее эффективно как в случае нормального падения солнечного излучения, так и при наклонном падении. Ключевые слова: солнечный элемент, просветляющее покрытие

Введение

Альтернативные и возобновляемые источники энергии, такие как энергия ветра и солнечного света, гидро- и геотермальная энергия, во всем мире привлекают все больше внимания. Растущий интерес к ним вызван экологическими соображениями, с одной стороны, и ограниченностью традиционных земных ресурсов – с другой. Особое место среди альтернативных и возобновляемых источников энергии занимают фото-электрические преобразователи солнечной энергии, изучение которых превратилось в отдельное налучное направление – фотовольтаику.

Для регионов с низкой интенсивностью солнечного излучения актуальной задачей является увеличение эффективности работы солнечных коллекторов. Это достигается за счет нанесения просветляющих покрытий на защитные стекла или непосредственно на фронтальную поверхность солнечных элементов. В первом случае увеличивается количество прошедшего через стекло излучения, а во втором снижается отражение от поверхности солнечного элемента.

В работах [1, 2] проведен анализ и оптимизация просветляющих покрытий на поверхности кремниевых солнечных элементов. Целью данной работы было исследование различных конструкций просветляющих покрытий для защитного стекла солнечной батареи и выбор оптимальной из них. Для каждой конструкции была рассчитана интегральная эффективность с учетом распределения интенсивности солнечного излучения по спектру и спектральной чувствительности солнечного элемента.

Просветляющие покрытия

Наиболее простой способ уменьшения интенсивности света, отраженного от поверхности стекла или другой прозрачной среды, состоит в создании однослойной поверхностной пленки с более низким показателем преломления, чем у подложки. Изменяя оптическую толщину пленок, можно сместить минимум отражения в различные участки спектра, что сопровождается изменением окраски поверхности с пленкой.

С помощью двухслойной пленки можно полностью уничтожить отражение света от поверхности прозрачного вещества, независимо от его показателя преломления. Однако значение коэффициента отражения, близкое к нулю, может быть получено только для определенной узкой области спектра. При этом для других длин волн коэффициент отражения может принимать достаточно высокие значения.

Необходимость расширения спектральной области, охватываемой просветлением, на весь видимый диапазон спектра послужила причиной перехода к более сложным покрытиям. Увеличение числа слоев и общей оптической толщины создает условия для его ахроматизации.

Наиболее эффективный способ получения широкополосных просветляющих покрытий – это использование неоднородных пленок, у которых показатель преломления постепенно изменяется от значения, равного показателю преломления подложки, до значения, характеризующего окружающую среду, например воздух (n = 1). Закон изменения показателя преломления может быть разным – линейным, экспоненциальным и др. Практически получаемые неоднородные пленки характеризуются ступенчатым изменением показателя преломления. Ширина области с низким отражением увеличивается с ростом числа ступеней, способствующим плавному изменению показателя преломления.

Солнечные элементы на основе кремния

Солнечные элементы (СЭ) изготавливаются из материалов, которые непосредственно преобразуют солнечное излучение в электричество. Большая часть коммерчески выпускаемых в настоящее время СЭ изготавливается из кремния.

СЭ может быть следующих типов: монокристаллические, поликристаллические и аморфные. Различие между этими формами – в том, как организованы атомы кремния в кристалле. Различные СЭ имеют разный КПД преобразования энергии излучения. Моно- и поликристаллические элементы имеют почти одинаковый КПД, который выше, чем у СЭ, изготовленных из аморфного кремния.

На рис. 1 представлены кривые спектральной чувствительности солнечных элементов на основе моно-, поликристаллического и аморфного кремния [3]. В данной работе для проведения расчетов был выбран СЭ на основе монокристаллического кремния как наиболее широко используемого.



Рис. 1. Спектральная чувствительность солнечных элементов

Результаты расчетов

В расчетах использовались три стандартные конструкции просветляющих покрытий – одно-, двух- и трехслойное:

1. $n_1 = 1,45, n_1d_1 = \lambda_0/4;$

2. $n_1 = 1,92, n_2 = 1,45, n_1d_1 = n_2d_2 = \lambda_0/4;$

3. $n_1 = 1,65$, $n_2 = 1,92$, $n_3 = 1,45$, $n_1d_1 = n_3d_3 = \lambda_0/4$, $n_2d_2 = \lambda_0/2$.

Здесь λ_0 – контрольная длина волны, которая характеризует оптическую толщину слоев. В качестве материала подложки было выбрано стекло с показателем преломле-

ния $n_0 = 1,52$. Были рассмотрены случаи как нормального падения излучения на стекло с покрытием, так и падения под углом. В первом случае интегральная эффективность покрытия рассчитывалась по формуле

$$F(\lambda_0) = \frac{\int_{400}^{1200} \frac{Q(\lambda)}{Q(\lambda)_{\max}} \cdot \frac{S(\lambda)}{S(\lambda)_{\max}} \cdot T(\lambda, \lambda_0) \cdot d\lambda}{1200 - 400}.$$

Здесь $Q(\lambda)$ – распределение интенсивности солнечного излучения по спектру согласно стандартному спектру наземного солнечного излучения AM 1,5; $S(\lambda)$ – спектральная чувствительность СЭ. Эти значения были нормированы в спектральном интервале 400–1200 нм. $T(\lambda, \lambda_0)$ – коэффициент пропускания просветляющего покрытия.

Рассчитанное значение $F(\lambda_0)$ характеризует эффективность использования данного просветляющего покрытия для определенного СЭ. На рис. 2 представлены кривые, соответствующие трем конструкциям просветляющих покрытий. Можно видеть, что для трехслойного покрытия наблюдается наибольшая эффективность для некоторого интервала λ_0 , максимум соответствует значению $\lambda_0 = 628$ нм. Для однослойного покрытия характерна наименьшая зависимость эффективности от контрольной длины волны.



Рис. 2. Интегральная эффективность покрытий при нормальном падении

Для случая падения под углом был рассчитан интеграл для интервала углов падения солнечного излучения от 0 до 90°. Соответственно, для коэффициента пропускания покрытия была введена зависимость от угла:

$$F(\lambda_0) = \frac{\int_{0}^{0.5\pi} \int_{400}^{1200} \frac{Q(\lambda)}{Q(\lambda)_{\text{max}}} \cdot \frac{S(\lambda)}{S(\lambda)_{\text{max}}} \cdot T(\lambda, \lambda_0, \theta) \cdot d\lambda \cdot d\theta}{(1200 - 400) \cdot 0.5\pi}$$

На рис. 3 представлены рассчитанные значения. Здесь также трехслойное просветляющее покрытие имеет наибольшую эффективность, и максимальное ее значение соответствует $\lambda_0 = 699$ нм.



Рис. 3. Интегральная эффективность покрытий при наклонном падении

Заключение

Для задач солнечной энергетики были рассмотрены конструкции просветляющих покрытий, наносимых на защитные стекла солнечных элементов. Критерием для выбора оптимального покрытия была его интегральная эффективность, рассчитанная с учетом распределения интенсивности солнечного излучения по спектру и спектральной чувствительности солнечного элемента. Были рассмотрены случаи нормального падения солнечного излучения на поверхность стекла с покрытием и наклонного падения в интервале углов от 0 до 90°.

Для обоих вариантов наибольшей эффективностью обладает трехслойное просветляющее покрытие. При этом для однослойного покрытия наблюдается наименьшая зависимость эффективности от толщины слоя.

Литература

- J. Zhao, Martin A. Green. Optimized antireflection coatings for high-efficiency silicon solar cells // IEEE Transactions on electron devices. - 1991. - Vol. 38. - № 8. - P. 1925-1934.
- 2. Daniel J. Aiken. High performance anti-reflection coatings for broadband multi-junction solar cells // Solar Energy Materials & Solar Cells. 2000. Vol. 64. P. 393–404.
- 3. Ишанин Г.Г., Панков Э.Д., Челибанов В.П. Приемники излучения. СПб: Папирус, 2003. 528 с.

Немкова Анастасия Александровна	—	Санкт-Петербургский государственный универ- ситет информационных технологий, механики и оптики, аспирант, anastasia.nemkova@yahoo.com
Путилин Эдуард Степанович	—	Санкт-Петербургский государственный универ- ситет информационных технологий, механики и оптики, доктор технических наук, профессор,

eputilin@yandex.ru

УДК 535.317.2 ОСОБЕННОСТИ КОНТРОЛЯ ОБЪЕКТИВА ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОСТРУКТУР И.Ю. Богданов, Е.В. Гаврилов, В.К. Кирилловский

Для развития микроэлектроники и достижения минимального размера элемента микросхемы на уровне 10 нм необходимо разрабатывать средства контроля повышенной точности. Показано, что основной задачей, решение которой необходимо для обеспечения производства элементов проекционных объективов, является создание средств контроля, обеспечивающих корреляцию между контрольной и рабочей длинами волн в глубоком вакуумно-ультрафиолетовым диапазоне. Описан интерферометр для исследования волновых аберраций с дифракционной волной сравнения.

Ключевые слова: EUV, объектив Шварцшильда, PDI – интерферометр.

Введение

В последние годы наблюдается устойчивый интерес к проблеме создания оптических элементов с точностью формы поверхностей на уровне долей нанометра. При решении задач проекционной коротковолновой нанолитографии проблема усложняется тем, что, как правило, необходимо изготавливать асферические поверхности, у которых одновременно с высокой точностью формы необходимо обеспечить и низкую, на уровне 0.1 нм, микрошероховатость поверхности. Традиционные методы обработки оптических поверхностей, как правило, не обеспечивают такой точности, поэтому в последнее время развиваются методы коррекции формы, использующие автоматизированные комплексы с ионным травлением или нанесением тонких пленок в вакууме с заданным распределением толщины пленок по поверхности [1]. Следует отметить, что в практике применения этих методов необходимо сохранение, а лучше и уменьшение микрошероховатости поверхности.

Процесс коррекции формы является итерационным, и на каждой стадии коррекции необходимо иметь оперативные и адекватные по точности методы измерений. В настоящее время такие точности обеспечивают интерферометры с дифракционной волной сравнения, в которых эталонная сферическая волна формируется в результате дифракции на точечном отверстии с диаметром, сравнимым с рабочей длиной волны. До недавнего времени существовало два способа формирования эталонной сферической волны. Первый, предложенный Линником в 1933 г., развитый в работах Г.Н. Виноградовой [2-5] и применяемый рядом групп исследователей [6-7], заключается в использовании отверстий малого диаметра (pin-hole) в металлической пленке, нанесенной на тонкую прозрачную подложку. Второй способ использует дифракцию на выходе одномодового оптического волокна. Поскольку сферическая волна генерируется в пределах дифракционного пика, угловая ширина которого составляет λ_0/d (λ – длина волны, d – диаметр отверстия), первый метод должен позволять измерять оптические поверхности с большой числовой апертурой (при $d \approx \lambda$ числовая апертура $NA \approx 1$). Второй метод изза большего диаметра кора (сердечника) оптоволокна ($d \approx 5$ мкм) в принципе не позволяет измерять оптику с NA>0.1. Однако метод Линника не позволяет изучать оптику с высокими числовыми апертурами ввиду невысокого качества получаемых интерферограмм и неоднозначности физических процессов, связанных с зависимостью условий формирования волны сравнения от аберраций контролируемого элемента [5].

Корреляция результатов измерений между рабочей и контрольной длиной волны

Известно, что коэффициенты Цернике увеличиваются или уменьшаются для одной и той же оптической системы в зависимости от длины волны. В качестве примера можно рассмотреть модель интерферограммы, характеризующую волновой фронт, имеющий ошибку типа комы, равную 13.4 нм. В табл. 1 показано изменение формы интерферограммы для разных длин волн при одном и том же числе полос, оптимальном для расшифровки.



Таблица 1. Моделирование формы интерферограммы для различных длин волн

Видно, что для волнового диапазона 193–633 нм порядок анализируемой ошибки практически одинаков. Но для $\lambda_{\kappa} = 0.633$ мкм ошибка превышает точность эталонов, применяемых в современных интерферометрических комплексах ZYGO, где, как известно, точность эталона составляет $\lambda/20$ для $\lambda_{\kappa} = 0.633$ мкм, а интерферометров для работы на более коротких длинах волн не существует.

В табл. 2 показаны коэффициенты разложения волновой аберрации объектива типа Шварцшильд экспериментального нанолитогрофа на рабочей длине волны $\lambda_p = 13.4$ нм для случая центрированной системы. При вычислении коэффициентов Цернике центральное экранирование не учитывалось, т.е. аппроксимация аберраций была выполнена по полной апертуре.

	Координаты на изображении		
C_{nm}	หาวอั กอาส		центральная
	край поля	72 4dc18 110,1x	часть поля
20	-0.028	0.013	0.026
40	0.000	0.001	0.001
60	-0.002	0.013	0.001
11	-0.001	0.002	-
31	0.003	0.002	-
51	-0.005	-0.002	-
22	0.285	0.072	-
42	0.008	0.002	-

Таблица 2. Разложение волновой аберрации объектива по коэффициентам Цернике для λ = 13.4 нм

Пересчитав коэффициенты с одной длины волны на другую, легко видеть, что в видимом диапазоне анализируемая ошибка намного меньше 0.01λ для $\lambda_{\kappa} = 0.633$ мкм.

Обоснование необходимости столь высокой точности контроля состоит в том, что аттестация элементов проекционных объективов для целей нанолитографии на сегодяшний день может вестись только в видимой или близлежащей к ней области спектра. Это связано с невозможностью контроля на рабочей длине волны $\lambda_p = 13.4$ нм ввиду полного отсутствия отражения от контролируемой детали без нанесения зеркального покрытия.

Таким образом, контроль элементов объективов должен проводиться в видимом диапазоне как наиболее обеспеченном техническими решениями приборов контроля, а аттестационный контроль – на рабочей длине волны, после нанесения зеркального покрытия на основе Mo-Si, которое обеспечивает максимальный коэффициент отражения R>60% для $\lambda_p = 13.4$ нм.

В связи с появлением направления развития проекционной литографии на длине волны 13.4 нм и разработкой тестовых стендов встала задача контроля соответствующих оптических элементов с нанометровой точностью. Для реализации такой точности группами исследователей проведены следующие работы [8–9]:

- 1. разработка источника эталонной сферической волны, обеспечивающего измерение оптических поверхностей в числовой апертуре *NA*>0.3;
- теоретическое изучение проблемы дифракции света на отверстии диаметром порядка длины волны в непрозрачном экране с целью выяснить влияние реальных характеристик экрана и отверстия в нем на амплитудные и фазовые характеристики дифрагированного фронта;
- 3. изучение различных схем построения интерферометра с дифракционной волной сравнения.

Базовые схемы PDI-интерфрометра

Существует два основных варианта схемы дифракционного интерферометра. В первом варианте дифрагрующее отверстие расположено на одной оси с падающим пучком, пример такой схемы представлен на рис. 1. В качестве источника сферической волны могут применяться диафрагма с дифракционным отверстием и зонды. Основной недостаток схемы связан с тем, что используемое волокно дает мало света, и работа ведется практически на уровне шумов матрицы. Кроме того, рабочая апертура такой схемы не превышает NA = 0.24, что недостаточно для решения существующих задач.



Рис. 1. Первый вариант схемы: 1 – He-Ne – лазер, 2 – одномодовое волокно, 3 – источник сферической волны (пластина с дифракционным отверстием), 4 – исследуемый образец, 5 – система регистрации интерференционный картины

Другой вариант схемы представлен на рис. 2. Здесь в качестве источника сферической волны используется диафрагма, повернутая под углом 45° к падающему пучку. Главное достоинство этой схемы – высокая рабочая апертура, которая при прочих равных условиях в два раза выше по сравнению с существующими схемными решениями PDI-интерферометров. Однако в процессе работы с этой схемой был выявлен основной недостаток, связанный с «паразитным» рассеянием излучения на боковой поверхности отверстия, причем этот эффект усиливается с уменьшением диаметра отверстия и увеличением толщины покрытия.



Рис. 2. Интерферометр с дифрагированным опорным волновым фронтом и автоколлимационным осветительным плечом. 1 – лазер, 2, 3 – осветительная система, 4 - наклонное зеркало, 5 - точечная диафрагма, 6, 7 - встречные коллиматорные объективы, 8 – плоское автоколлимационное зеркало, 9 -11 – наблюдательный микроскоп с линзой Бертрана, 12 – цифровая камера, 13 - компьютер, 14 - измеряемая поверхность

Диаметр отверстия, генерирующего эталонный волновой фронт, рассчитывается по формуле:

$$d = \lambda_{\kappa}^{2} / NA, \qquad (1)$$

где λ_{κ} – контрольная длина волны, *NA* – апертура фокусирующего объектива. Отклонение от сферичности волнового фронта, выходящего из отверстия, определяется по формуле, полученной с учетом теории Дебая и справедливой на таких расстояниях от диафрагмы, которые не менее, чем на три порядка превышают размер отверстия [5]:

$$\Delta w = \frac{d}{\lambda s},\tag{2}$$

где λ – рабочая длина волны, d – диаметр отверстия, s – расстояние от экрана. В табл. 3 представлена зависимость диаметра дифракционного отверстия от апертуры и контрольной длины волны.

Δ μορτυρα φοιανομογιομορο	Диаметр отверстия, мкм.			
объектива, NA	λ=0.633 мкм	λ=0.365 мкм	λ=0.248 мкм	
0.1	4.01	1.33	0.62	
0.2	2	0.66	0.31	
0.3	1.34	0.44	0.21	

Таблица 3. Диаметр дифракционного отверстия

На одну из поверхностей светоделителя светового пучка, выполненного в виде плоскопараллельной пластины 4, нанесено зеркальное покрытие, в центре которого имеется точечное отверстие 5, диаметр которого соизмерим с длиной волны излучения. Между лазером и светоделителем пучка расположен объектив 2–3, задний фокус которого совмещен с точечным отверстием 5 на светоделителе пучка.

Точечное отверстие служит источником дифракционной волны, которая является опорной. Таким образом, возникающая в этой схеме интерференционная картина есть результат сложения эталонной сферической волны, возникающей при дифракции на точечном отверстии, и рабочей волны, отраженной от контролируемой поверхности.

Принцип работы установки заключается в следующем. Луч лазера 1, пройдя отрицательный компонент 2, фокусируется объективом 3 в точечное отверстие 5 наклонного плоского зеркала 4. Отверстие совмещено с центром кривизны вогнутой сферической поверхности исследуемой детали. В схему входит также автоколлимационная осветительная система, состоящая из элементов 6–8. В плече наблюдения имеются объектив 9 и окуляр 11 для наблюдения освещенной точечной диафрагмы и автоколлимационного изображения точки в центре кривизны контролируемой поверхности. Для наблюдения интерференции в зрачке дополнительно вводится линза Бертрана 10. Для регистрации интерферограммы за окуляром устанавливается камера 12, которая передает полученную информацию в компьютер.

Вывод

На данный момент для изготовления высокоточных поверхностей (систем) необходимо использовать метрологические средства повышенной точности. Дифракционный интерферометр, несомненно, является таковым. Отсутствие эталонной поверхности, ограничивающей точность измерений, позволило переступить традиционный порог в $\lambda/20$, однако для уверенного использования прибора в технологическом процессе необходимо исследовать реальную точность прибора, и экспериментально оценить погрешность проводимых с его помощью измерений.

Литература

- 1. Венедиктов В.Ю. О возможности применения киноформных элементов в зеркальных проекционных системах для ВУФ-литографии // ЖТФ. 2007. Т. 77. В. 1.
- 2. Виноградова Г.Н., Духопел И.И., Ермачкова Н.П., Иоффе В.А. Интерферометр для контроля волновых аберраций объективов микроскопа // ОЖ. 1996. №9.
- 3. Виноградова Г.Н. Образование интерференционных картин в интерферометре с дифракционной волной сравнения // ОЖ. 1998. №2.
- 4. Виноградова Г.Н., Вознесенский Н.Б., Домненко В.М., Иванова Т.В. Математическое моделирование интерференционных картин в интерферометре с дифракционно формируемым волновым фронтом сравнения // ОЖ. – 1999. – Т. 66. – №2.
- 5. Виноградова Г.Н., Герловин Б.Я. Некоторые особенности интерферометра с дифракционной волной сравнения // ОЖ. – 2001. – Т. 68. – №11.
- 6. Kazuya O. // SPIE. 2001. V. 4343. P. 543.
- 7. U.S.PAT. 5.815.310, 1998. Williams.
- Voznesensky N.B. // Opt. Memory and Neural Networks. 2000. Vol. 9. №3. P.175–183.
- 9. Климов А.Ю., Рогов В.В., Салащенко Н.Н., Чхало Н.И. Источник сферической волны на основе зонда ближнепольного микроскопа // Известия РАН. Сер. физическая. 2008. Т. 72. №2.

Богданов Игорь Юрьевич –	 Санкт-Петербургский государственный универ- ситет информационных технологий, механики и оптики, аспирант, igor.bogdanov@mail.ru
Гаврилов Егор Валерьевич	Санкт-Петербургский государственный универ- ситет информационных технологий, механики и оптики, аспирант, gavrilov@elifom.ru
Кирилловский Владимир Константинович	 Санкт-Петербургский государственный универ- ситет информационных технологий, механики и оптики, доктор технических наук, профессор, gavrilov@elifom.ru

УДК 658.512.2 АЛГОРИТМ КОМПОНОВКИ СОСТАВНЫХ ОБЪЕКТОВ (НА ПРИМЕРЕ ЗЕРКАЛА) А.Ю. Рабыш, А.В. Демин

В статье представлен алгоритм имитационного моделирования процесса юстировки составных зеркал с поверхностями второго порядка. Получены имитационные модели позиционирования зеркальных сегментов на несущей поверхности относительно расчетной второго порядка.

Ключевые слова: составные зеркала, поверхность 2-го порядка, имитационные модели, алгоритм

Введение

Повышение информационных возможностей и разрешающей способности оптико-электронных комплексов дистанционного зондирования Земли (ОЭК_{дзз}) в связи с требованиями по всестороннему сбору информации является актуальной задачей. Возможные пути решения этой задачи – расширение спектрального диапазона работы от 0,2 мкм до 11 мкм и увеличение диаметра входного зрачка приемной оптической системы ОЭК_{дзз}.

Расширение спектрального диапазона работы ОЭК_{Д33} возможно за счет применения зеркальных объективов с последующим разделением по спектру относительно фотоприемных устройств и соответствующей системой приема и передачи информации. Решение задачи по увеличению диаметра входного зрачка зеркальных объективов в настоящее время реализуется путем создания облегченных зеркал. Следует отметить основные требования к материалам зеркального объектива для ОЭК_{Д33}:

- малый коэффициент термического расширения (ТКР);
- соответствующие механические характеристики.

Основными материалами для создания облегченных зеркал являются ситалл, легированный кварц и бериллий. При этом ТКР для легированного кварца составляет $(0,5-1)\cdot10^{-7}$ K⁻¹, а бериллий обладает самыми высокими механическими характеристиками. Создание облегченных зеркал диаметром свыше 2 м ограничено из-за сложностей получения изотропного бериллия больших размеров, а для ситалла и кварца это ограничение связано с изготовлением монолитных заготовок. Наиболее перспективным путем является создание составных зеркал, что в последнее время и развивается. Технология изготовления зеркал больших диаметров, составленных из зеркальных сегментов (3С), снимает ограничения, указанные для облегченных зеркал, и позволяет достигнуть показателя менее 300 кг/м².

Основные проблемы при реализации технологии изготовлении составных зеркал состоят в следующем:

- позиционирование ЗС заданного профиля поверхности на несущей поверхности (НП) должно быть выполнено из условия эквивалентности оптических параметров составного зеркала параметрам расчетной зеркальной поверхности;
- реализуемая технология изготовления составных зеркал должна предусматривать возможности корректировки положения ЗС на НП и периодического контроля качества изображения составного зеркала в процессе его эксплуатации.

Решением задачи позиционирования 3С на НП является обеспечение минимума отступления параметров, определяющих качество изображения составного зеркала от расчетного значения. В этой связи следует рассматривать две задачи.

- 1. задача геометрического позиционирования позиционирование 3С на НП относительно их расчетного положения;
- 2. задача оптотехнического позиционирования корректировка положения 3С на НП по результатам сравнения качества изображения составного зеркала с расчетным

значением (в качестве критерия качества изображения могут быть выбраны параметры волнового фронта).

В работе авторы ограничиваются рассмотрением первой задачи. В качестве предварительного условия полагается, что с технологической точки зрения параметры ЗС выдержаны с требуемой точностью. В этой связи достаточно рассматривать только влияние позиционирования каждого ЗС на НП относительно расчетного значения.

Основная часть

В качестве критерия выберем минимум разницы координат положения 3С на НП относительно расчетных значений этих координат на НП.



Рис. 1. Алгоритм позиционирования зеркальных сегментов

Поскольку поверхность сегмента определяется кривизной поверхности и нормалью к ней, то можно показать, что положение 3С в пространстве эквивалентно положению касательной плоскости, построенной относительно центра симметрии этого сегмента в выбранной системе координат. Тогда алгоритм позиционирования 3С на НП определим как алгоритм совмещения каждой касательной плоскости, определяющей 3С, с касательными плоскостями, построенными к точкам на расчетной поверхности в ее системе координат. С точками на расчетной поверхности должны совпадать центры симметрии 3С. Расчетная поверхность определяет и несущую поверхность. При этом касательная плоскость в пространстве определяется тремя координатами либо декартовыми, либо сферическими.

Алгоритм позиционирования ЗС на НП представлен на рис. 1. Здесь Кп₀ – параметры касательной плоскости центрального ЗС, Кп_m – расчетные параметры основной поверхности, В ϕ_0 – реальный волновой фронт центрального ЗС, В ϕ_m – расчетный волновой фронт ЗС, Кп_{ik} – параметры касательной плоскости *i*-го ЗС *k*-го кольца, В ϕ_{ik} – реальный волновой фронт *i*-го ЗС *k*-го кольца, В ϕ_{k} – реальный волновой фронт *i*-го ЗС *k*-го кольца, В ϕ_{k} – реальный волновой фронт *k*-го кольца, В $\phi_{3еркала}$ – реальный волновой фронт сегментированного зеркала, В ϕ_m зеркала – расчетный волновой фронт сегментированного зеркала, С поле допуска для корректиров-ки положения ЗС в ОХҮΖ, β – поле допуска волнового фронта ЗС, $\beta_{3еркала}$ – поле допуска волнового фронта сегментированного зеркала.

Входными данными для алгоритма позиционирования ЗС на НП являются:

- уравнение расчетной зеркальной поверхности (РЗП) для несоставного зеркала;
- уравнение волнового фронта;
- координаты точек на расчетной поверхности, с которыми должны быть совмещены центры симметрии 3С;
- уравнения касательных плоскостей, построенных к точкам позиционирования центров симметрии 3С;
- допуск на положение ЗС относительно РЗП;
- допуск на отклонение волнового фронта составного зеркала от расчетного значения для РЗП.

Рассмотрим решение задачи позиционирования 3С на НП на примере сфероида вращения диаметром 4,5 м. Учитывая технологические возможности изготовления 3С, определим диаметр описанной окружности каждого сегмента 0,45 м. Несложный расчет показывает, что для покрытия поверхности сфероида вращения необходимо 127 3С шестигранной формы (как наиболее технологичной формы 3С). На рис. 2 приведено составное зеркало (вид сверху).

Вводится основная система координат ОХҮZ, вершина которой совпадает с вершиной РЗП. Ось ОZ направлена по оптической оси из вершины в сторону центра кривизны поверхности, образуя с координатными осями ОХ и ОУ правую тройку. РЗП разбивается на L колец Кц_k равной ширины с центральным кругом_. диаметром, равным ширине кольца:

 $S = K \mathfrak{U}_0 + K \mathfrak{U}_1 + \ldots + K \mathfrak{U}_k,$

где Sh_k =const – ширина k-го кольца. Каждое кольцо K_k разбивается на j зон 3_i равной конфигурации и равной площади, при этом центральный круг тоже принимает такую же форму по границе

 $K_k = 3_0 + 3_1 + \ldots + 3_i$,

причем Sp_k =const-площадь *i*-ого сегмента.

Координаты точек на РЗП, с которыми должны быть совмещены центры симметрии $3C_{ik}$ (форма $3C_{ik}$ –шестигранная) рассчитываются в соответствии со следующими соотношениями в системе координат ОХҮΖ (начало координат совмещено с вершиной РЗП, ХОҮ – касательная плоскость к вершине РЗП):

 $\begin{cases} x_{ik} = R_{ik} \cdot \cos \alpha_{ik} \cdot \cos \varphi_{ik}, \\ y_{ik} = R_{ik} \cdot \cos \alpha_{ik} \cdot \sin \varphi_{ik}, \\ z_{ik} = R_{ik} \cdot \sin \alpha_{ik}, \end{cases}$

где α_{ik} – угол в полярной системе координат, лежащей в плоскости XOY; R_{ik} – величина нормали к касательной плоскости $3C_{ik}$; φ_{ik} – угол в полярной системе координат, лежащей в квадранте, где расположен и R_{ik} ;



Рис. 2. Составное зеркало

Координаты $3C_{ik}$ (χ_{ik} ; θ_{ik} ; ξ_{ik}) в системе координат ОХҮZ совмещаем с помощью системы управления $3C_{ik}$ с координатами (x_{ik} ; y_{ik} ; z_{ik}) по каждой координате таким образом, чтобы разница между ними не превышала допуска на положение (ε):

$$\begin{cases} \chi_{ik} \to x_{ik} \Longrightarrow |\chi_{ik} - x_{ik}| < \varepsilon, \\ \theta_{ik} \to y_{ik} \Longrightarrow |\theta_{ik} - y_{ik}| < \varepsilon, \\ \xi_{ik} \to z_{ik} \Longrightarrow |\xi_{ik} - z_{ik}| < \varepsilon. \end{cases}$$

Проиллюстрируем это на примере расчета для сфероида вращения, в частности, для первого кольца (см. рис. 3).



Рис. 3. Первое кольцо

Сначала рассчитываются углы в плоскости ХОУ. Значения углов для 1-го кольца представлены в таблице.

$\alpha_1 = 0^\circ$	$\alpha_2 = 90^\circ = \frac{\pi}{2}$	$\alpha_3 = 30^\circ = \frac{\pi}{6}$	$\alpha_4 = 330^\circ = \frac{11 \cdot \pi}{6}$
$\alpha_5 = 270^\circ = \frac{3 \cdot \pi}{2}$	$\alpha_6 = 210^\circ = \frac{7 \cdot \pi}{6}$	$\alpha_7 = 150^\circ = \frac{5 \cdot \pi}{6}$	$\alpha_8 = 120^\circ = \frac{2 \cdot \pi}{3}$

Таблица. Значения углов в плоскости ХОУ

Теперь перейдем к рассмотрению отдельных 3С. Необходимо вычислить координаты до их центров в трехмерном пространстве. Для упрощения задачи будем рассматривать сегменты, расположенные на одинаковом расстоянии от центра большого зеркала, таким образом, получается 14 колец 3С. Угол между соседними центрами 3С составляет $\alpha = 60^\circ$, т.е. (90°, 30°, 330°, 270°, 210°, 150°). Исходными данными служат два параметра: радиус зеркала R и размер сегмента $a = 2 \cdot r_6 = h$.

Для отыскания координат каждого 3С в системе координат XYZ необходимо рассмотреть рис. 4, а из рис. 5 можно определить угол отклонения центра 3С №3 от вертикали. В результате расчетов будем иметь следующие выражения для нахождения координат центров 3С первого кольца:

$$\begin{cases} x = 2 \cdot g \cdot \cos \alpha \cdot \cos \varphi, \\ y = 2 \cdot g \cdot \cos \alpha \cdot \sin \varphi, \\ z = 2 \cdot g \cdot \sin \alpha i \end{cases}$$



Рис. 4. Проекция на плоскость XOZ



Рис. 5. Расчет угла γ

Из рис. 4 сторона $g = R \cdot \sin \gamma$ и угол $\angle \alpha = 90^\circ - \angle \beta = 90^\circ - (180^\circ - 90^\circ - \angle \gamma) = \angle \gamma$, а из рис. 5 угол $\gamma = \arcsin\left(\frac{a/2}{\sqrt{R^2 + (a/2)^2}}\right)$. Под углом $\angle \phi$ будем понимать угол до центра каждого из сегментов в плоскости ХОҮ, т.е. $\angle \phi_2 = 90^\circ$, $\angle \phi_3 = 30^\circ$, $\angle \phi_4 = 330^\circ$, $\angle \phi_5 = 270^\circ$, $\angle \phi_6 = 210^\circ$, $\angle \phi_7 = 150^\circ$. При подстановке полученных зависимостей в выражение (1) получаем формулы (2)–(3):

(1)

$$\begin{cases} x_{ik} = 2 \cdot R \cdot \sin \gamma \cdot \cos \gamma \cdot \cos \varphi, \\ y_{ik} = 2 \cdot R \cdot \sin \gamma \cdot \cos \gamma \cdot \sin \varphi, \\ z_{ik} = \sqrt{\left(2 \cdot R \cdot \sin \gamma\right)^2 \cdot \left(1 - \cos^2 \gamma\right)} \end{cases}$$
(2)
$$\begin{cases} x_{ik} = 2 \cdot R \cdot \sin \left(\arcsin\left(\frac{a/2}{\sqrt{R^2 + (a/2)^2}}\right) \right) \cdot \cos \left(\arcsin\left(\frac{a/2}{\sqrt{R^2 + (a/2)^2}}\right) \right) \cdot \cos \varphi, \\ y_{ik} = 2 \cdot R \cdot \sin \left(\arcsin\left(\frac{a/2}{\sqrt{R^2 + (a/2)^2}}\right) \right) \cdot \cos \left(\arcsin\left(\frac{a/2}{\sqrt{R^2 + (a/2)^2}}\right) \right) \cdot \sin \varphi, \\ z_{ik} = \sqrt{\left(2 \cdot R \cdot \sin \left(\arcsin\left(\frac{a/2}{\sqrt{R^2 + (a/2)^2}}\right) \right)\right)^2} \cdot \left(1 - \cos^2 \left(\arcsin\left(\frac{a/2}{\sqrt{R^2 + (a/2)^2}}\right) \right) \right) \right)} \end{cases}$$
(3)
Tak kak заданы $a = h = 2 \cdot r_6, r_6 = \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot R_6 = \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot a_6, a = \sqrt{3} \cdot a_6 \text{ получаем:} \end{cases}$
$$\begin{cases} x = 2 \cdot R \cdot \left(\frac{a/2}{\sqrt{R^2 + (a/2)^2}}\right) \cdot \cos \left(\arcsin\left(\frac{a/2}{\sqrt{R^2 + (a/2)^2}}\right) \right) \cdot \cos \varphi, \\ y = 2 \cdot R \cdot \left(\frac{a/2}{\sqrt{R^2 + (a/2)^2}}\right) \cdot \cos \left(\arcsin\left(\frac{a/2}{\sqrt{R^2 + (a/2)^2}}\right) \right) \cdot \sin \varphi, \end{cases}$$
(4)
$$z = \sqrt{\left(2 \cdot R - \frac{a/2}{\sqrt{R^2 + (a/2)^2}}\right)^2 \left(1 - \cos^2 \left(\operatorname{arcsin}\left(\frac{a/2}{\sqrt{R^2 + (a/2)^2}}\right) \right) \right) \cdot \sin \varphi, \end{cases}$$
(4)

$$\begin{aligned} x &= 2 \cdot R \cdot \left(\frac{a/2}{\sqrt{R^2 + (a/2)^2}}\right) \cdot \cos\left(\arcsin\left(\frac{a/2}{\sqrt{R^2 + (a/2)^2}}\right)\right) \cdot \cos\varphi, \\ y &= 2 \cdot R \cdot \left(\frac{a/2}{\sqrt{R^2 + (a/2)^2}}\right) \cdot \cos\left(\arcsin\left(\frac{a/2}{\sqrt{R^2 + (a/2)^2}}\right)\right) \cdot \sin\varphi, \\ z &= \sqrt{\left(2 \cdot R \cdot \frac{a/2}{\sqrt{R^2 + (a/2)^2}}\right)^2 \cdot \left(1 - \cos^2\left(\arcsin\left(\frac{a/2}{\sqrt{R^2 + (a/2)^2}}\right)\right)\right)}. \end{aligned}$$
(4)

Далее используется касательная плоскость к каждому ЗС, так как касательная плоскость максимально точно повторяет положение плоскости ЗС в пространстве. Тем самым вся расчетная поверхность при моделировании может быть представлена совокупностью касательных плоскостей всех 3С.

Заключение

Реализовать полностью идентичные зеркальные сегменты невозможно, и их нормали сходятся не в точке двойного фокусного расстояния зеркального сфероида, а в некоторой области этой точке. Задача дальнейшей работы – минимизация этой области сходимости таким образом, чтобы она совпадала с некоторой заданной областью сходимости, а также минимизация разницы между реальным и расчетным волновыми фронтами как для всего составного зеркала, так и для каждого ЗС в отдельности.

Литература

1. Александров П.С. Курс аналитической геометрии и линейной алгебры. – М.: Наука, 1979. – 512 c.

Рабыш Александр Юрьевич		Санкт-Петербургский государственный универ- ситет информационных технологий, механики и оптики, аспирант, cwar@mail.ru
Демин Анатолий Владимирович	_	Санкт-Петербургский государственный универ- ситет информационных технологий, механики и оптики, доктор технических наук, профессор, dav_60@mail.ru
УДК 681.3 ИССЛЕДОВАНИЕ АЛГОРИТМОВ СЖАТИЯ С ПОТЕРЯМИ НА ОСНОВЕ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ ДЕКОМПОЗИЦИИ СИГНАЛА Ю В. Лууков, А Ю. Тронченко

Ю.В. Лужков, А.Ю. Тропченко

В работе рассматриваются адаптивные иерархические преобразования сигнала, используемые или пригодные к использованию в алгоритмах сжатия изображений с потерями. Суть преобразований заключается в том, что исходное изображение разлагается на отдельные части и представляется в виде трехмерной структуры. Предложены новые схемы адаптивной компрессии.

Ключевые слова: сжатие с потерями, адаптивная сегментация, октодеревья

Введение

В настоящее время основная доля внимания уделяется сжатию трехмерных графических структур, которые используются в компьютерных играх, обучающих программах, компьютерном дизайне. Чаще всего именно в этом контексте исследуется проблема эффективного хранения информации об объемных изображениях. Тем не менее, это не единственная прикладная область, где могут быть востребованы уже имеюциеся наработки. Некоторые из подходов с определенными оговорками могут быть применены и для сжатия двумерной растровой графики.

Алгоритмы сжатия двумерных растровых изображений часто оценивают по следующим основным критериям:

- 1. коэффициент сжатия, уровень искажений;
- 2. возможность иерархического сжатия;
- 3. вычислительная сложность.

В работе предложен подход, позволяющий достичь сравнительно высокой степени компрессии при низкой вычислительной сложности, допускающий реализацию постепенного восстановления сигнала.

Основная особенность рассматриваемого алгоритма – преобразование изображения в иерархическую пространственную структуру, имеющую сходные черты с *октодеревом*. Сами октодеревья относятся к группе трехмерных древовидных структур и представляют собой развитие концепции *квадродеревьев* [1]. Отметим, что в литературе [2] производится обобщение таких структур для пространства любой размерности, однако в прикладной области востребованными остаются, в основном, только двух- и трехмерные деревья.

Будем называть единичный кубический элемент пространства термином *воксель* (voxel), по аналогии с пикселем (pixel) для дискретизированной плоской структуры.

Декомпозиция и сжатие сигнала в пространстве

Заранее отметим, что все рассуждения будут проводиться для черно-белых изображений с конечным числом градаций серого цвета. Обобщение на цветные изображения может быть легко выполнено, если рассматривать плоскость каждой цветовой компоненты независимо от других.

Пусть дан двумерный массив $X_A = \{A_{0,0}, \dots, A_{M-1,0}; \dots; A_{0,N}, \dots, A_{M-1,N}\}$ изображения размерности $N \times M$.

Мы можем рассматривать двумерное изображение, обычно представляемое в плоском виде, как трехмерный объект, где третья координата – амплитуда пикселей *a*. Тогда мы имеем систему координат 0*mna*, см. рис. 1.



Рис. 1. Пример представления сигнала в трехмерном пространстве

Пусть для задания яркости одного пикселя выделяется \tilde{A} бит (для монохромного изображения – 1 бит). Положим $A = 2^{\tilde{A}}$. Тогда амплитудная компонента *a* принимает целые значения в пределах [0; A-1].

Элементы рассматриваемого пространства, воксели $v_{m,n,a}$, могут принимать значения из множества {0;1}, причем

$$v_{m,n,a} = \begin{cases} 0, & v_{m,n,a} > A_{m,n} \\ 1, & v_{m,n,a} \le A_{m,n} \end{cases}$$

Рассмотрим отличия такой трехмерной структуры от классических трехмерных объектов.

- 1. Каждой паре значений (*m*, *n*) соответствует одно и только одно значение координаты *a*. Это означает, что такая структура может быть сведена к некоторой поверхности.
- 2. Если рассматривать объект как функцию a(m,n), то она всегда имеет областью своего определения прямоугольник размерами $N \times M$.
- 3. Пусть Q_i произвольный битовый срез, т.е. плоскость размерами $N \times M$, получающаяся при фиксированном a = i. Тогда $S_{Qk} \ge S_{Ql}$, если l > k, где S_{Qi} площадь ненулевых пикселей среза (т.е. фактически их число).

Из 3-го пункта следует важный вывод: при наличии хотя бы одного ненулевого коэффициента (пикселя) на исходном изображении существует хотя бы одна прямоугольная окрестность¹ S, такая, что найдется такое целое $A_{thr} \in [1; A)$, при котором $v \ge A_{thr}$ для всех $v \in S$.

Конечно, реальные изображения редко представляют собой черный прямоугольник, следовательно, в целях компрессии мы можем усекать группы пикселей с сохранением величины среза для каждой группы. Кроме того, мы можем комбинировать усечение амплитуд снизу с последовательным разбиением области плоскостями, параллельными 0*ma* и 0*na*. Причем процесс может быть многоуровневым и затрагивать одну и ту же окрестность изображения многократно.

Итак, мы можем рекурсивно проделывать над изображением (или его локальной окрестностью) по выбору следующие три действия:

1. усечение амплитуд окрестности снизу;

¹ В данном случае нас интересуют только прямоугольные окрестности, хотя можно сделать обобщение на случай произвольной четырех- или восьмисвязной области.

- 2. разбиение окрестности плоскостью, параллельной 0та;
- 3. разбиение окрестности плоскостью, параллельной 0па.

Действия осуществляются в той последовательности, которая выгодна с точки зрения некоторого критерия. Отметим только, что нет необходимости осуществлять усечение амплитуд дважды для одной и той же окрестности. Результат разбиения представляет собой древовидную структуру.

Пример декомпозиции сигнала приведен на рис. 2.



Рис. 2. Пример декомпозиции сигнала

Важными аспектами схемы с точки зрения ее практической реализации являются следующие:

- 1. стратегия декомпозиции (разбиения) исходных данных, т.е. критерии, в соответствии с которыми будет строиться дерево разбиения;
- 2. стратегия аппроксимации узлов дерева.

Последняя стратегия важна, в первую очередь, для сжатия с потерями.

Поскольку стратегия декомпозиции в значительной степени определяется ошибкой, привносимой аппроксимацией, те или иные схемы разбиения так или иначе будут зависеть от характеристики искажения сигнала при заданном параметре качества сжатия (либо, наоборот, при заданной ошибке ищется способ наилучшего сжатия).

Так как наш алгоритм можно отнести к группе алгоритмов расщепления областей, для него применимы основные подходы декомпозиции этой группы:

- 1. поиск резких границ, перепадов (метод Хафа);
- 2. поиск однотонных областей в соответствии с критерием однородности;
- 3. прямая оценка эффективности явная аппроксимация с последующим выбором лучшего результата.

Примерами стратегий аппроксимации могут служить:

- 1. приближение сигнала с использованием бимлет-, курвлет-, риджлет-базисов [3];
- 2. аппроксимация поверхностями (плоскости, билинейные плоскости, нелинейные поверхности) [4];
- 3. применение ортогональных преобразований.

Эффективное применение декомпозиции в горизонтальном направлении

Уже предложенные схемы сжатия не используют трехмерную декомпозицию с последующей аппроксимацией узлов, ограничиваясь двумерным разбиением. Однако использование 3D-декомпозиции позволяет сократить объем данных, требуемых для представления значений аппроксимации. Так, одна операция горизонтального разбиения позволяет сократить число разрядов для представления значений аппроксимации сразу нескольких узлов.

Введем функцию, оценивающую в битах стоимость хранения ветки дерева относительно некоторого узла:

$$f_{cost} = \sum_{i}^{Nh} b_i^h + \sum_{i}^{Nv} b_i^v + \sum_{i}^{Na} b_i^a , \qquad (1)$$

где b_i^a – число бит, необходимое для сохранения значения аппроксимации *i*-го оконечного узла, аналогично b_i^h и b_i^v – горизонтальной и вертикальной декомпозиции соответственно. Если горизонтальная декомпозиция не используется, то $\forall b_i^h = 0$. Используя горизонтальную декомпозицию сигнала, можно уменьшить значения b_i^a . Кроме того, значения b_i^h для дочерних узлов также могут быть сокращены. Очевидно, для выигрыша в результате применения горизонтальной декомпозиции должно выполняться условие

$$f_{cost}' < f_{cost} \,, \tag{2}$$

где f_{cost} – цена до внесения данного узла горизонтальной декомпозиции, а f'_{cost} – после. Таким образом, прирост цены за счет кодирования горизонтальной декомпозиции должен быть меньше выигрыша за счет уменьшения бит для кодирования значений аппроксимации и других горизонтальных декомпозиций (если таковые уже имеются).

Итак, после операции горизонтальной декомпозиции должно уменьшаться число бит, необходимых для кодирования последующих дочерних узлов. Это происходит тогда, когда диапазон кодируемых значений сокращается так, что его величина переходит через порог степени 2, см. рис. 3. Так как имеет смысл сокращать диапазон амплитуд пикселей не только снизу, но и сверху, предлагается сохранять отступ снизу Δa и число переходов через порог степени 2 при сокращении диапазона. Диапазон амплитуд в этом случае устанавливается кратным степени 2.



Рис. 3. Пример сокращения числа требуемых для кодирования бит при использовании вертикальной декомпозиции сигнала

Пример практического использования метода

Руководствуясь неравенством (2), смоделируем одну из возможных схем сжатия, использующую пространственную декомпозицию. За основу рассматриваемого алгоритма возьмем схему, предложенную в [4].

Кратко суть базового метода² заключается в том, что исходное изображение рекурсивно делится пополам, в результате чего получается иерархическая древовидная структура. Конечные регионы разбиения, соответствующие оконечным узлам дерева, аппроксимируются билинейными плоскостями. Последние строятся по четырем точкам, лежащим на угловых осях, перпендикулярных плоскости основания. Критерий разбиения – минимум суммарной ошибки аппроксимации двух получаемых в результате разбиения областей. Кодирование сигнала производится следующим образом: один бит – является ли узел конечным или составным. Если узел конечный, кодируются значения аппроксимации. Если узел составной, одним битом кодируется тип разбиения (вертикальное или горизонтальное), далее кодируется позиция разбиения, на что требуется $\log_2 r_j |$ или $\log_2 c_j |$ бит для вертикального и горизонтального разбиения соответственно. Причем r_j и c_j – число возможных линий деления по вертикали и горизонтали для данной области.

Модифицируем описанный базовый метод. Пусть дано дерево декомпозиции, построенное по базовому алгоритму. Добавим дополнительные узлы в это дерево, руководствуясь правилом (2). Начиная с оконечных узлов дерева, будем продвигаться по направлению к его корню и для каждого составного узла вычислять выигрыш от добавления узла горизонтальной декомпозиции. Если выигрыш в битах положителен, узел добавляется. В противном случае поднимаемся на уровень выше. Функция цены (1) в этом случае примет следующий вид:

$$f_{cost} = \sum_{i}^{Nh} b_{i}^{h} + \sum_{i}^{Nv} b_{i}^{v} + 4 \sum_{i}^{Na} b_{i}^{a} - \log_{2} \delta \Big[,$$

где δ – параметр аппроксимации.



Рис. 4. Результаты эксперимента: сравнение модифицированной и базовой схемы компрессии (*К*_{сотр} - коэффициент сжатия, log₂a-число разрядов отсчета амплитуды)

Результаты тестирования алгоритма для изображения «LENA» представлены на рис. 4. Результаты эксперимента свидетельствуют, что модифицированный алгоритм в среднем на 3–8 % превосходит базовый по степени сжатия.

² Формат данной работы не позволяет подробно описывать базовую схему, поэтому предлагаем читателям обратиться к указанным источникам.

Заключение

В работе был описан подход к сжатию изображений на основе трехмерной декомпозиции сигнала. Было показано, как на его основе можно составить новые и модернизировать уже существующие схемы компрессии.

Так, в качестве базовой схемы компрессии был взят алгоритм кодирования на основе адаптивной сегментации с минимаксным контролем ошибки. Применяя разработанную нами технику, мы добились улучшения характеристик данной схемы. Отметим, что подобную модернизацию можно произвести со многими другими алгоритмами на основе адаптивной сегментации, описанными, например, в [5].

В качестве дальнейшей исследовательской деятельности нам представляется важным исследовать вопрос о более компактном кодировании дерева декомпозиции.

Литература

- 1. Samet H. Octree approximation and compression methods // 3DPVT02. 2002. P. 460-469.
- 2. Samet H. Applications of spatial data structures to computer graphics. Addison-Wesley, 1990. 512 p.
- Donoho D.L., Huo X. Beamlets and Multiscale Image Analysis. Multiscale and Multiresolution Methods, Springer Lecture Notes in Computational Science and Engineering / Ed. T.J. Barth, T. Chan, and R. Haimes. – 2002. – V. 20. – P. 149–196.
- 4. Dalai M., Leonardi R. L-inf Norm Based Second Generation Image Coding // ICIP04. 2004. P. 3193–3196.
- 5. Shukla R. Rate-distortion optimized geometrical image processing: Ph.D. dissertation, Swiss Federal Inst. Technol. Lausanne, Switzerland, 2004.

Лужков Юрий Валерьевич	 Санкт-Петербургский государственный универ- ситет информационных технологий, механики и оптики, аспирант, luzhkov@inbox.ru
Тропченко Александр Ювенальевич	 Санкт-Петербургский государственный универ- ситет информационных технологий, механики и оптики, доктор технических наук, профессор, tau@d1.ifmo.ru

УДК 536.48 ЧИСЛЕННОЕ РЕШЕНИЕ УРАВНЕНИЙ ГИНЗБУРГА-ЛАНДАУ ДЛЯ СВЕРХПРОВОДЯЩИХ ПЛАСТИН С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАЗЛИЧНЫХ ГРАНИЧНЫХ УСЛОВИЙ П.И. Безотосный, А.Н. Лыков, А.Ю. Цветков

Численными методами было изучено влияние граничных условий на решения уравнений Гинзбурга– Ландау для тонких сверхпроводящих пластин в безвихревом пределе. Ключевые слова: сверхпроводимость, уравнения Гинзбурга-Ландау, граничные условия

Введение

Уравнения Гинзбурга-Ландау имеют фундаментальный характер, и нахождение их точного решения полезно для многих задач сверхпроводимости, в частности, для проверки применимости самих уравнений для описания свойств высокотемпературных сверхпроводников. Проводимые нами исследования позволяют лучше понять процессы, происходящие в реальных сверхпроводящих структурах.

В работе было рассчитано критическое состояние сверхпроводящей пластины путем численного решения уравнений Гинзбурга–Ландау методом, разработанным в работе [1]. Предполагалось, что пластина имеет бесконечную ширину и длину, транспортный ток I и внешнее магнитное поле H взаимно перпендикулярны и направлены вдоль пластины. В качестве транспортного тока использовалось произведение его плотности на толщину пластины d, а не на площадь ее сечения, которая в нашем случае является бесконечной.

На основании самосогласованного решения системы уравнений Гинзбурга– Ландау была найдена зависимость критического тока I_c от величины внешнего магнитного поля. При этом полагалось, что сверхпроводящая пластина находится в безвихревом состоянии. В декартовой системе координат (x, y, z) с осями y и z, направленными параллельно плоскости поверхности пластины, причем ось z направлена параллельно внешнему магнитному полю, а транспортный ток течет вдоль оси y, уравнения Гинзбурга-Ландау записываются в виде

$$\frac{d^{2}U}{dx_{\lambda}^{2}} - \Psi^{2}U = 0, \qquad (1)$$

$$\frac{d^{2}\Psi}{dx_{\lambda}^{2}} + \kappa^{2}(\Psi - \Psi^{3}) - U^{2}\Psi = 0, \qquad (2)$$

где Ψ - параметр порядка, к – параметр Гинзбурга-Ландау. Вместо размерных значений потенциала *A*, индукции поля *B*, (B = rot A) и плотности тока *j*_s в сверхпроводнике здесь вводились безразмерные величины $U(x_{\lambda})$, $b(x_{\lambda})$ и *j*(x_{λ}):

$$A = \frac{\Phi_0}{2\pi\lambda}U, B = \frac{\Phi_0}{2\pi\lambda^2}b, \ x_{\lambda} = \frac{x}{\lambda}, \ j(x_{\lambda}) = j_s \left(\frac{c\Phi_0}{8\pi^2\lambda^2}\right)^{-1} = -\Psi^2 U$$

где *с* – скорость света в вакууме, Φ_0 – квант потока, λ – лондоновская глубина проникновения магнитного поля.

Граничные условия в макроскопической теории сверхпроводимости

Обсудим роль граничных условий общего вида в макроскопической теории сверхпроводимости. Выбор таких условий важен при решении конкретных задач, особенно в случае ВТСП (высокотемпературных сверхпроводников). Граничные условия к уравнению (1) сводятся к условию непрерывности всех компонент вектора магнитной индукции *В* на границе сверхпроводника и имеют обычный вид:

$$b_{x_{\lambda}=0} = h - h_I; b_{x_{\lambda}=d} = h + h_I$$

где

$$h = \frac{H}{H_{\lambda}}, H_I = \frac{2\pi I}{c}, h_I = \frac{H_I}{H_{\lambda}}, d = \frac{d}{\lambda}, H_{\lambda} = \frac{\Phi_0}{2\pi\lambda^2}.$$

Для уравнения (2) на поверхностях пластины мы принимали более общие граничные условия, сформулированные в работе [2]:

$$\frac{d\Psi}{dx_{\lambda}}\Big|_{x_{\lambda}=0, d} = \pm \frac{\Psi_s}{\lambda}.$$
(3)

Напомним, что в большинстве случаев это граничное условие для уравнения (2) записывается в виде

$$\vec{n} \left(-\operatorname{grad} - \frac{-2ei}{ch} A \right) \Psi \Big|_{s} = 0, \qquad (4)$$

где индекс *s* здесь и в дальнейшем означает, что значение величин берется на поверхности сверхпроводника, а \vec{n} – вектор внешней нормали к поверхности. Граничное условие (3) можно получить на основе различных соображений. В работе [2] это граничное условие было получено на основе тех же феноменологических соображений, из которых получены сами уравнения (1), (2). К функционалу Гинзбурга–Ландау добавляется еще один член, учитывающий вклад поверхности:

$$F_s = F_{s,n} + \int \left(\gamma \left| \Psi_s \right|^2 + \dots \right) dS ,$$

где $F_{s,n}$ – вклад энергии поверхности в свободную энергию для нормального состояния, а плотность сверхпроводящей свободной энергии представлена в виде разложения по степеням Ψ_s параметра порядка на границе образца. Условия применимости разложения, повидимому, совпадают с условиями применимости начального разложения. Граничное условие в общем виде также получается из требования минимальности вариации энергии F_s при нефиксированном значении Ψ на границе.

Результаты численного решения уравнений

Результаты численного решения уравнений Гинзбурга-Ландау в случае обычных граничных условий $(1/\lambda = 0)$ представлены в работе [1]. Как и в работе [1], применяется следующая итерационная процедура нахождения самосогласованных решений системы уравнений (1), (2). Первоначально мы задаем некоторую пробную функцию $\Psi(x_{\lambda})$ и находим решение уравнения (1) для функции $U(x_{\lambda})$. Найденная $U(x_{\lambda})$ подставляется затем в уравнение (2), и с учетом граничных условий (3) находится новая функция $\Psi(x_{\lambda})$. Далее вновь решается уравнение (1), и вся процедура повторяется до тех пор, пока функции $\Psi(x_{\lambda})$ и $U(x_{\lambda})$ не перестанут изменяться от шага к шагу, и, таким образом, они представляют собой самосогласованное решение системы уравнений. Найденное таким методом решение устойчиво, поскольку оно не зависит от наложения малых возмущений. Значение критического тока I_c сверхпроводящей пластины принималось равным значению транспортного тока I, при котором значение параметра порядка становится равным нулю. Таким методом находилась зависимость критического тока на единицу ширины сверхпроводящей пластины от величины внешнего магнитного поля h, в котором она находится.



Рис. 1. Зависимость критического тока от магнитного поля для сверхпроводящих пластин различной толщины с ненулевыми граничными условиями. В этом случае к =2

Примеры зависимостей $I_c(h)$, полученных с использованием новых граничных условий, приведены на рис. 1 для параметра $\kappa = 2$ и для нескольких значений толщины d сверхпроводящей пластины (напомним, что в расчетах в качестве транспортного тока используется величина $h_I = \frac{H_I}{H_{\lambda}}$, где $H_I = \frac{2\pi I}{c}$). Видно, что при малых значениях внешнего магнитного поля h с уменьшением толщины образца критический ток

внешнего магнитного поля h с уменьшением толщины образца критическии ток уменьшается, однако в области средних полей величина $I_c(h)$ для тонких образцов становится больше, чем для массивных. Также видно, что тонкие сверхпроводящие пластины способны пропускать без диссипации некоторые небольшие транспортные токи в гораздо более сильных полях, чем толстые.



Рис. 2. Распределение параметра порядка по толщине сверхпроводящей пластины с ненулевыми граничными условиями (Λ=6λ). В этом случае κ =2. Толщина пластины *d*=6λ

Следует обратить внимание, что для толстых пластин, начиная с некоторой толщины d (в данном случае с $d = 6\lambda$), зависимости $I_c(h)$ становятся неразличимыми, т.е. толщина пластины никак не влияет на значение критического тока. Используемый нами подход позволяет получить детальную информацию о распределении параметра порядка $\psi(x_i)$ при различных значениях транспортного тока, пропускаемого через сверхпроводящую пластину, и внешнего магнитного поля *h*, в котором она находится. Проанализируем распределение этих величин для $d = 6\lambda$. Для таких больших толщин безвихревой предел трудно реализуем, но мы его рассматриваем для большей наглядности. Зависимости параметра $\psi(x_1)$ при некоторых значениях h приведены на рис. 2. При этом значения транспортного тока выбирались близкими к соответствующим критическим токам. Зависимости 2 и 3 получены для величин *h*, близких к значению поля, при котором наблюдается скачкообразное изменение производных функции $I_c(h)$ (соответственно h = 1.02 и h = 1.03). Напомним, что $h=H/H_{\lambda}$. В данном случае резкое изменение производных функции $I_c(h)$ наблюдается при h = 1.025. Кривая 4 отвечает h = 4.0, т.е. внешнее поле близко к верхнему критическому магнитному полю. Характер зависимости при h=0.5 и h = 1.02 (кривые 1 и 2 на рис. 2) полностью соответствует мейсснеровскому состоянию. При таких полях параметр порядка подавляется на краях сверхпроводящей структуры и слабо меняется в ее глубине, а магнитное поле проникает в структуру на конечное расстояние порядка λ .

Иным образом обстоит дело в случае h=1.03 и h=4.0. Распределения, соответствующие этим полям, приведены на рис. 2 (кривые 3 и 4). Видно, что параметр порядка $\psi(x_{\lambda})$ для данных полей сильно отличается от нулевого значения только вблизи левой границы пластины. При приближении к правой границе его величина убывает экспоненциально (рис. 2, кривые 3, 4), соответственно, значительная часть сверхпроводящей пластины практически находится в состоянии, близком к нормальному. Отметим, что при переходе из одной области убывания функции $I_c(h)$ в другую при $h\approx 1.025$ наблюдается резкое перестроение всех макроскопических параметров сверхпроводящей пластины.

Рассмотрим теперь, как происходит переход в нормальное состояние под действием транспортного тока вблизи $h \approx 4.0$ (рис. 2, кривая 4). Видно, что характерный размер области с отличным от нуля параметром порядка в данном случае равен $x_{\lambda} \approx 1$, а дальнейшее увеличение внешнего магнитного поля приводит к полному подавлению сверхпроводящего состояния даже при нулевом транспортном токе. Следует отметить, что исчезновение сверхпроводящего параметра порядка при $I_t = I_c$ происходит скачком, т.е. наблюдается фазовый переход первого рода. Таким образом, транспортные свойства пластин большой толщины в области сильных магнитных полей (см. рис. 1) обусловлены поверхностной сверхпроводимостью. В предельном случае $d \rightarrow 0$, и при использовании старых граничных условий должен реализовываться случай постоянного параметра порядка, а критический ток должен быть равен току распаривания. Действительно, результаты расчетов подтверждают это, что может служить одним из подтверждений правильности нашего метода численных расчетов.

Заключение

В работе проанализировано распределение параметра порядка по толщине пластины. Получены зависимости критического тока от магнитного поля для новых граничных условий $(1/\lambda \neq 0)$. Анализ этих зависимостей показывает уменьшение критического тока по сравнению с обычными граничными условиями, когда $1/\lambda = 0$. Обнаружена зависимость функции $I_c(h)$ от направления транспортного тока (см. [3]), что подтверждается экспериментально. Таким образом, нами обнаружено, что изменение граничных условий приводит к существенным изменениям результатов расчета уравнений Гинзбурга–Ландау.

Литература

- 1. Лыков А.Н., Цветков А.Ю., Жарков Г.Ф. Расчет критического состояния слоистых структур, основанный на численном решении уравнений Гинзбурга–Ландау для сверхпроводящих пластин // ЖЭТФ. 2005. Т.128. Вып. 2(8). С. 392.
- 2. Андрюшин Е.А., Гинзбург В.Л., Силин А.П. О граничных условиях в макроскопической теории сверхпроводимости // УФН. – 1993. – Т. 163. – №9. – С.105.
- Безотосный П.И., Лыков А.Н., Цветков А.Ю. Численное решение уравнений Гинзбурга-Ландау для сверхпроводящих пластин / Сборник научных трудов научной сессии МИФИ, 2008. – С. 35.

Безотосный Павел Игоревич	 Московский инженерно-физический институт (государственный университет), студент pauligbez@mail.ru
Лыков Александр Николаевич	 Физический институт им. П.Н. Лебедева, доктор физмат. наук, ведущий научный сотрудник lykov@lebedev.ru
Цветков Александр Юрьевич	Физический институт им. П.Н. Лебедева, канди- дат физмат. наук, старший научный сотрудник tsvetkov@sci.lebedev.ru

УДК 535.18 ИТЕРАЦИОННЫЕ РЕШЕНИЯ УРАВНЕНИЯ НЕПАРАКСИАЛЬНОЙ ДИНАМИКИ ПРОСТРАНСТВЕННОГО СПЕКТРА МОНОХРОМАТИЧЕСКОЙ ДВУМЕРНОЙ ТЕ-ВОЛНЫ В СРЕДЕ С КУБИЧНОЙ ПО ПОЛЮ НЕЛИНЕЙНОСТЬЮ

Е.В. Сысова

В работе получено аналитическое решение уравнения непараксиальной динамики пространственного спектра монохроматической двумерной ТЕ-поляризованной световой волны в диэлектрической среде с кубичной по полю нелинейностью вида пучка, спектр которого сверхуширяется, в результате чего может генерироваться самоотраженное излучение.

Ключевые слова: непараксиальность, самофокусировка, нелинейность, спектр

Введение

Самофокусировка света в средах с положительной нелинейностью показателя преломления представляет собой классическое явление нелинейной оптики, основные особенности которого уже хорошо изучены [1–3]. В настоящее время к этому явлению опять привлечено значительное внимание в связи с практическими задачами предельной локализации световых полей, например, в лазерной литографии при создании все меньших размеров вычислительных устройств [4].

В данной работе пространственная локализация светового излучения при его самофокусировке в поперечные размеры, соизмеримые и меньшие длины волны, изучается на основе спектрального подхода, в рамках которого выводятся и решаются уравнения динамики пространственных спектров излучения [5]. Преимущества такого подхода перед полевым (в котором изучаются решения уравнений динамики поля световой волны) при изучении однонаправленной эволюции спектров непараксиального монохроматического излучения были продемонстрированы в работе [6], а непараксиальных световых волн из малого числа колебаний – в [7, 8]. В настоящей работе, по-видимому, впервые получены аналитические решения нелинейных уравнений динамики пространственного спектра непараксиального монохроматического излучения, описывающие как сверхуширение пространственного спектра в нелинейной среде, так и возможную генерацию при этом обратного излучения.

Уравнение непараксиальной динамики пространственного спектра и его нормировка

В работе [6] было получено уравнение непараксиальной динамики пространственного спектра монохроматической двумерной ТЕ-волны в среде с кубичной по полю нелинейностью вида

$$\frac{d^2 G(k_x, z)}{dz^2} + (k^2 - k_x^2) G(k_x, z) + \frac{3\omega^2}{4\pi} \chi \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} G^*(\alpha - k_x, z) G(\alpha - \beta, z) G(\beta, z) d\alpha d\beta = 0, \quad (1)$$

где $G(k_x, z) = \int_{-\infty}^{\infty} E(x, z) e^{-ik_x x} dx$ – спектральная плотность амплитуды E(x, z) поля моно-

хроматической волны $E' = \frac{1}{2} E e^{-i\omega t} + k.c.$ с частотой, k_x – пространственная частота, ось Z – выделенное направление, вдоль которого распространяется излучение, x – поперечная ему координата, $k = \frac{\omega}{c} n(\omega)$ – волновое число, n – показатель преломления среды, χ – нелинейная восприимчивость среды, c – скорость света в вакууме.

Для целей дальнейшего анализа уравнение (1) удобно нормировать, вводя новые переменные $\tilde{G} = \frac{G}{G_0}$, $\tilde{k}_x = \frac{k_x}{k}$, $\tilde{z} = z \cdot k$, где G_0 – максимальное значение спектральной плотности излучения на входе в нелинейную среду (при z = 0). В этих переменных (1) принимает вид

$$\frac{d^2 G(k_x, z)}{dz^2} + (1 - k_x^2) G(k_x, z) + \mu \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} G^*(\alpha - k_x, z) G(\alpha - \beta, z) G(\beta, z) d\alpha d\beta = 0, \qquad (2)$$

где для удобства восприятия знак «~» мы опускаем, $\mu = \frac{3\omega^2}{4\pi} \chi G_0^2$ – малый параметр, характеризующий нелинейное взаимодействие света со средой.

Итерационный метод решения уравнения динамики спектра

Как видно из (2), для этого нелинейного спектрального уравнения удобно строить итерационные решения, поскольку, будучи линеаризированным, оно, в отличие от его полевого аналога [5], легко решается в квадратурах. Эти решения естественно выбирать начальным итерационным решением. Итерационный метод позволяет свести нелинейное интегро-дифференциальное уравнение (2) к системе линейных однородных и неоднородных обыкновенных дифференциальных уравнений.

Итерационное аналитическое решение уравнения (2) будем искать в виде ряда

$$G(k_x, z) = G_{_{\mathcal{M}\mathcal{H}}}(k_x, z) + \mu G_1(k_x, z) + \mu^2 G_2(k_x, z) + \dots ,$$
(3)

где µ – параметр малости. Подстановка (3) сводит уравнение (2) к системе уравнений

$$\frac{d^{2}G_{_{\mathcal{N}\mathcal{U}\mathcal{H}}}(k_{x},z)}{dz^{2}} + (1-k_{x}^{2})G_{_{\mathcal{N}\mathcal{U}\mathcal{H}}}(k_{x},z) = 0$$

$$\frac{d^{2}G_{_{1}}(k_{x},z)}{dz^{2}} + (1-k_{x}^{2})G_{_{1}}(k_{x},z) = -\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}G_{_{\mathcal{N}\mathcal{U}\mathcal{H}}}^{*}(\alpha-k_{x})G_{_{\mathcal{N}\mathcal{U}\mathcal{H}}}(\alpha-\beta)G_{_{\mathcal{N}\mathcal{U}\mathcal{H}}}(\beta)d\alpha d\beta \quad .$$

$$(4)$$
...

Решение первого однородного обыкновенного дифференциального уравнения системы (4), как отмечалось выше, находиться просто и имеет вид

$$G_{_{\mathcal{I}\mathcal{U}\mathcal{H}}}(k_x, z) = C_{1_{\mathcal{I}\mathcal{U}\mathcal{H}}}(k_x)e^{i\sqrt{1-k_x^2 z}} + C_{2_{\mathcal{I}\mathcal{U}\mathcal{H}}}(k_x)e^{-i\sqrt{1-k_x^2 z}},$$
(5)

где $C_{1,nun}(k_x)$, $C_{2,nun}(k_x)$ – постоянные интегрирования, определяемые из граничных условий. Первое слагаемое в (5) описывает дифракцию в оптической среде прямой (распространяющейся в положительном направлении оси z) волны, а второе – обратной волны. Решение второго линейного неоднородного обыкновенного дифференциального уравнения системы (4) можно записать в виде [9]

$$G_1(k_x, z) = C_1(k_x)e^{i\sqrt{1-k_x^2}z} + C_2(k_x)e^{-i\sqrt{1-k_x^2}z} + G_{uacm}(k_x),$$
(6)

где $C_1(k_x), C_2(k_x)$ – постоянные интегрирования, получаемые при решении соответствующего однородного уравнения, а $G_{_{vacm}}(k_x)$ – частное решение неоднородного уравнения. Последнее можно получить, например, проинтегрировав неоднородное уравнение методом вариации постоянных [9]. Суть метода заключается в том, что частное решение неоднородного уравнения ищется в виде

$$G_{yacm}(k_x, z) = C_1(k_x, z)e^{i\sqrt{1-k_x^2 z}} + C_2(k_x, z)e^{-i\sqrt{1-k_x^2 z}},$$
(7)

в котором константы интегрирования соответствующего однородного уравнения рассматриваются как функции координаты z и для которых в конкретном случае системы (4) выполняются уравнения

$$\begin{cases} \frac{dC_{1}(k_{x},z)}{dz}e^{i\sqrt{1-k_{x}^{2}z}} + \frac{dC_{2}(k_{x},z)}{dz}e^{-i\sqrt{1-k_{x}^{2}z}} = 0, \\ i\sqrt{1-k_{x}^{2}}\frac{dC_{1}(k_{x},z)}{dz}e^{i\sqrt{1-k_{x}^{2}z}} - i\sqrt{1-k_{x}^{2}}\frac{dC_{2}(k_{x},z)}{dz}e^{-i\sqrt{1-k_{x}^{2}z}} = -\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}G_{\pi uh}^{*}(\alpha-k_{x},z)G_{\pi uh}(\alpha-\beta,z)G_{\pi uh}(\beta,z)d\alpha d\beta. \end{cases}$$
(8)

Систему уравнений (8) несложно привести к виду

$$\frac{dC_{1}(k_{x},z)}{dz} = \frac{i}{2\sqrt{1-k_{x}^{2}}} e^{-i\sqrt{1-k_{x}^{2}z}} \int_{-\infty-\infty}^{\infty} \int_{-\infty-\infty}^{\infty} G_{\pi u h}^{*}(\alpha-k_{x},z)G_{\pi u h}(\alpha-\beta,z)G_{\pi u h}(\beta,z)d\alpha d\beta,$$

$$\frac{dC_{2}(k_{x},z)}{dz} = \frac{-i}{2\sqrt{1-k_{x}^{2}}} e^{i\sqrt{1-k_{x}^{2}z}} \int_{-\infty-\infty}^{\infty} G_{\pi u h}^{*}(\alpha-k_{x},z)G_{\pi u h}(\alpha-\beta,z)G_{\pi u h}(\beta,z)d\alpha d\beta.$$
(9)

Дальнейший анализ решения (6), (7) с коэффициентами, описываемыми системой (9), определяется конкретным видом начального итерационного решения (5). Если $C_{1,nun}(k_x) \neq 0$ и $C_{2,nun}(k_x) \neq 0$, то изучается взаимодействие встречных непараксиальных пучков в нелинейной среде. При $C_{2,nun}(k_x) = 0$ рассматривается самовоздействие однонаправленной волны. Именно этим случаем мы ограничимся в настоящей статье ниже. Проинтегрировав систему (9), получим:

$$\begin{cases} C_{1}(k_{x},z) = \frac{i}{2\sqrt{1-k_{x}^{2}}} \int_{0}^{z} e^{-\sqrt{1-k_{x}^{2}}z} (\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} G_{\mu\nu\mu}^{*}(\alpha-k_{x},z)G_{\mu\nu\mu}(\alpha-\beta,z)G_{\mu\nu\mu}(\beta,z)d\alpha d\beta)dz + \overline{C}_{1}(0), \\ C_{2}(k_{x},z) = \frac{-i}{2\sqrt{1-k_{x}^{2}}} \int_{0}^{z} e^{\sqrt{1-k_{x}^{2}}z} (\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} G_{\mu\nu\mu}^{*}(\alpha-k_{x},z)G_{\mu\nu\mu}(\alpha-\beta,z)G_{\mu\nu\mu}(\beta,z)d\alpha d\beta)dz + \overline{C}_{2}(0), \end{cases}$$
(10)

где $\overline{C}_1(0), \overline{C}_2(0)$ – амплитуды прямой и обратной волны при z = 0.

Подставляя систему (10) в выражение (7), получим общее решение неоднородного уравнение в следующем виде:

$$\begin{split} G_{1}(k_{x},z) &= \overline{C}_{1}(0)e^{i\sqrt{1-k_{x}^{2}z}} + \overline{C}_{2}(0)e^{-i\sqrt{1-k_{x}^{2}z}} + \\ &+ \frac{-1}{2\sqrt{1-k_{x}^{2}}} \iint_{\pm\infty} \frac{C_{1,nun}^{*}(\alpha-k_{x})C_{1,nun}(\alpha-\beta)C_{1,nun}(\beta)e^{i(-\sqrt{1-(\alpha-k_{x})}^{2}+\sqrt{1-(\alpha-\beta)^{2}}+\sqrt{1-\beta^{2}})z} d\alpha d\beta}{\sqrt{1-k_{x}^{2}} - \sqrt{1-(\alpha-k_{x})^{2}} + \sqrt{1-(\alpha-\beta)^{2}} + \sqrt{1-\beta^{2}} \\ &+ \frac{1}{2\sqrt{1-k_{x}^{2}}} \iint_{\pm\infty} \frac{C_{1,nun}^{*}(\alpha-k_{x})C_{1,nun}(\alpha-\beta)C_{1,nun}(\beta)d\alpha d\beta}{\sqrt{1-k_{x}^{2}} - \sqrt{1-(\alpha-k_{x})^{2}} + \sqrt{1-(\alpha-\beta)^{2}} + \sqrt{1-\beta^{2}}} e^{-i\sqrt{1-k_{x}^{2}}z} + \\ &+ \frac{1}{2\sqrt{1-k_{x}^{2}}} \iint_{\pm\infty} \frac{C_{1,nun}^{*}(\alpha-k_{x})C_{1,nun}(\alpha-\beta)C_{1,nun}(\beta)e^{i(-\sqrt{1-(\alpha-k_{x})}^{2}+\sqrt{1-\beta^{2}})z} d\alpha d\beta d}{-\sqrt{1-k_{x}^{2}} - \sqrt{1-(\alpha-k_{x})^{2}} + \sqrt{1-(\alpha-\beta)^{2}} + \sqrt{1-\beta^{2}}} \\ &- \frac{1}{2\sqrt{1-k_{x}^{2}}} \iint_{\pm\infty} \frac{C_{1,nun}^{*}(\alpha-k_{x})C_{1,nun}(\alpha-\beta)C_{1,nun}(\beta)d\alpha d\beta}{-\sqrt{1-k_{x}^{2}} - \sqrt{1-(\alpha-k_{x})^{2}} + \sqrt{1-(\alpha-\beta)^{2}} + \sqrt{1-\beta^{2}}}]e^{i\sqrt{1-k_{x}^{2}}z}. \end{split}$$

Выведенное уравнение (11) позволяет анализировать нелинейную эволюцию светового излучения, пространственный спектр которого может становиться очень широ-

ким. Описание с помощью (11) уширения пространственного спектра излучения (например, из-за самофокусировки) возможно до его ширины, сопоставимой с волновым числом. Если в спектре появляются частоты k_x больше волнового числа, то в (11) подкоренные выражения становятся много меньше единицы, а подынтегральные функции становятся действительными. Этим компонентам пространственного спектра соответствуют экспоненциально изменяющиеся вдоль оси *z* поля, аналогичные полям, возникающим при полном внутреннем отражении [6]. При распространении излучения с таким сверхуширенным пространственным спектром следует дополнительно анализировать возможность генерации обратной волны.

Результаты

Получено аналитическое решение уравнения непараксиальной динамики пространственного спектра монохроматической двумерной ТЕ-волны в диэлектрической среде с кубичной по полю нелинейностью вида пучка, спектр которого сверхуширяется. В результате этого может генерироваться самоотраженное излучение.

Литература

- 1. Аскарьян Г.А. Воздействие градиента поля интенсивного электромагнитного луча на электроны и атомы // ЖЭТФ. 1962. Т. 42. №6. С.1567–1570.
- 2. Шен И.Р. Принципы нелинейной оптики. М.: Наука, 1989. 557с.
- 3. Власов С.Н., Таланов В.И. Самофокусировка волн. Нижн. Новг.: ИПФ РАН, 1997. 220 с.
- Беспалов В.Г., Васильев В.Н. Информационные технологии, оптический компьютер и фотонные кристаллы // Проблемы когерентной и нелинейной оптики. – СПб: СПбГУ ИТМО, 2000. – С. 88–109.
- 5. Козлов С.А., Самарцев В.В. Оптика фемтосекундных лазеров. СПб: СПбГУ ИТМО, 2007. 218 с.
- Изъюров С.А., Козлов С.А. Динамика пространственного спектра световой волны при ее самофокусировке в нелинейной среде // Письма в ЖЭТФ. – 2000. – Т. 71. – В. 11. – С. 666–670.
- Козлов С.А., Петрошенко П.А. Самоделение импульсов из нескольких колебаний светового поля в нелинейной среде с дисперсией // Письма в ЖЭТФ. – 2002. – Т. 76. – №4. – С. 241–245.
- 8. Васильев В.Н., Козлов С.А., Петрошенко П.А., Розанов Н.Н. Самоуширение пространственно-временных спектров импульсов из нескольких колебаний светового поля в диэлектрических средах // Оптика и спектроскопия. – 2004. – Т.96. – №2. – С. 217–221.
- 9. Эльсгольц Л.Э. Дифференциальные уравнения и вариационное исчисление. М.: Эдиториал УРСС, 2000. 424с.

Сысова Екатерина Викторовна

 Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, аспирант, y-tak@yandex.ru

УДК 681.78 ИЗМЕРИТЕЛЬНОЕ УСТРОЙСТВО КОНТРОЛЯ ДЕФОРМАЦИИ И ТЕМПЕРАТУРЫ НА ОСНОВЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ВОЛОКОННО-ОПТИЧЕСКИХ ДАТЧИКОВ В.Е. Карасик, В.А. Лазарев, Н.А. Неверова

Рассмотрена возможность создания измерительного устройства на основе наноразмерных волоконнооптических датчиков Брэгга с применением усовершенствованного принципа калибровки на основе кюветы с ацетиленом. Сообщается о результатах работ по исследованию и разработке макета измерительного устройства.

Ключевые слова: спектральная модуляция суперлюминесцентного диода (СЛД), волоконно-оптические датчики, измерительное устройство, решетки Брэгга.

Введение

Основной задачей средств измерений является контроль параметров, определяющих физическое состояние объекта. Одной из наиболее востребованных задач является исследование полей деформации, или механических напряжений, так как своевременное обнаружение критических деформаций во многом позволит предотвратить возникновение аварийных ситуаций или катастроф. Поля деформации особенно важно измерять на так называемых инфраструктурных объектах – объектах, от которых зависит жизнедеятельность значительного количества людей, а также функционирование различных областей промышленности.

Наблюдение за состоянием таких больших объектов, особенно с применением методов инструментального контроля, представляет собой непростую задачу, так как контроль должен быть непрерывным и максимально достоверным.

Создание информационно-измерительных систем (ИИС) для этих задач до недавнего времени было чрезмерно дорогостоящим решением, в том числе и в смысле затрат на обслуживание и эксплуатацию таких систем. Дело в том, что традиционные измерительные преобразователи (датчики), применяемые в таких ИИС, как правило, требуют электропитания и собственной линии передачи сигнала измерительной информации, а также линии для подачи управляющих сигналов. Кроме того, условия эксплуатации датчиков достаточно жестко ограничены по параметрам окружающей среды, воздействию агрессивных сред, высоковольтного напряжения и электромагнитных помех.

Появление волоконно-оптических измерительных преобразователей коренным образом изменило эту ситуацию и сделало возможным создание устройств для мониторинга объектов инфраструктуры. Необходимо подчеркнуть, что в настоящее время такие датчики конструктивно все чаще представляют собой либо просто фрагмент оптического световода, либо тот же фрагмент, но подвергнутый определенной модификации. В обоих случаях мы имеем дело с полностью пассивными волоконно-оптическими датчиками, чувствительные элементы которых не требуют электрического питания, а степень воздействия условий внешней среды на волоконно-оптические датчики значительно ниже, чем на датчики, использующие электрическое преобразование измерительной информации.

В последние годы получили большое распространение средства измерений, в качестве чувствительных элементов которых используются так называемые решетки Брэгга – наноразмерные волоконно-оптические периодические структуры с периодом около 500 нм, сформированные непосредственно в сердцевине оптического световода. Они представляют собой небольшую зону световода с периодической модуляцией показателя преломления вдоль оси волокна.

Повышенное внимание к таким средствам измерений связано с их высокой помехозащищенностью и устойчивостью к воздействию неинформативных влияющих факторов. Дело в том, что принцип действия таких датчиков состоит в преобразовании измеряемой физической величины в изменения спектральных или фазовых характеристик тестового оптического излучения, распространяющегося по световоду. Вследствие этого какие-либо изменения интенсивности такого излучения не оказывают влияния на работу датчиков на основе брэгговских решеток. Учитывая сказанное, средства измерений с волоконно-оптическими датчиками на брэгговских решетках все чаще стали применяться в таких условиях, когда доступ к чувствительным элементам в течение всего срока их службы (а это может быть 10–15 лет и более) либо вообще невозможен, либо нецелесообразен или нежелателен. Среди таких применений можно упомянуть, в частности, измерения давления и температуры в нефтегазовых скважинах в процессе извлечения углеводородного сырья; измерения температуры и механических вибраций на больших пролетах высоковольтных линий электропередачи; измерения температуры обмоток силовых высоковольтных трансформаторов; измерения механических напряжений в объеме строительных конструкций и т.д.

Однако измерительные устройства, содержащие датчики Брэгга, уступают по быстродействию (частоте опроса) устройствам с тензодатчиками. Авторы поставили своей целью построение измерительной системы с высоким быстродействием.

Принцип действия устройства

Предлагается схема построения оптико-электронной информационно-измерительной системы (ИИС) на основе волоконно-оптических брэгговских решеток, предназначенной для мониторинга деформации и температуры элементов конструкций инфраструктурных объектов. Прототипом измерительной системы послужил патент [1], найденный в ходе патентного исследования. Отличительной особенностью предлагаемой системы является новый способ калибровки, основанный на спектральной модуляции суперлюминесцентного диода (СЛД), являющегося в схеме широкополосным источником излучения, и двух наиболее контрастных линий поглощения ацетилена, который заполняет кювету, включенную в схему в качестве калибратора. В результате можно повысить частоту опроса датчиков, а также разместить в системе большее количество датчиков.



Рис. 1. Структурная схема измерительного устройства на основе волоконно-оптических датчиков Брэгга

Структурная схема информационно-измерительной системы представлена на рис. 1. Система работает следующим образом. Источником излучения является суперлюминесцентный диод (СЛД) специальной конструкции. Грани кристалла СЛД, которые, по сути, являются резонатором Фабри-Перо, имеют определенный коэффициент отражения, от величины которого зависит глубина модуляции спектра излучения диода. Глубина модуляции описывается выражением [2]

$$m = 2 \cdot G \cdot \sqrt{R_1 \cdot R_2} , \qquad (1)$$

где $G = \exp((g-\alpha)\cdot L)$ – суммарный коэффициент усиления, R_1 , R_2 – коэффициенты отражения граней СЛД, α – коэффициент затухания в ОВ. Для мощности СЛД 10 мВт коэффициент усиления G составляет около 1000. Тогда для коэффициента отражения первой грани $R_1 = 0,001$ и коэффициента отражения второй грани получим: $R_2 = 0,001$, глубина модуляции m=0,2.

Такую модуляцию спектра СЛД можно использовать в качестве реперных точек для калибровки по шкале длин волн. Благодаря такому подходу можно увеличить рабочий спектральный диапазон, так как ширина спектра СЛД по полувысоте порядка 50 нм (рис. 2).



Рис. 2. Спектр суперлюминесцентного диода

Излучение от СЛД проходит через перестраиваемый фильтр и попадает на оптический разветвитель 25%/75%. Разветвитель соединен с набором датчиков на основе волоконно-оптических решеток Брэгга, фотоприемным устройством 1 и вторым разветвителем. На фотоприемном устройстве (ФПУ) 1 регистрируется сигнал, отраженный от датчиков Брэгга (рис. 3).



Ко второму разветвителю подсоединена ветвь с калибратором по шкале длин волн на основе кюветы с ацетиленом, а также ветвь с ФПУ 3, который регистрирует сигнал, прошедший от суперлюминесцентного диода (рис. 4). Для калибровки применяют кюветы, заполненные ацетиленом, цианидом водорода, парами йода и др. Преимущество ацетилена – в том, что его линии поглощения более контрастные (глубокие).



Рис. 5. Сигнал на выходе кюветы с ацетиленом

ФПУ 2 считывает сигнал на выходе кюветы с ацетиленом (рис. 5). Можно получить спектр поглощения ацетилена путем деления сигнала с ФПУ 2 (рис. 5) на сигнал с ФПУ 3 (рис. 4). Здесь вводится коэффициент запаса [3]

 $\gamma = m_2/m_1$, (2) который показывает, насколько контрастнее должен быть пик поглощения ацетилена, чтобы его можно было выделить на фоне спектральной модуляции СЛД и шумов (см. рис. 6). Примем значение $\gamma = 2$. Устраняя спектральную модуляцию путем деления сигналов, мы увеличиваем контраст, следовательно, увеличивается пороговое значение допустимого уровня шума, которое пропорционально частоте опроса датчиков Брэгга в системе (см. [4] и формулу (1)). Тем самым увеличивается быстродействие системы.



Рис. 6. Пояснение к понятию коэффициента запаса

Используя два наиболее контрастных пика ацетилена (рис. 7), можно откалибровать спектральную модуляцию СЛД по шкале длин волн. Калибровка заключается в определении периода спектральной модуляции и определении с его помощью значений длин волн всех максимумов спектральной модуляции (рис. 8, 9). С помощью полученных значений далее калибруется сигнал, полученный от датчиков Брэгга (рис. 3). Таким образом, калибровка сигнала от датчиков Брэгга осуществляется не по пикам поглощения ацетилена, а по откалиброванной шкале модуляции спектра СЛД. Как уже отмечалось, за счет более контрастной модуляции достигается повышенное быстродействие, а за счет более широкого спектрального диапазона СЛД можно разместить в системе большее количество датчиков.



Оценим предельную частоту опроса разрабатываемой системы в одной точке перестройки длины волны исходя из выведенного авторами соотношения, предпосылкой для которого является положение о том, что контраст (или глубина) минимума (или линии, пика) поглощения должен быть больше контраста модуляции спектра люминесцентного диода с учетом шумов:

$$k_{ce}P_{ucm}\eta(1-\gamma\cdot m_1)-\gamma\cdot P_{y\partial,\beta\kappa\sigma,u}\sqrt{f_1} > k_{ce}P_{ucm}\eta(1-m_2), \qquad (3)$$

$$f_1 < \left(\frac{\kappa_{c61} \cdot \kappa_{c62} \cdot I_{\kappa} P_{ucm} \cdot \eta \cdot m_2}{\gamma \cdot P_{y\partial, s\kappa \sigma.u}}\right)^2 \cdot \frac{\delta\lambda}{\Delta\lambda_{pa\delta}} , \qquad (4)$$

где $\delta\lambda = 1$ пм – дискретность перестройки длины волны сканирующего интерферометра Фабри-Перо, $\Delta\lambda_{\text{раб}} = 40$ нм – рабочий спектральный диапазон, соотношение $\Delta\lambda_{\text{раб}} / \delta\lambda$ определяет количество точек в одном цикле (под циклом измерений здесь понимается регистрация сигнала фотоприемного устройства на всех точках перестройки сканирующего интерферометра Фабри-Перо), $k_{\text{св}} = 0,5$ – коэффициент отведения мощности в канал, содержащий калибровочную кювету с ацетиленом и фотоприемное устройство 2 (далее – калибровочный канал) по шкале длин волн, $T_{\text{к}}$ – коэффициент пропускания калибровочного канала, $P_{\text{ист}}$ – мощность источника излучения, $P_{\text{уд.экв.ш.}} = 20$ пВт/Гц^{1/2} – удельная мощность, эквивалентная шуму фотоприемного устройства, η – коэффициент пропускания интерферометра Фабри-Перо, $m_2 = 0,5$ – относительная величина амплитуды линий поглощения ацетилена, $m_1 = 0,2$ – относительная амплитуда модуляции спектра мощности излучения суперлюминесцентного диода.

С учетом того, что $k_{cB1}=k_{cB2}=0.75$, можно приближенно считать, что $k_{cB1}\cdot k_{cB2}\approx k_{cB}=0.5$, и, соответственно, частота будет равна $f_2=780$ Гц. При исходных начальных условиях для системы, описанной в [1], $m_2=0,1$, $m_1=0,02$, $\gamma=2$, $\delta\lambda=1$ пм, $\Delta\lambda_{pa\delta}=40$ нм, получим $f_1=36$ Гц. Таким образом, достигается выигрыш по частоте примерно в 20 раз.

Сигналы с фотоприемных устройств (ФПУ) подаются на аналого-цифровой преобразователь, после чего поступают на ЭВМ, где записывается три массива чисел II_j , $I2_j$ и $I3_j$, при этом каждому *j*-му элементу в массивах соответствует значение интенсивности сигнала, измеренное ФПУ 1, ФПУ 2 и ФПУ 3 при соответствующем значении центральной длины волны интерферометра Фабри-Перо. В итоге имеется набор интенсивностей $I1_j$, $I2_j$ и $I3_j$ и набор длин волн λ_j , причем значения длин волн λ_j определены с погрешностью, вызванной нелинейностью пъезопривода. Далее с полученными массивами оперирует ЭВМ. Авторами разработан алгоритм обработки сигналов. После вычислений ЭВМ выдает информацию о длине волны излучения, отраженного от датчика, и пересчитывает полученное значение в изменение температуры или деформации.

Результаты исследования

В ходе исследований авторами была показана теоретическая возможность увеличения частоты опроса датчиков примерно в 20 раз. На основе полученных данных был разработан и промоделирован в системе MatLab алгоритм обработки сигналов.



Рис. 10. Влияние дискретности регистрации на динамический диапазон



Рис. 11. Влияние разрешения интерферометра Фабри-Перо на динамический диапазон



Рис. 12. Влияние шумов ФПУ на динамический диапазон

Разработан макет измерительной системы, проведены исследования влияния дискретности регистрации на динамический диапазон (рис. 10) [5], при которой погрешность измерения не превышает 10 пм. Под дискретностью регистрации здесь понимается дискретность перестройки интерферометра Фабри-Перо по шкале длин волн. Также в ходе эксперимента определялось влияние на динамический диапазон разрешающей способности интерферометра Фабри-Перо (рис. 11), влияние среднеквадратического значения шума фотоприемного устройства (рис. 12). Из рисунков видно, что увеличение дискретности регистрации сигнала, уменьшение разрешения интерферометра и шумов приводит к снижению динамического диапазона.

Заключение

Актуальной на сегодняшний день задачей является контроль параметров объектов инфраструктуры. Перспективным направлением в этой области является применение волоконно-оптических датчиков на основе наноразмерных периодических структур

 – брэгговских решеток. Повышенное внимание к таким датчикам связано с их высокой помехозащищенностью и устойчивостью к воздействию неинформативных влияющих факторов, кроме того, данный тип датчиков не требует электропитания и линии управляющих сигналов.

Но измерительные системы с такими датчиками имеют недостаточное быстродействие. Авторами разработана схема измерительного устройства с усовершенствованным принципом калибровки сигналов. В результате достигнуто увеличение быстродействия устройства, а также увеличение количества датчиков, которые можно разместить в системе, что очень важно для непрерывного контроля протяженных объектов, например трубопроводов, мостов и т.д.

Литература

- 1. Пат. US2003/0218124 США, Int. Cl. G 01 J 1/04. Приемопередающее устройство [Текст] / Gregg A. Johnson ; заявитель и патентообладатель Naval research laboratory associate counsel. заявл. 17.01.03; опубл. 27.11.03– 9 с.: ил.
- Superluminescent Diodes. Short overview of device operation principles and performance parameters [Электронный ресурс] / Vladimir Shidlovski — Электрон. дан. — SUPERLUM , 2004. — Режим доступа: http://www.superlumdiodes.com/pdf/sld overview.pdf, свободный. – Загл. с экрана.
- 3. Васильев С.А. Волоконные решетки показателя преломления и их применение [текст] / О.И. Медведков, И.Г. Королев, А.С. Божков, А.С. Курков, Е.М. Дианов // Квантовая электроника. 2005. № 35. С. 1085–1103.
- 3. Кульчин, Ю.Н. Распределенные волоконно-оптические датчики и измерительные сети [текст] / Ю. Н. Кульчин Владивосток: Дальнаука. 1999.
- Григорьев, В.В. Исследование волоконно-оптического датчика механических напряжений на основе брэгговской решетки [текст] / В.В. Григорьев, А.К. Митюрев, А.Б. Пнев, Н.П. Хатырев // Оптико-электронные измерения. Сборник статей под ред. В.С. Иванова – М.: Университетская книга. – 2005.

Карасик Валерий Ефимович —	 Московский государственный технический уни- верситет им. Н.Э. Баумана, доктор технических наук, профессор, karassik@r12bmstu.ru
Лазарев Владимир Алексеевич —	 Московский государственный технический уни- верситет им. Н.Э. Баумана, студент, sintetaza@mail.ru
Неверова Наталья Александровна	Московский государственный технический уни- верситет им. Н.Э. Баумана, студент, nneverova@mail.ru

УДК 535.214 ТРАНСПОРТИРОВКА И ДЕФОРМАЦИЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ ГРАДИЕНТНЫМИ СИЛАМИ СВЕТОВОГО ДАВЛЕНИЯ А.В. Нелепец, В.А. Тарлыков

В работе на основе лучевого подхода выполнено численное моделирование распределения механических сил, возникающих за счет изменения момента импульса луча при отражении и преломлении его на границе раздела диэлектриков. Предложены две схемы управляемого деформирования ансамблей микрочастиц за счет градиентных сил светового давления.

Ключевые слова: градиентные силы, световое давление, перемещение и деформация микрочастиц

Введение

Одним из значимых достижений лазерной физики является неконтактная манипуляция микрочастицами с помощью лазерного излучения. Впервые возможность захвата и перемещения микрочастиц сфокусированным лазерным излучением была продемонстрирована А. Эшкиным и соавторами в 1987 г. [1, 2].

В настоящее время в биологии и медицине широко используется так называемый «лазерный пинцет». Механизм его действия основан на захвате диэлектрической микрочастицы полем остро сфокусированного лазерного излучения [3]. С помощью лазерного пинцета реализованы захват вирусов и бактерий [2], индуцированный синтез клетки [4], микрооперации в иммунологии и молекулярной генетике [5], исследовано движение хромосом [6].

В работах [7, 8] исследована транспортировка и селективная локализация диэлектрических частиц, в частности, биологических клеток, под действием градиентной силы в поле лазерного излучения с периодической модуляцией интенсивности.

Помимо транспортировки и локализации частиц, лазерное излучение применяется также для деформирования микрочастиц и измерения эластичных свойств биообъектов, например, молекул ДНК [9], эритроцитов [10–12]. Обычно силы светового давления в этих целях применяются для перемещения диэлектрических частиц, прикрепленных к исследуемому объекту [9, 10], однако возможна деформация частиц и непосредственно за счет сил, возникающих на поверхности частицы при облучении ее светом. В [11, 12] исследована деформация эритроцита в поле двух встречно распространяющихся лазерных пучков с гауссовым профилем распределения интенсивности. В этом случае наблюдается продольное удлинение клетки за счет сил рассеяния («scattering forces»), действующих вдоль направления распространения излучения. Преимуществом использования двухлучевой ловушки является отсутствие острой фокусировки лазерного луча и, следовательно, возможность увеличения мощности излучения по сравнению со схемой «лазерного пинцета». Так, экспериментально авторами [12] получено 10% удлинение эритроцита при мощности каждого из лучей, равной 1,4 Вт.

Недостатком двухлучевой ловушки является возможность одновременного деформирования только одной частицы. Кроме того, описанный способ является довольно трудоемким, поскольку требует достаточно точной юстировки для обеспечения устойчивости положения частицы в ловушке.

В настоящей работе исследуется транспортировка и деформация диэлектрических частиц сферической формы за счет градиентных сил оптического поля («gradient forces»), действующих в направлениях, перпендикулярных направлению распростране-

ния света. Для моделирования распределения сил, возникающих на поверхности частицы при ее облучении, использована лучевая модель, основанная на законах геометрической оптики. Установлено, что для деформирования частиц возможно использование градиентных сил. Предложены две простые схемы одновременного воздействия на ансамбли частиц.

Описание модели

Для изучения воздействия градиентных лазерных полей на биологические микрообъекты необходимы адекватная оптическая модель рассматриваемых систем и соответствующее теоретическое описание процессов их пространственной локализации и деформации. С помощью этих моделей открывается возможность аналитического описания процессов деформации и перемещения частиц в жидкости.

Наиболее простыми оптическими моделями таких объектов могут быть однородные диэлектрические частицы сферической формы [13]. Будем считать, что поглощение материала частицы пренебрежимо мало. Такая модель может быть адекватной многим биологическим клеткам, таким, например, как эритроциты, имеющие однородную протоплазму и принимающие сферическую форму при гипоосмотическом набухании.

Теоретический расчет сил, возникающих на поверхности частицы вследствие действия сил светового давления, для однородной сферической частицы может быть осуществлен с помощью различных приближений. В зависимости от соотношения размера частицы и длины волны излучения рассматривают два предельных случая. Когда размер частицы много больше длины волны ($d/\lambda>10$), взаимодействие излучения с частицей может быть описано с помощью модели лучевой оптики, построенной на основе законов геометрической оптики [11]. Когда размер частицы много меньше длины волны излучения ($d<<\lambda$), сила давления, действующая на частицу в поле излучения с градиентом интенсивности, описывается моделью электромагнитных сил [14].

В работе для описания взаимодействия электромагнитного излучения оптического диапазона с биологическими объектами применяется лучевая модель, поскольку для большинства биологических клеток (например, диаметр эритроцита составляет ~7,5 мкм [15]) условие применимости этой модели при использовании излучения видимого диапазона выполняется.

В рамках лучевой модели падающее излучение рассматривается в виде набора отдельных лучей, каждый из которых имеет собственное направление распространения, собственную интенсивность и, следовательно, собственный момент импульса. В оптически однородной среде эти лучи распространяются прямолинейно, и их распространение может быть описано в соответствии с законами геометрической оптики.

При падении луча под углом θ_i на поверхность раздела двух диэлектриков с показателями преломления n_0 и n_1 энергия луча распределяется между преломленным и отраженными лучами.

Угол преломления определяется законом Снелля [16], $n_0 \cdot \sin \theta_i = n_1 \cdot \sin \theta_t$, где n_1 – показатель преломления частицы, n_0 – показатель преломления окружающей среды, θ_t – угол преломления. Энергетические коэффициенты отражения и преломления определяются по формулам Френеля для излучения, поляризованного параллельно (1а) и перпендикулярно (1б) плоскости падения [16]:

$$\rho_1 = \frac{tg^2(\theta_i - \theta_t)}{tg^2(\theta_i + \theta_t)}, \ \tau_1 = \frac{\sin(2\theta_i) \cdot \sin(2\theta_t)}{\sin^2(\theta_i + \theta_t) \cdot \cos^2(\theta_i - \theta_t)},$$
(1a)

$$\rho_2 = \frac{\sin^2(\theta_i - \theta_t)}{\sin^2(\theta_i + \theta_t)}, \ \tau_2 = \frac{\sin(2\theta_i) \cdot \sin(2\theta_t)}{\sin^2(\theta_i + \theta_t)}.$$
(16)

Каждый из лучей имеет определенный момент импульса, модуль которого пропорционален энергии луча *E* и показателю преломления среды, в которой он распространяется:

$$\vec{p} = \frac{E \cdot n}{c}, \tag{2}$$

где *с* – скорость распространения света в вакууме. Изменение момента импульса, возникающее на поверхности раздела двух сред, равно

$$\overrightarrow{\Delta p} = \overrightarrow{p_i} - \overrightarrow{p_r} - \overrightarrow{p_t}, \qquad (3)$$

где $\vec{p_i}$ – момент падающего луча, $\vec{p_r}$ – момент отраженного луча, $\vec{p_t}$ – момент преломленного луча. Разность моментов компенсируется механической силой, приложенной в точке падения. Направление вектора этой силы определяется направлением вектора разности моментов, а модуль определяется из соотношения

$$\left|\vec{F}\right| = \frac{\Delta p}{\Delta t} = \frac{\Delta E \cdot n}{\Delta t \cdot c} = \frac{P \cdot n}{c}.$$
(4)



Рис. 1. Возникновение механических сил при прохождении луча через сферу (а), определение относительной интенсивности луча (б)

Пройдя сферу, луч вновь попадает на границу раздела двух сред, от которой часть излучения отражается, а другая часть, преломившись, выходит из сферы, если угол падения луча на нижнюю часть сферы не превосходит критического угла, при котором реализуется эффект полного внутреннего отражения. В точке выхода луча также возникает механическая сила, компенсирующая изменение импульса луча вследствие его преломления и отражения (рис. 1, а).

При рассмотрении сил светового давления, действующих на частицу, обычно выделяют две компоненты вектора: компоненту, действующую вдоль направления распространения излучения – силу рассеяния $\vec{F_s}$, и компоненту, действующую в направлении, перпендикулярном направлению распространения излучения – градиентную силу $\vec{F_g}$.

Моделирование распределения сил

С помощью описанного способа может быть рассчитано распределение сил, действующих на поверхность частицы при облучении ее световым излучением с различными профилями интенсивности. Для этого каждому падающему лучу может быть придано некоторое значение интенсивности, определяемое координатой луча (рис. 1, б).

На рис. 2 приведены результаты моделирования распределения сил, действующих на диэлектрическую частицу, облученную световым пучком с плоским волновым фронтом и гауссовым распределением интенсивности. Моделирование выполнено с помощью специально разработанного программного обеспечения, позволяющего проводить трассировку лучей и расчет механических сил, возникающих за счет изменения момента импульса луча при отражении и преломлении на границе раздела диэлектриков.



Рис. 2. Распределения сил, возникающих при облучении частицы лазерным излучением: (a) – $n_0 < n_1$; (b) – $n_0 > n_1$; (b) – $n_0 < n_1$, частица смещена с оси пучка на 0,25*r*

Расчет показывает, что при преломлении и отражении лучей на границе раздела диэлектриков возникают силы, направленные в сторону среды с меньшим показателем преломления. В случае, когда показатель преломления материала частицы больше показателя преломления окружающей среды, частица растягивается (рис. 2, а). Если же показатель преломления окружающей среды превышает значение показателя преломления частицы, то частица испытывает сжатие (рис. 2, б).

Силы рассеяния, действующие на нижнюю часть шара, превосходят по абсолютной величине силы, действующие на верхнюю часть. Для осевого луча различие составляет величину порядка 10%. Этим различием обусловлено движение частицы вдоль направления распространения света. Направление движения (к источнику света или от него) определяется соотношением показателей преломления объекта и окружающей среды. Следует заметить, что величины сил, приложенных к поверхности частицы и деформирующих частицу, существенно превышают величины сил, перемещающих частицу в продольном направлении.

В случае, когда сферическая частица находится на оси пучка, профиль распределения сил имеет вращательную симметрию. Силы, действующие в поперечном направлении пучка, скомпенсированы. При смещении частицы с оптической оси градиентные силы, действующие на правую и левую часть частицы, оказываются нескомпенсированными. При $n_0 < n_1$ их результирующая стремится вернуть частицу на ось пучка (рис. 2, в). Таким образом, частица фиксируется в максимуме интенсивности пучка за счет градиентных сил и перемещается в направлении распространения света. При $n_0 < n_1$ частица выталкивается из области с высокой интенсивностью излучения в область с меньшей интенсивностью.

Результаты моделирования показывают, что все силы, возникающие на поверхности шара, направлены по нормали к поверхности, что согласуется с результатами теоретического рассмотрения. Следовательно, градиентная составляющая силы увеличивается с ростом угла падения (т.е. вдали от оси сферической частицы).

Деформирование частиц в полях с периодической модуляцией интенсивности

Поля с периодической пространственной модуляцией интенсивности могут быть использованы для одновременного воздействия на ансамбли частиц. Простейший способ создания таких полей – двулучевая интерференция, результатом которой является гармоническая модуляция интенсивности интерференционного поля.

Пусть частица находится в начале координат и в минимуме интенсивности. В этом случае силы, действующие на правую и левую половины шара, оказываются скомпенсированными, следовательно, частица находится в равновесии и не перемещается в поперечном направлении.



Рис. 3. Профиль интенсивности интерференционного поля (а); распределение сил, приложенных к поверхности шара: (б) – $n_0 < n_1$, (в) – $n_0 > n_1$

В зависимости от соотношения показателей преломления материала частицы и окружающей среды усилия, приложенные к поверхности частицы, могут растягивать или сжимать ее (рис. 3). Отметим, что в обоих случаях максимальная интенсивность поля приходится на периферические части объекта, и, следовательно, падение света вызывает появление преимущественно градиентной составляющей сил светового давления. На центр частицы (приосевую область) приходится минимум интенсивности поля, следовательно, действие сил рассеяния оказывается минимизированным.

Однако в случае схемы растяжения частицы (рис. 3, б), реализуемой при условии $n_0 < n_1$, за счет фокусирующих свойств диэлектрического шара лучи, проходящие сквозь частицу, достигают нижней границы ближе к оптической оси, поэтому силы рассеяния, действующие на нижнюю границу, оказываются сопоставимыми по величине с градиентными силами. В случае схемы сжатия, реализуемой при $n_0 > n_1$, свет частицей не фокусируется, поэтому силы рассеяния, действующие на верхнюю и нижнюю части шара, оказываются равными по величине и компенсируют друг друга. Кроме того, поскольку частицы выталкиваются из областей с высокой интенсивностью излучения, уменьшает-

ся доза излучения, которой подвергается объект, что важно для исследования биологических клеток.

Существенное преимущество имеет схема сжатия частицы с точки зрения устойчивости положения частицы в минимуме интенсивности поля. Поскольку при $n_0 > n_1$ частица выталкивается из областей с высокой интенсивностью в области с меньшей интенсивностью, при малых отклонениях частицы из положения равновесия возникают нескомпенсированные силы, действующие вдоль градиента интенсивности поля и стремящиеся вернуть частицу в положение равновесия. Следовательно, положение частицы в минимуме интенсивности поля при $n_0 > n_1$ можно охарактеризовать как положение устойчивого равновесия.

В случае схемы растяжения при малых смещениях частицы из положения равновесия возникают нескомпенсированные силы, стремящиеся втянуть частицу в один из рядом расположенных максимумов интенсивности, поэтому положение частицы в минимуме интенсивности поля при $n_0 < n_1$ является положением неустойчивого равновесия.

Таким образом, схема сжатия частицы является более перспективной для целей управляемого деформирования ансамблей частиц. Эта схема является достаточно простой и легко реализуемой. Помимо создания интерференционных полей, периодическая модуляция интенсивности оптического поля с нужным профилем интенсивности может быть получена как при дифракции излучения на различных дифракционных оптических элементах, так и при помощи эффекта Тальбота. Для управления величинами сил, действующих на частицы, может выбираться как профиль интенсивности поля, так и мощность излучения.

Заключение

В работе на основе лучевого подхода выполнено численное моделирование распределения механических сил, возникающих за счет изменения момента импульса луча при отражении и преломлении его на границе раздела диэлектриков.

Распределение сил существенно зависит от профиля интенсивности излучения и соотношения показателей преломления материала частицы и окружающей среды. В случае, когда показатель преломления материала частицы превышает показатель преломления окружающей среды, механические силы, приложенные к поверхности частицы, стремятся растянуть ее и втянуть в области максимальной интенсивности оптического поля. В случае, когда показатель преломления окружающей среды превышает показатель преломления окружающей среды превышает показатель преломления окружающей среды превышает показатель преломления частицы, силы стремятся сжать частицу и вытолкнуть ее из областей с высокой интенсивностью поля.

Предложены два способа управляемого деформирования ансамблей частиц. Показано, что с точки зрения устойчивости положения частицы, а также минимума сил рассеяния и минимума экспозиции более перспективным является способ сжатия частиц, реализуемый при $n_0 > n_1$.

Полученные результаты могут служить созданию методов оценки механических свойств деформируемых микрообъектов, в том числе биологических клеток, что важно для диагностирования их функционального состояния и различных патологий.

Литература

- 1. Эшкин А. Давление лазерного излучения // Успехи физических наук. 1973. Т. 110. – № 1. – С. 101–116.
- 2. Ashkin A. and Dziedzic J.M. Optical Trapping and Manipulation of Viruses and Bacteria // Science. – 1987. – V. 235. – № 4795. – P. 1517–1520.

- 3. Rohrbach A. and Stelzer E. Optical Trapping of Dielectric Particles in Arbitrary Fields // Journal of the Optical Society of America A. 2001. № 18. P. 839–853.
- Steubing R.W., Cheng S., Wright W.H., Numajiri Y., Berns M.W. Laser induced cell fusion in combination with optical tweezers: The laser cell fusion trap // Cytometry. 1991. – V.12. – № 6. – P. 505–510.
- Seeger S., Monajembashi S., Hutter K.J., Futterman K.J., Wolfrum J., Greulich K.O. Making light work with optical tweezers // Cytometry. – 1991. – V.12. – № 6. – P. 497-504.
- Berns M.W., Wright W.H., Tromberg B.J., Profeta G.A., Andrews J.J., Walter R.J. Use of a laser-induced optical force trap to study chromosome movement on the mitotic spindle // Proc Natl Acad Sci U S A. – 1989. – V. 86. – № 12. – P. 4539–4543.
- 7. Афанасьев А.А., Рубинов А.Н., Севбитов С.Н. Пространственно-временная динамика концентрационного отклика сферических частиц в поле интерферирующих лазерных волн // Оптика и спектроскопия. – 2004. – Т. 96. – № 6. – С. 990–995.
- Rubinov A.N., Katarkevich V.M., Afanas'ev A.A., Efendiev T.Sh. Interaction of interference laser field with on ensemble of paticles in liquid // Optics Communications. 2003. – V. 224. – P. 97–106.
- Chu S. Laser Manipulation of Atom and Particles // Science. 1991. V. 253. № 5022. – P. 861–865.
- 10. Chee C.Y., Lee H.P., Lu C. Using 3 D fluid-structure interaction model to analyse the biomechanical properties of erythrocyte // Physics Letters A. 2007. Режим доступа: www.elsevier.com/doi:10.10/j.physleta.2007.09.067
- 11. Guck J., Ananthakrishnan R., Moon T.J., Cunningham C.C. Optical Deformability of Soft Biological Dielectrics // Physical review letters. 2000. V. 84. № 23. P. 5451–5454.
- 12. Guck J., Ananthakrishnan R., Cunningham C.C. Stretching biological cells with light // Journal of Physics. 2002. № 14. P. 4843–4856.
- Афанасьев А.А., Рубинов А.Н., Курочкин Ю.А., Михневич С.Ю., Ермолаев И.Е. Локализация частиц сферической формы под действием градиентной силы в интерференционном поле лазерного излучения // Квантовая электроника. – 2003. – Т. 33. – № 3. – С. 250–254.
- 14. Yi-Ren C., Long H., Sien C. Optical trapping of a spherically symmetric rayleigh sphere: a model for optical tweezers upon cells // Opt. Comm. 2005. № 246. P. 97–105.
- 15. Бессмельцев С.С., Лендяев А.В., Скворцова Ю.А., Тарлыков В.А. Лазерная дифрактометрия оптических и механических свойств эритроцитов // Оптический журнал. – 2000. – Т. 67. – № 4. – С. 47–52.
- 16. Борн М., Вольф Э. Основы оптики. 2-е изд., исправл. М.: Наука, 1972. 720 с.

Нелепец Андрей Викторович	 Санкт-Петербургский государственный универ- ситет информационных технологий, механики и оптики, аспирант, andreyn@mail.ru
Тарлыков Владимир Алексеевич	 Санкт-Петербургский государственный универ- ситет информационных технологий, механики и оптики, доктор технических наук, профессор,

tarlykov@mail.ru

УДК 536.763 О ПОСТРОЕНИИ МОДЕЛИ СПИНОДАЛЬНОГО РАСПАДА ФАЗ ПРИ ГИПЕРБОЛИЧЕСКОЙ ДИФФУЗИИ А.А. Бормотаева, И.Ю. Попов

На основе уравнения гиперболического типа построено математическое описание процесса спинодального распада фаз в условиях высокоскоростной диффузии. При относительно небольших скоростях массопереноса компонентов модель согласуется с теорией Кана-Хильярда. Проведено численное исследование, отражающее изменение границ областей вследствие образования новых фаз. Ключевые слова: спинодальный распад, гиперболическая диффузия

Введение

Рассматривается модель спинодального распада фаз в условиях гиперболической диффузии, когда скорость распада фаз превосходит скорость фазовой трансформации. В результате этого процесса могут образовываться материалы с телесными областями фаз малых размеров, что представляет интерес для синтеза высокотемпературных сверхпроводников, дисперсионно-упрочненных материалов и др. Используемая модель основана на уравнении гиперболического типа [1], которое при относительно небольших скоростях массопереноса компонентов согласуется с классической моделью Кана-Хильярда [2, 3]. Численный анализ проведен конечно-разностным методом с учетом изменения границ области вследствие быстрого образования новых фаз, а также влияния, оказываемого ими на диффузионный процесс в окрестности границ.

Спинодальный распад

К спинодальному распаду фаз относят появление концентрационных неоднородностей с выраженным пространственным масштабом [4]. Появление таких неоднородностей весьма разнообразно, однако соответствует неким основополагающим принципам, что привело к созданию теории спинодального распада [5]. Классиками направления стали Кан и Хильярд, предложившие математическое описание кинетики роста сравнительно небольших флуктуаций от среднего состава на ранних этапах расслоения. Теория Кана-Хильярда не объясняет зарождение новой фазы, но эффективно применяется к рассмотрению эволюции заранее созданных концентрационных неоднородностей (зародышей). Наилучшее соответствие экспериментальным данным теория показывает в системах низкой подвижности, таких как стекла, твердые растворы, сплавы металлов. Их общей характеристикой является относительно небольшая скорость массопереноса компонентов. С учетом времени диффузионной релаксации, которое может быть сопоставимо со временем структурной релаксации процесса фазообразования, авторы [1] предложили использовать гиперболическое уравнение, по существу, отличающееся от уравнения Кана-Хильярда наличием «волновой» составляющей в описании процесса переноса. Развивая идею, распространим подход [1] на случай, когда область протекания спинодального распада динамически меняется (сужается) благодаря исключению частей, соответствующих вновь образованным фазам.

Построение модели

Следуя [1], примем для описания диффузионного процесса систему уравнений

$$T_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial t^2} + \frac{\partial C_i}{\partial t} = -K_i \Delta^2 C_i + D_i \Delta C_i,$$

где T_i – время диффузионной релаксации *i*-го компонента, C_i – концентрация *i*-го компонента в распадающейся фазе, t – время, K_i – некоторый положительный коэффициент, D_i – коэффициент диффузии *i*-го компонента, Δ – оператор Лапласа. В случае двухкомпонентной фазы система состоит из одного уравнения для переменной $C \equiv C_1$, поскольку концентрация второго компонента $C_2 = 1 - C_1$. Для простоты ограничимся рассмотрением спинодального распада двухкомпонентной фазы, считая концентрацию C функцией от *x*, *y*, *t*. Изначально положим C(x,y,t) постоянной, что соответствует условию химической однородности фазы, и зададим распределение $\partial C/\partial t|_{t=0}$. Значения производной в начальный момент времени характеризуют концентрационные неоднородности – зародышеобразующие центры новых фаз. Диффузионный процесс и сопутствующие фазовые переходы подчиним условиям 1–8.

1. Распределение $\partial C/\partial t|_{t=0}$ предполагает сохранение количества вещества компонент так, чтобы рост концентрации $C = C_1$ в точности компенсировался ростом $C_2 = 1 - C_1$.

2. Размеры зародышеобразующих центров и их влияние на состав окрестного вещества незначительны по сравнению с расстояниями между этими центрами.

3. При увеличении концентрации одного из компонент сверх определенного предела, обозначим его C_{sn} , происходит образование новой фазы.

4. В области, занимаемой вновь образованной фазой, концентрация считается постоянной, и величина ее определяется исходя из сохранения количества вещества.

5. Первичное возникновение новой фазы влечет за собой фазовую трансформацию другого компонента в смежных областях, что, в свою очередь, приводит к новой «волне» концентрации и трансформации первого компонента, и т.д.

6. Лавинообразный процесс фазовой трансформации в смежных областях прекращается, если концентрация компонента не может превысить некоторое значение $C_{\kappa p2}$ ($C_{\kappa p2} < C_{\kappa p1}$) – эффект разбегающихся из центра волн, когда каждая последующая волна по высоте не превосходит предыдущую.

7. Время протекания фазовой трансформации в исходном центре, а также время инициированных трансформаций в смежных областях считается пренебрежимо малым в сопоставлении со временем основного диффузионного процесса.

8. На границах областей, соответствующих разным фазам, функция C(x,y,t) имеет разрыв первого рода и условно полагается равной постоянной C(x,y,0). Производная $\partial C/\partial n$ по нормали к границе области также условно считается равной $+\infty$, либо $-\infty$.

Наибольшую сложность представляет описание условий, при которых происходит фазовая трансформация. Мы допускаем, что первоначально достаточно превышения концентрацией некоторого порога $C_{\kappa p1}$, а последующие инициированные трансформации имеют место, если только концентрация больше $C_{\kappa p2}$. В действительности для перехода может требоваться критическое превышение количества вещества компонента, чему в модели следует сопоставить условие на концентрацию уже не в точке, а в области. Принципиальным остается факт, что исходное уравнение описывает только сам диффузионный процесс, а для учета фазовых преобразований требуются дополнительные построения, в частности, «отражение» волны концентрации при фазовом переходе. Придерживаясь требований 1–8, рассмотрим проблему с точки зрения численного эксперимента.

Численное исследование

В моделировании спинодального распада выделим два этапа: развитие концентрационных неоднородностей и последовательность фазовых трансформаций. Первый этап подчинен основному уравнению, приближенное решение которого получим конечно-разностным методом на сетке с шагом h по x и y, и шагом τ по t, вводя схему:

$$\frac{T}{\tau^{2}} (C_{ijk+1} - 2C_{ijk} + C_{ijk-1}) + \frac{1}{2\tau} (C_{ijk+1} - C_{ijk-1}) = -\frac{K}{h^{4}} (\sigma_{2} \Lambda_{2}(C, i, j, k-1, \sigma_{1}) + (1 - \sigma_{2}) \Lambda_{2}(C, i, j, k, \sigma_{1})) + \frac{D}{h^{2}} (\sigma_{2} \Lambda_{1}(C, i, j, k-1, \sigma_{1}) + (1 - \sigma_{2}) \Lambda_{1}(C, i, j, k, \sigma_{1})),$$

где

$$\begin{split} \Lambda_1(C,i,j,k,\sigma_1) &= -\frac{1}{12} \Big(C_{i-2jk} + C_{i+2jk} + C_{ij+2k} + C_{ij-2k} \Big) + \frac{4}{3} \Big(C_{i-1jk} + C_{i+1jk} + C_{ij+1k} + C_{ij-1k} \Big) - \\ &- 5 \Big(0,5\sigma_1(C_{ijk+1} + C_{ijk-1}) + (1 - \sigma_1) C_{ijk} \Big) , \\ \Lambda_2(C,i,j,k,\sigma_1) &= C_{i+2jk} + C_{i-2jk} + C_{ij+2k} + C_{ij-2k} - 8 \Big(C_{i+1jk} + C_{i-1jk} + C_{ij+1k} + C_{ij-1k} \Big) + \\ &+ 20 \Big(0,5\sigma_1(C_{ijk+1} + C_{ijk-1}) + (1 - \sigma_1) C_{ijk} \Big) + 2 \Big(C_{i+1j+1k} + C_{i-1j+1k} + C_{i-1j-1k} + C_{i-1j-1k} \Big) , \end{split}$$

 C_{ijk} – значение функции C(x,y,t) в (i, j) – узле сетки по x, y (обозначим ее Ω) и при $t = k\tau$.

Эта явная трехслойная схема с весами σ_1 и σ_2 определена на тринадцатиточечном шаблоне и является двумерным аналогом схемы Дюфорта–Франкела [6, с. 276–294]. В зависимости от выбора σ_1 и σ_2 , она условно устойчива при $\tau = O(h^2)$ и имеет второй порядок аппроксимации по τ и h: $O(h^2 + \tau^2)$, либо имеет абсолютную устойчивость (при любых h и τ) и условную аппроксимацию при $\tau = O(h^2)$. На первом слое по времени (t = 0) полагаем концентрацию постоянной C_0 и, с учетом требований 1–2 при построении модели, аппроксимируя $\partial C/\partial t |_{t=0}$, задаем концентрацию на втором слое $(t = \tau)$. Отдельно взятая концентрационная неоднородность с центром в точке (x_0, y_0) может, например, быть задана значениями функции $f(\rho) = C_0 + h(r - \rho^{\alpha})/(R + \rho^{\beta})$ в узлах сетки, где $\rho = \sqrt{(x - x_0)^2 + (y - y_0)^2}$, а параметры h, r, R, α, β определяют характеристики начального «всплеска». На рис. 1 показано сечение второго слоя плоскостью $y = y_0$ (по горизонтали изменяется x, локальный максимум при $x = x_0$).



Рис. 1. Сечение второго слоя плоскостью у=у0

Значения концентрации на каждом из последующих временных слоев вычисляются по двум предшествующим, согласно приведенной разностной схеме. Локальный характер неоднородностей позволяет считать концентрацию постоянной в окрестности границы исходной области. Также, имея в виду требование 2, пренебрегаем влиянием неоднородностей друг на друга.

Последовательность фазовых трансформаций – второй этап – начинается с момента превышения концентрацией значения $C_{\kappa p1}$. Растущая неоднородность достигает критических размеров, происходит первичный распад фаз, чему в модели соответствует выделение двух областей на сетке Ω . Первая область, обозначим ее D_1 , определяется

как связное подмножество узлов сетки Ω , на которых $C \ge C_0$, содержащее узел, где превышен порог С_{кл}. При выбранных начальных условиях область D₁, приближенно, – круг с центром в точке (x_0, y_0) . Смежная с ней область D_2 , приближенно, – кольцо, охватывающее D_1 , соответствует избытку концентрации $C_2 = 1 - C_1$ ($C = C_1$). В пределах D₁ рассчитываем количество вещества первого компонента и полагаем концентрацию постоянной, исходя из закона сохранения. Внешнюю, несмежную с D_1 границу D_2 находим, также опираясь на закон сохранения, полагая в D_2 концентрацию постоянной, а избытки количества вещества компонент компенсированными между D_1 и D_2 . Неоднозначность такого выбора позволяет ввести в модель дополнительные управляющие критерии в соответствии с параметрами материалов. Мы же на данном этапе предполагаем, что «выравнивание» концентрации при фазовом переходе должно происходить при условии минимизации перераспределения вещества компонент. Вторичный (индуцированный) распад начинается с внешних границ D_2 посредством «отражения» волны концентрации. Численно, в рамках трехслойной разностной схемы, отражению соответствует обмен предыдущего и последующего слоев по t. Изменение концентрации продолжается согласно исходному уравнению вне области D₂, но в «противоположном» направлении. Границу с областью D_2 считаем условной (требование 8), а сам процесс отражения и формирования третьей и последующих областей распавшихся фаз мгновенным в окрестности выделенной особенности по отношению к диффузионному процессу в целом.

На рис. 2 изображено сечение уже закончившегося распада. Центральный горизонтальный отрезок – сечение области D_1 , два соединенных с ним пунктирной линией нижних отрезка – сечение D_2 , затем D_3 и т.д. Разбегание волн концентрации прекратится, когда на очередном шаге высота волны не превысит уровня $C_{\kappa n2}$.



Рис. 2. Сечение C(x,y,t) после завершения распада

Заключение

Результаты моделирования спинодального распада показывают процесс формирования той или иной фазовой структуры в зависимости от изначально заданных концентрационных неоднородностей. Уравнение гиперболического типа чувствительно к малым неоднородностям на фоне равновесия, что соответствует реальным особенностям, таким как дефекты упаковки в кристаллах, ассоциаты в расплавах и пр. Целенаправленное формирование определенного структурного состояния посредством включения телесных фаз малых размеров – эффективный способ получения материалов с требуемыми свойствами.

Литература

1. Антонов Н.М., Гусаров В.В., Попов И.Ю. Модель спинодального распада фаз в условиях гиперболической диффузии // Физика твердого тела. – 1999. – Т. 41. – № 5. – С. 907–909.

- 2. J.W. Cahn, J.E. Hilliard // J. Chem. Phys. 1958. Vol. 28. P. 258.
- 3. J.W. Cahn, J.E. Hilliard // J. Chem. Phys. 1959. Vol. 29. P. 131.
- Горностырев Ю.Н. Образование структур при диффузионно-контролируемых превращениях // В сб. Фазовые и структурные превращения в стали. – Магнитогорск, 2001. – Вып. 3. – С. 22–47.
- 5. Скрипов В.П., Скрипов А.В. Спинодальный распад (Фазовый переход с участием неустойчивых состояний) // УФН. 1979. Т. 128. Вып. 2. С. 193–231.
- 6. Самарский А.А. Теория разностных схем: Уч. пособие. М.: Наука, 1983. 616 с.

Бормотаева Анна Алексеевна

 Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, аспирант, luna11555@mail.ru

Попов Игорь Юрьевич

 Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, доктор физ.-мат. наук, профессор, ророу@mail.ifmo.ru

УДК 666.11.01 О ВЛИЯНИИ ИОНОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА СТРУКТУРУ ФТОРОФОСФАТНЫХ СТЕКОЛ СОСТАВА Ba(PO₃)₂ – MgCaSrBaAl₂F₁₄ А.Н. Власова, Т.В. Бочарова, Н.О. Тагильцева

Фторофосфатные стекла являются одними из представителей класса фторидных стекол и сочетают в себе свойства, которые делают возможным их использование в волоконной и лазерной оптике. Таким образом, целью работы являлось изучение влияния ионов активаторов на структуру стекол состава 5Ba(PO₃)₂ – 95MgCaSrBaAl₂F₁₄, соактивированных европием и тербием. Анализ полученных в ходе работы данных показывает, что структура стекла существенно зависит от концентрации вводимого активатора. **Ключевые слова:** активатор, концентрация активатора, наведенное поглощение, парамагнитный центр,

Ключевые слова: активатор, концентрация активатора, наведенное поглощение, парамагнитный цент структура стекла, фторофосфатное стекло

Введение

Фторофосфатные стекла являются одними из представителей класса фторидных стекол и сочетают в себе свойства, которые делают возможным их использование в волоконной и лазерной оптике. К этим свойствам можно отнести широкий диапазон прозрачности (200–600 нм), высокую механическую прочность, химическую устойчивость, а также высокую по сравнению с кислородсодержащими стеклами радиационно-оптическую устойчивость [1].

Необходимо отметить уникальное свойство исследуемой псевдобинарной системы метафосфат бария – усовит (Ba(PO₃)₂ – MgCaSrBaAl₂F₁₄): в активированных стеклах с малыми добавками метафосфата бария наблюдается значительное снижение величины рэлеевского рассеяния по сравнению с неактивированными стеклами.

Целью данной работы являлось изучение влияния ионов активаторов на структуру фторофосфатных стекол состава Ba(PO₃)₂ – MgCaSrBaAl₂F₁₄.

Методы исследования

Все исследованные стекла были синтезированы на кафедре технологии стекла и общей технологии силикатов СПбГТИ (ТУ). Синтез фторофосфатных стекол осущест-

влялся в тиглях из стеклоуглерода марки СУ-2000 под крышкой из того же материала в печи с карборундовыми нагревателями. Для синтеза использовали сырье из химических реактивов квалификации «осч», а также бой монокристаллов. Оптимальной для данных систем являлась температура синтеза 1173–1273 К, длительность 60 мин. Для получения бессвильного однородного стекла и предохранения материала варочного сосуда от окисления синтез проводили в атмосфере осушенного аргона особой чистоты («осч»). Для получения образцов стекол с высокой долей фторидной компоненты с целью предотвращения кристаллизации проводилось охлаждение стекломассы со скоростью 2 град/с непосредственно в тигле при помещении его в специальный блок. Отливку стекломассы проводили в графитовые и стальные формы с последующим отжигом в муфельной печи при температурах ~ 643 К. Полученные стекла имели вид дисков диаметром 30 мм и толщиной 6–7 мм. В связи с летучестью фтора синтез большей части активированных стекол одного и того же состава осуществлялся не менее 2–3 раз.

Исследования методами оптической и ЭПР спектроскопии на образцах стекол параллельных синтезов дали воспроизводимые результаты.

Плотность измеряли методом гидростатического взвешивания. Этот метод применяют преимущественно в том случае, когда по каким-либо причинам нежелательно разрушать образец стекла. Метод основан на законе Архимеда и сводится, в конечном счете, к нахождению объема жидкости, вытесненной образцом стекла при его погружении в эту жидкость.

При измерениях показателя преломления использовали рефрактометр ИРФ-23, который позволяет определить показатель преломления с точностью до $\pm 10^{-4}$. Кроме того, использовались такие традиционные методы исследования, как оптическая и ЭПР спектроскопия. Спектры оптического поглощения были получены на спектрофотометре SPECORD M 40, спектры ЭПР – на модифицированном радиоспектрометре РЭ-1306. Облучение образцов проводилось на источнике γ -квантов ⁶⁰Со до доз 10^6 –2· 10^6 Р.

Результаты и их обсуждение

В соответствии с целью работы изучали зависимости плотности, показателя преломления и рефракции от концентрации введенного европия.

На рис. 1 представлена зависимость плотности стекол состава $5Ba(PO_3)_2 - 95MgCaSrBaAl_2F_{14}$, активированных ионами тербия и европия, от концентрации вводимого европия.



Рис. 1. Зависимость плотности стекол состава $5Ba(PO_3)_2 - 95MgCaSrBaAl_2F_{14}$, соактивированных TbF₃ и EuF₃: концентрация TbF₃ – 0,1 мол. %, концентрация EuF₃ менялась в пределах (0,001 – 1,2) мол. %), от концентрации EuF₃

Из рис.1 видно, что наблюдается немонотонный характер изменения плотности.

Представляется естественным предположение, что при увеличении концентрации EuF_3 должен наблюдаться и рост плотности. В действительности же монотонный рост наблюдается только при концентрации ионов Eu^{3+} , превышающей 0,1 мол. %. В то же время в областях концентраций (0-0,01) мол. % и (0,03–0,1) мол. % EuF₃, плотность стекла снижается. Данный факт свидетельствует о том, что степень увязанности сетки стекла невелика, и только в области от 0,01 до 0,02 мол. % содержания ионов европия происходит уплотнение сетки.

На рис. 2, 3 показаны зависимости показателя преломления и молярной рефракции, рассчитываемой по формуле Лоренц-Лорентца, от концентрации вводимого европия.



Рис. 2. Зависимость показателя преломления стекол состава $5Ba(PO_3)_2 - 95MgCaSrBaAl_2F_{14}$, соактивированных 0.1 мол. % TbF_3 и различными концентрациями EuF_3 , от концентрации EuF_3



Рис. 3. Зависимость показателя преломления стекол состава $5Ba(PO_3)_2 - 95MgCaSrBaAl_2F_{14}$, соактивированных 0.1 мол. % TbF₃ и различными концентрациями EuF₃, от концентрации EuF₃
Известно, что характер изменения рефракции отражает структурные перестройки, происходящие в стекле, в отличие от изменения плотности. Из рис. 2 видно, что наблюдаются особенности в области 0,01 мол. % и 0,1 мол. % EuF₃.

Косвенным методом, позволяющим судить о структурных перестройках, является спектроскопия наведенного оптического и ЭПР поглощения. Известно, что воздействие γ -излучения приводит к созданию в матрице стекла собственных радиационных центров [2]. В фосфатном стекле такими центрами являются дырочные PO₄²⁻ центры и центры PO₃²⁻ дырочной и электронной природы. Создание таких центров приводит к появлению в спектрах наведенного оптического поглощения полос наведенного поглощения с максимумами 18 800 см⁻¹ и 25 000 см⁻¹ для PO₄²⁻ и PO₃²⁻ центров соответственно.

На рис. 4 изображены разностные спектры наведенного оптического поглощения стекол системы 5 Ва(PO₃)₂ · 95 MgCaSrBaAl₂F₁₄, соактивированных Eu³⁺ и Tb³⁺. Спектр представляет собой суперпозицию полос поглощения, обусловленных дырочными центрами PO₄²⁻ (v_{max} = 18 800 см⁻¹), электронными центрами PO₃²⁻ и радиационновосстановленным европием (v_{max} \approx 30 000 см⁻¹). Из рис. 4 видно, что с увеличением концентрации европия падает интенсивность наведенного поглощения в области 20 000–27 000 см⁻¹ и увеличивается интенсивность полосы в области 30 000 см⁻¹. Это указывает на то, что увеличение концентрации европия в обеих валентных формах приводит к конкуренции за захват свободных носителей между Eu²⁺ и PO₄²⁻ и Eu³⁺ и PO₃²⁻, причем второй процесс протекает наиболее интенсивно. В пользу этого объяснения можно привести тот факт, что наблюдается рост концентрации радиационновосстановленного европия, ответственного за полосу поглощения в области 30 000 см⁻¹.



Рис. 4. Разностные спектры наведенного оптического поглощения стекол системы 5Ba(PO₃)₂ · 95 MgCaSrBaAl₂F₁₄, соактивированных 0.1 мол. % TbF₃ и различными концентрациями EuF₃. Доза облучения 2*10⁶ Р. Толщина образцов 1 мм [3]

Естественно предположить, что концентрация парамагнитных центров окраски пропорциональна интенсивности полос наведенного оптического поглощения. Видно (рис. 5), что наблюдается практически монотонная зависимость интенсивности полосы наведенного поглощения с максимумом в области 18 800 см⁻¹ от вводимой концентрации активатора в области свыше 0,2 мол. %. В то же время на данной зависимости наблюдается особенность в области 0,05 мол. % вводимого европия. Однако провести де-

тальный анализ не представляется возможным, что связано с трудностями, возникающими в процессе разложения спектра на полосы.



Рис. 5. Зависимость интенсивности полосы наведенного поглощения 18 800 см⁻¹ от вводимой концентрации европия для стекол системы 5Ba(PO₃)₂ · 95 MgCaSrBaAl₂F₁₄, соактивированных 0.1 мол. % TbF₃ и различными концентрациями EuF₃

В спектре ЭПР в области 300–400 мТл можно наблюдать сигналы трех типов: два – дублеты линий с константами СТС $A_{CTC}^{I} = (3.4\pm1)$ мТл и $A_{CTC}^{II} = (64.3\pm4)$ мТл, принадлежащие центрам $PO_4^{2^-}$ и $PO_3^{2^-}$ соответственно, и центрально-резонансный сигнал (СR-линия), маскируемый дублетом линий центра $PO_4^{2^-}$. В спектрах образцов с концентрацией европия свыше 0,5 мол. % наблюдается также четвертый сигнал. Данный спектр описан Клявой [4] как спектр ионов Eu^{2^+} . Для ионов P3Э (Gd³⁺ и Eu²⁺) в Sсостояниях в стеклах характерно искаженное низкосимметричное окружение с достаточно высокой степенью упорядоченности. Это приводит к ЭПР поглощению во всем диапазоне приложенного постоянного магнитного поля. Спектр имеет частично разрешенную тонкую структуру с характерными для конфигурации внешней оболочки ионов 4f⁷ эффективными значениями g-фактора. Наибольшей интенсивностью обладает низкополевой компонент, соответствующий g ≈ 6 .

В работе изучалась зависимость интенсивности дублетных сигналов $PO_3^{2^-}$ от концентрации европия, при этом предполагалось, что форма спектра не меняется при введении европия. На рис. 6, а–б, представлены зависимости концентрации дырочных центров $PO_4^{2^-}$ и центров $PO_3^{2^-}$ от содержания EuF₃. Из рис. 6 видно, что обе зависимости характеризуются особенностями в областях содержания EuF₃ 0,01 мол. % и 0,1 мол. %, которые не удалось зарегистрировать при анализе спектров наведенного оптического поглощения.

Перейдем к обсуждению структуры изучаемого состава стекла. Совпадения так называемых критических концентраций, при которых происходят резкие изменения в зависимостях физико-химических свойств, и относительного числа центров окраски и парамагнитных центров позволяют сделать предположение об изменении структуры стекла при этих концентрациях.



Рис. 6. Зависимости концентрации парамагнитных центров PO_3^{2-} и PO_4^{2-} в стеклах состава 5Ba(PO₃)₂ · 95 MgCaSrBaAl₂F₁₄, соактивированных 0.1 мол. % TbF₃ и различными концентрациями EuF₃, от концентрации EuF₃

Известно [5], что при введении одного типа активаторов в стекло их ионы локализуются в фосфатных областях матрицы, если концентрация не превышает 0,01 мол. % РЗЭ. Исходя из предположения, что ионы Tb^{3+} и Eu^{3+} локализуются вблизи различных структурных группировок, можно ожидать, что локальное окружение ионов европия является кислородным и, возможно, формируется еще в расплаве стекла. Стремление ионов РЗЭ понизить свое зарядовое состояние приводит, по-видимому, к формированию фосфатных «клубков», распределенных во фторидной матрице. При концентрации активатора свыше 0,01 мол. % наблюдается повышение увязанности сетки стекла, т.е. происходит «сшивание» ионами европия фосфатных и фторидных группировок. Если же концентрация ионов европия превышает 0,1 мол. %, наблюдается распределение больше части ионов Eu^{3+} во фторидной части матрицы, т.е. распределение ионов РЗЭ близко к статистическому в этом случае.

Заключение

- 1. Показано, что структура стекла состава Ba(PO₃)₂ MgCaSrBaAl₂F₁₄, соактивированного ионами Eu³⁺ и Tb³⁺, существенно зависит от концентрации вводимого активатора.
- 2. Выдвинуто предположение, что структура активированных фторофосфатных стекол с содержанием фосфатов 5 мол. % представляет собой фосфатные области, распределенные во фторалюминатной матрице.

Литература

- Халилев В.Д., Богданов В.Л. Фторидные стекла // ЖВХО им. Д.И. Менделеева, 1991. – Т. 36. – №5. – С. 593–602.
- 2. Бочарова Т.В. Автореф. дис. ... докт. физ.-мат. наук. СПб, 2006. 24 с.
- Bocharova T.V., Karapetyan G.O., Tagil'tseva N.O., Vlasova A.N. Manifestation of microinhomogeneous structure of doped fluorophosphate glasses in γ-induced optical spectra // Proceedings of SPAS jointly with UWM, Olsztyn, Poland, 5-8 July 2006. – V.10. – P.104–108.

- 4. Клява Я.Г. ЭПР спектроскопия неупорядоченных твердых тел. Рига: Зинатне, 1988. 320 с.
- Bocharova T.V., Karapetyan G.O., Mironov A.M., Khalilev V.D., Tagil'tseva N.O. Gamma-induced optical absorption spectra as a new method for RE-ion environment study in fluorophosphate glasses // Optical Materials. – 2006. – V.28. – P.1296–1300.

 Власова Анна Николаевна
 —
 Санкт-Петербургский государственный политехнический университет, аспирант, Anitavlas@yandex.ru

 Бочарова Татьяна Викторовна
 —
 Санкт-Петербургский государственный политехнический университет, доктор физ.-мат. наук, профессор, Anitavlas@yandex.ru

 Тагильцева Наталья Олеговна
 —
 Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет),

кандидат

nattag@mail.ru

технических

наук,

доцент,

УДК 535.375+535.34+666.266.9 ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО РАСПАДА В ТИТАНСОДЕРЖАЩИХ ЦИНКОВОАЛЮМОСИЛИКАТНЫХ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ СТЕКЛАХ, ЛЕГИРОВАННЫХ С₀О, МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

В.А. Ермаков, М.Я. Центер, О.С. Дымшиц, А.В. Баранов

Сообщается о результатах исследования фазового распада и кристаллизации фаз в цинковоалюмосиликатных стеклах с добавками TiO_2 , легированных ионами Co^{2+} .Определено влияние оксида кобальта CoO на процессы формирования прозрачных ситаллов, а также состав и структуру наноразмерных фаз, появляющихся при температурной обработке стекол, методом спектроскопии комбинационного рассеяния (KP) света.

Ключевые слова: комбинационное рассеяние света, ситаллы

Введение

В работе проведено исследование влияния легирующих примесей CoO на процессы фазового разделения и ситаллизации цинковоалюмосиликатных стекол с добавками TiO₂.

При термообработке исследуемых стекол в них происходят процессы ликвации (разделения на аморфные фазы) и дальнейшей кристаллизации фаз. Результатом такой кристаллизации является ситалл [1] – композитный материал, представляющий собой стекло, в объеме которого образовались кристаллы.

Практическое применение ситаллов – пассивные затворы для импульсных эрбиевых лазеров, работающих в безопасной для глаза области спектра – 1,5 мкм. Для реализации такого рода затворов необходимо, чтобы кристаллы были нанометровых размеров. При выполнении данного условия ситалл становится прозрачным. Поглощение света в ситаллах на длине волны излучения эрбиевых лазеров обусловлено переходами в ионах Co²⁺.

Целями исследования цинковоалюмосиликатных ситаллов с TiO₂, легированных CoO, были идентификация выпадающих в процессе термообработки фаз и определение

размеров нанонеоднородностей, а также определение влияния CoO, содержащегося в исходном стекле, на минимальную температуру появления этих фаз и фазовые изменения, связанные с наличием оксида кобальта CoO в исходном стекле.

Исследование было проведено методом спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) света [2]. Данные, полученные методом КР, сравнивались с данными, полученными методами малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (РМУ) и рентгеновского фазового анализа (РФА). Также были зарегистрированы спектры низкочастотного КР (НКР), которые позволили получить информацию о размерах аморфных нанонеоднородностей в стекле.

Экспериментальная часть

Исследовались спектры КР титансодержащих цинковоалюмосиликатных стекол с равным содержанием ZnO и Al_2O_3 .

Стекло изготовлялось при температуре 1580 °С. После охлаждения стекло проходило термообработку, которая заключалась в прогреве при 720, 750, 800, 850, 900, 950 и 1000 °С в течение 6 часов.

В исходные стекла вводились добавки оксида кобальта CoO в количестве 0,5, 1 и 2 молярных процентов. Таким образом, исследовалось 4 группы стекол:

- без СоО;

- с содержанием СоО в количестве 0,5 мол.%;

- с содержанием СоО в количестве 1 мол.%;

- с содержанием СоО в количестве 2 мол.%.

Образцы представляли собой полированные пластинки размером 5×10 мм² и толщиной 0,6–4 мм.

Для возбуждения спектров КР использовалось линейно поляризованное излучение аргонового ионного лазера ЛГН-404 A с длиной волны $\lambda = 514.5$ нм и мощностью 100–150 мВт. Рассеянное излучение различной поляризации собиралось под углом 90° к направлению возбуждения, диспергировалось двойным монохроматором ДФС-52М (ЛОМО) и регистрировалось фотоумножителем ФЭУ-79 в режиме счета одиночных фотонов. Управление прибором осуществлялось компьютером.

Результаты и обсуждение

Были получены спектры КР образцов термообработанных цинковоалюмосиликатных стекол в области оптических колебаний 100–1000 см⁻¹. В этой области для таких стекол могут находиться полосы, принадлежащие алюмосиликатной сетке, а также продуктам ликвационного фазового распада и их последующей кристаллизации [3–5]. Полученные спектры анализировались на наличие в них следующих колебаний:

- тетраэдров [SiO₄·AlO₄], образующих структурную сетку стекла (полосы ~460–470, ~800, ~1040 см⁻¹);
- тетраэдров [TiO₄], встроенных в сетку стекла (полоса ~910 см⁻¹);
- связей Ті-О в аморфной алюмотитанатной фазе (полоса ~800 см⁻¹);
- кристаллов TiO_2 со структурой анатаза (полосы 145, 400, 514 и 635 см⁻¹);
- кристаллов TiO₂ со структурой брукита (полосы 125, 150, 193, 212, 247, 286, 318, 366, 412, 462, 502, 544, 582 и 645 см⁻¹);
- кристаллов TiO_2 со структурой рутила (полосы 446, 609 см⁻¹);
- кристаллов алюмоцинковой шпинели ганита, ZnAl₂O₄, (полосы 417 и 661 см⁻¹);
- кристаллов титаната цинка ZnTiO₃ (полосы 140, 176, 228, 264 и 343 см⁻¹).

При анализе спектров КР (рис. 1), полученных от образцов стекол без CoO, видно, что в исходном стекле присутствуют широкие полосы, отвечающие колебаниям тетра-

эдров [SiO₄·AlO₄] 450 и 780 см⁻¹, а также полоса 910 см⁻¹, соответствующая колебаниям тетраэдров [TiO₄], встроенных в сетку стекла.

При термообработке исходного стекла при температуре 720 °C (рис. 2) полосы 450 и 780 см⁻¹ смещаются соответственно к 440 и 786 см⁻¹. Интенсивность полосы 910 см⁻¹, соответствующей колебаниям тетраэдров [TiO₄], встроенных в сетку исходного стекла, несколько ослабевает по сравнению с интенсивностью полосы 786 см⁻¹. Отметим, что при дальнейшем увеличении температуры и времени термообработки полоса 910 см⁻¹ ослабевает еще больше. Этот факт свидетельствует о том, что при этой температуре начинается фазовое разделение стекла, сопровождающееся выходом тетраэдров [TiO₄] из алюмосиликатной сетки [3].

При дальнейшей термообработке (750 °C) процесс фазового разделения продолжается, что видно по усилению полосы 790 см⁻¹ и по полному исчезновению полосы 910 см⁻¹ в спектрах КР (рис. 1). При этой температуре появляется полоса 665 см⁻¹, которая лучше видна в спектрах КР в перпендикулярной поляризации на низкочастотном склоне ослабленной полосы 800 см⁻¹ (рис. 2). Полоса 665 см⁻¹ соответствует зарождению кристаллов алюмоцинковой шпинели – ганита, ZnAl₂O₄ [5]. Второй полосы ганита – 417 см⁻¹ – при этой термообработке не наблюдается, возможно, из-за ее меньшей интенсивности и расположения на фоне максимума широкой полосы 440 см⁻¹ [5].



Рис. 1. Спектры КР в естественном свете цинковоалюмосиликатных стекол без CoO (указаны температуры термообработки). Стрелками указаны положения максимумов линий в см⁻¹

Дальнейший анализ полученных спектров КР образцов показал, что более информативными являются спектры КР образцов, полученные в перпендикулярной поляризации, так как при этом интенсивность полосы 800 см⁻¹, отвечающей колебаниям Ti-O в аморфной алюмотитанатной фазе и маскирующей интересные для анализа линии КР, сильно уменьшается. Поэтому далее на рис. 2–5 приведены спектры КР в перпендикулярной поляризации.

Спектры КР образцов стекол без CoO, полученные в перпендикулярной поляризации, представлены на рис. 2. Видно, что при термообработке 850 °C в области широкой полосы 440 см⁻¹ становится заметной вторая полоса, принадлежащая колебаниям ганита 417 см⁻¹. Она видна как в параллельной, так и в перпендикулярной поляризациях рассеянного света. Повышение температуры до 900 °C приводит к возрастанию интенсивности полос 660 см⁻¹ и 417 см⁻¹, что говорит о увеличении количества шпинели в образце. При термообработке до 950 °C появляется полоса 602 см⁻¹, соответствующая рутилу [3]. Других полос, соответствующих рутилу, не наблюдается, возможно, из-за их перекрытия с широкими и интенсивными полосами 440 см⁻¹ и 770 см⁻¹. При 1000 °C заметно смещение полосы 602 см⁻¹ к 606 см⁻¹, а также рост интенсивности полос рутила и ганита, что говорит о возрастании количества данных кристаллических фаз в образце.



Рис. 2. Спектры КР в перпендикулярной поляризации цинковоалюмосиликатных стекол без CoO (указаны температуры термообработки). Над спектрами указаны положения максимумов линий в см⁻¹



Рис. 3. Спектры КР в перпендикулярной поляризации цинковоалюмосиликатных стекол с содержанием 0,5 мол.% СоО (указаны температуры термообработки). Над спектрами указаны положения максимумов линий в см-1

На рис. 3–5 представлены поляризованные спектры КР от образцов с добавками CoO в количестве 0,5, 1.0 и 2,0 мол.% соответственно, полученных при разных условиях термообработки. Анализ спектров показывает, что появление кристаллов алюмоцинковой шпинели (ганита $ZnAl_2O_4$) при разных концентрациях CoO в исходном стекле происходит при практически одинаковой температуре термообработки 800 °C (появление характерной полосы ~660 см⁻¹). Тот же вывод справедлив и для кристаллов рутила, которые возникают при температуре термообработки 1000 °C (полоса ~605 см⁻¹).



Рис. 4. Спектры КР в перпендикулярной поляризации цинковоалюмосиликатных стекол с содержанием 1 мол.% СоО



Рис. 5. Спектры КР в перпендикулярной поляризации цинковоалюмосиликатных стекол с содержанием 2 мол.% СоО

В то же время следует отметить, что добавка CoO приводит к некоторому возрастанию температуры возникновения как ганита, так и рутила по сравнению со стеклом без CoO. При этом никаких новых линий в спектрах КР образцов при добавлении оксида кобальта не появляется. Интенсивность спектров КР падает с ростом содержания количества CoO, что обусловлено поглощением возбуждающего и рассеянного света в полосе поглощения ионов кобальта Co²⁺ в образце.

Интенсивность полосы КР ганита прямо связана с количеством этой кристаллической фазы в стекле, поэтому она может быть использована для определения содержания ганита в образцах с различным содержанием CoO. Мы оценивали интенсивность полосы 660 см⁻¹ по отношению к интенсивности другой полосы в том же спектре КР, не зависящей от присутствия добавки CoO и выбранной в качестве внутреннего эталона. Таким эталоном может служить полоса 800 см⁻¹, интенсивность которой связана только с количеством титана в аморфной алюмотитанатной фазе. Предполагалось, что интенсивность этой полосы остается практически постоянной до кристаллизации рутила при температуре 1000 °C. Использование внутреннего эталона необходимо еще и для учета поглощения возбуждающего и рассеянного излучений, поскольку в спектральной области, где осуществляется возбуждение КР (514 нм) и регистрируются спектры КР (517–542 нм), находится полоса поглощения ионов кобальта Co²⁺. Характерные спектры поглощения образцов, термообработанных при температуре 800 °C и содержащих разное количество CoO, представлены на рис. 6.



Рис. 6. Спектры поглощения образцов, термообработанных при температуре 800 °С и содержащих 0,5 и 2 мол.% СоО

Процедура нахождения отношения интегральных интенсивностей полос 660 см⁻¹ и 800 см⁻¹ заключалась в следующем. В поляризованных спектрах КР брался диапазон 600–1000 см⁻¹. В этом диапазоне производилось вычитание фона, затем производилась аппроксимация трех пиков в спектре КР (660 см⁻¹, 800 см⁻¹ и 910 см⁻¹) гауссовым контуром. Данная процедура производилась в программе Origin. Выходными параметрами аппроксимации являлись положение максимума пика, его полуширина, площадь, а также ошибки при их определении. Далее производилось деление площадей, соответствующих интересующим нас пикам КР 660 см⁻¹ и 800 см⁻¹. Полученные результаты представлены на рис. 7.

Как видно из рис. 7, появление фазы ганита в стеклах без CoO происходит при температуре ~ 750 °C. Количество ганита растет практически линейно с увеличением температуры термообработки и при 1000 °C возрастает примерно в 3 раза по сравнению с его количеством, выделившимся при температуре 750 °C.

В стеклах с добавлением CoO температура образования ганита, по данным KP, несколько увеличивается (800 °C). При 0,5 мол.% CoO рост количества ганита с температурой происходит несколько медленнее (уменьшение наклона прямой), чем в образцах без CoO. Для образцов с содержанием 1 мол.% CoO зависимость количества ганита от температуры термообработки практически отсутствует. Однако при увеличении содержания CoO в исходном стекле до 2 мол.% количество кристаллов ганита в стеклах снова начинает расти при увеличении температуры термообработки. На рис. 7 не приведены точки, соответствующие спектрам КР образцов, содержащих 2 мол.% оксида кобальта (термообработки 750 °C и 800 °C) и 1 мол.% СоО (термообработка 750 °C), так как в этих спектрах полоса ганита очень слаба, и определить ее относительную интенсивность с необходимой точностью не представляется возможным.



Рис. 7. Зависимость количества кристаллов ганита от температуры термообработки для стекол с различным содержанием СоО

Таким образом, можно сделать вывод о том, что с ростом количества CoO в стекле температура термообработки, при которой появляются кристаллы ганита, практически не изменяется. В то же время добавление CoO в количестве 1 мол.%, по данным KP, приводит к замедленному выделению кристаллов ганита в стекле с термообработкой. Это может являться показателем того, что для стекол с содержанием CoO около 1 мол.% механизм образования ганита каким-то образом изменился. Следует отметить, что эти данные не согласуются с результатами РФА, по которым температурная зависимость роста нанокристаллов ганита не зависит от содержания CoO в исходном стекле. Для уточнения механизма роста ганита с увеличением температуры термообработки в титансодержащем цинковоалюмосиликатном стекле с добавками оксида кобальта необходимы дополнительные исследования.

Спектроскопия КР предоставляет возможность получения информации о размерах нанокристаллических образований в аморфных средах, включая стекла. Эта информация может быть получена из анализа спектра так называемого низкочастотного (до 100 см⁻¹) КР, в котором положение полос упругих акустических колебаний в нанонеоднородностях определяется их размером. С целью определения размеров выпадающих наночастиц в матрице цинковоалюмосиликатного стекла в настоящей работе проведено измерение спектров низкочастотного КР (НКР). Спектры НКР получены только для цинковоалюмосиликатных стекол без СоО, так как стекла с СоО имеют большой фон рассеянного света в области, близкой к возбуждающей линии, и регистрация этих спектров невозможна.

Теоретически спектр упругих колебаний частиц (акустических фононов) изучался в [6]. Было показано, что он представляет собой набор сферических и крутильных (торсионных) мод с различными значениями углового момента и частотами, зависящими от продольной v_l и поперечной v_l скоростей звука. Их частоты равны

$$\omega_{l,n}^{S,T} = \frac{\eta_{l,n}^{S,T} v_t}{2\pi Rc}$$

где $\omega_{l,n}^{S,T}$ – частоты сферических (S) и крутильных (T) колебаний, R – радиус частиц, $\eta_{l,n}^{S,T}$ – коэффициенты, зависящие от отношения поперечной v_t и продольной v_l скоростей звука, c – скорость света в вакууме, l – угловой момент, равный 0 или 2, n = 1, 2, ... – номер колебания.

Обычно удается зарегистрировать одну или две полосы в низкочастотной области спектра, что связано со следующими обстоятельствами: акустические фононы с волновыми векторами ~ $\eta_{l,n}^{S,T}/R$ намного превосходят разность волновых векторов падающего и рассеянного света, поэтому они могут быть зарегистрированы только в силу нарушения правила отбора по моменту импульса в системах конечных размеров. Раскрытие зоны акустических фононов ~1/R определяется только радиусами частиц, поэтому фононы, соответствующие размерным резонансам с большими *n* и, следовательно, с большими $\eta_{l,n}^{S,T}$, должны возбуждаться значительно менее эффективно. Резонансы низших порядков с *n* = 1 локализованы преимущественно вблизи поверхности частиц, поэтому их амплитуда в значительной мере зависит от упругих свойств среды. Если упругие свойства матрицы и частицы близки, то при их полном контакте амплитуда поверхностных колебаний уменьшается. Таким образом, КР на упругих колебаниях микрочастиц несет информацию о взаимодействии в двухфазной системе частицы–среда.

При расчетах размеров областей неоднородностей нами использовалась приближенная формула, предложенная в работе [7]:

$$2R = \frac{0.8 \cdot v_l}{c \cdot \omega_{0.2}^S}.$$
(1)

Полученные экспериментальные спектры НКР для цинковоалюмосиликатных стеков без добавок СоО представлены на рис. 8.

Видно, что при температуре термообработки 750 °С появляется низкочастотная полоса, соответствующая ~25 см⁻¹. Затем с увеличением температуры термообработки она смещается в область меньших частот. Для образца, термообработанного при 1000 °С, регистрация низкочастотного пика в спектре КР невозможна из-за сильного фона вблизи возбуждающей линии. Измерения показали, что эта полоса полностью поляризована (рис. 9) и поэтому должна быть отнесена к сферической моде. Можно предположить, что отсутствие торсионной (поверхностной) моды вызвано влиянием остаточной стеклофазы на нанонеоднородности, которое проявляется в сильном контакте между ними. Частоты линий НКР разных образцов приведены в таблице.

При определении размеров нанонеоднородностей необходимо знать их состав, чтобы определить соответствующую скорость звука *v*_l внутри наночастиц. Предполагалось, что состав наночастиц может быть следующим:

- кристаллы шпинели ZnAl₂O₄ (v_l=10·10⁵ см/сек);
- аморфные цинковоалюмотитанатные неоднородности $Al_2O_3 + ZnO + TiO_2$ ($v_l = 8.8 \cdot 10^5$ см/сек);
- аморфные цинковоалюмосиликатные неоднородности $Al_2O_3 + ZnO + SiO_2$ (v_l =7,8·10⁵ см/сек).

В последних двух фазах продольная скорость считалась как среднее арифметическое от продольных скоростей входящих в них компонентов.

В таблице приведены значения размеров предполагаемых нанонеоднородностей, рассчитанные по формуле (1).



Рис. 8. Спектры низкочастотного КРС образцов титаносодержащих цинковоалюмосиликатных стекол без добавок СоО (справа указаны температуры термообработки). Стрелочками указаны положения максимумов линий в см⁻¹



Рис. 9. Поляризованные полосы низкочастотного КР цинковоалюмосиликатных стекол без добавок СоО (сплошные линии – перпендикулярная составляющая рассеянного света, пунктирные – параллельная составляющая, справа указаны температуры термообработки). Стрелочками указаны положения максимумов линий в см⁻¹

Сравнение полученных экспериментальных данных с данными РМУ, также приведенными в таблице, показывает, что наименьшее (до 20 %) расхождение размеров нанонеоднородностей, рассчитанных по положению низкочастотной полосы КР, с размерами, определенными по данным РМУ, получается, если считать эти неоднородности цинковоалюмосиликатными. Таким образом, основной аморфной фазой, выпадающей при фазовом разделении термообработанных исследованных стекол, являются цинковоалюмосиликатные неоднородности. Из них затем кристаллизуется алюмоцинковая шпинель, размеры которой, по данным РФА, в начале кристаллизации заметно меньше размеров цинковоалюмосиликатных неоднородностей (данные КР и РМУ). Относительная интенсивность полосы КР шпинели (665 см⁻¹) в процессе термообработки исследуемого стекла растет примерно в 3 раза, что согласуется с данными РФА об увеличении количества кристаллов шпинели, представленных в таблице (столбец 8). Второй фазой, выделяющейся в процессе термообработки исследуемого стекла, является цинковоалюмотитанатная. Из нее, начиная с термообработки 950 °C, кристаллизуется диоксид титана в виде рутила, при этом остаточная стеклофаза по составу близка к чистому кварцевому стеклу (SiO₂).

	V _{НК} р, С M ⁻¹	Размер нанонеоднородностей 2R, нм					Количество кристал- лов ганита	
Темпера- тура тер-							по дан-	по данным
мообра- ботки t °C		для ганита	<u>по данным н</u> для цин- ково- алюмо- титанат- ной фазы	нкр для цин- ково- алюмо- силикат- ной фазы	данные РМУ	данные РФА	ным РФА, усл. ед.	КР (І _{~660} /І _{~800}) , усл. ед.
1	2	3	4	5	6	7	8	9
исходное стекло	73	_	_	_	9,5	_	_	_
720	54	_	—	—	8,2	1	I	-
750	25	10,4	9,1	8,1	7,0	5,0	16,0	0,24
800	23	11,4	10,3	8,8	6,2	6,0	25,0	0,23
850	21	12,6	11,1	9,8	6,5	6,5	34,0	0,47
900	20	13,3	11,7	10,3	8,0	7,0	46,5	0,41
950	20	13,3	11,7	10,3	8,6	8,0	47,5	0,51
1000	-	—	—	—	8,0-10,0	9,0	47,0	0,61

Таблица. Частоты линий НКР, размеры нанонеоднородностей и количество нанокристаллов ганита в образцах без добавок СоО в зависимости от условий термообработки по данным низкочастотного КР, РФА и РМУ

Заключение

В результате исследования титансодержащих цинковоалюмосиликатных стекол с добавками СоО в количестве до 2 мол.% было выяснено, что при термообработке происходит фазовое разделение на две аморфные фазы нанометровых размеров – цинковоалюмосиликатную и цинковоалюмотитанатную. Далее из цинковоалюмосиликатной фазы происходит кристаллизация алюмоцинковой шпинели (ганита ZnAl₂O₄). Температура термообработки, при которой появляются кристаллы ганита, а затем и рутила, в стеклах, содержащих добавки оксида кобальта, не зависит от его содержания, но несколько выше, чем в стеклах без данной добавки. Количество кристаллов ганита растет в зависимости от температуры термообработки. Для уточнения процесса выпадения кристаллов ганита от термообработки в стеклах с различным содержанием СоО планируется измерение интенсивности полосы КР ганита при возбуждении спектров линией 488 нм, так как исследуемые образцы меньше поглощают в этой области. По данным низкочастотного КР определены размеры частиц цинковоалюмотсиликатной фазы. На протяжении всего процесса ситаллизации основной кристаллической фазой является ганит. При высоких температурах кристаллизуется титановая фаза в виде рутила.

Литература

1. Филиппович В.Н. Начальные стадии кристаллизации стекол и образование ситаллов // Стеклообразное состояние. – 1963. – В.1. – С. 9–25.

- Сущинский М. М. Спектры комбинационного рассеяния молекул и кристаллов. М.: Наука, 1969. – 576 с.
- 3. Дымшиц О.С., Жилин А.А., Петров В.И., Центер М.Я., Чуваева Т.И., Голубков В.В. // Физ. и хим. стекла. – 1998. – Т. 24. – С. 114.
- 4. Архипенко Д.К., Бобович Я.С., Центер М.Я., Чуваева Т.И. // Журнал прикл. спектроскопии. – 1984. – Т. 41. – С. 304.
- V.V. Golubkov a, O.S. Dymshits, V.I. Petrov, A.V. Shashkin, M.Ya. Tsenter, A.A. Zhilin, Uk. Kang, Small-angle X-ray scattering and low-frequency Raman scattering study of liquid phase separation and crystallization in titania-containing glasses of the ZnO–Al2O3– SiO2 System J. Non-Cryst. // Solids. – 2005. – Vol. 351. – P. 711.
- 6. Tamura A., Higeta K., Ichinokava T. Lattice vibration and specific heat of a small particle. J. Phys. C: // Solid State Phys. 1982.– V. 15. № 24. P. 4975–4991.
- 7. B. Champagnon, B. Andrianasolo, E. Duval, Mater // Sci. A. Engin. 1991. B9. P. 417.

Ермаков Виктор Анатольевич —	 Санкт-Петербургский государственный универ- ситет информационных технологий, механики и оптики, аспирант, victor.ermakov@gmail.com
Центер Марина Яковлевна —	 Научно-исследовательский и технологический институт оптического материаловедения (ГОИ), старший научный сотрудник, mzenter@mail.ru
Дымшиц Ольга Сергеевна —	 Научно-исследовательский и технологический институт оптического материаловедения (ГОИ), старший научный сотрудник, vodym@goi.ru
Баранов Александр Васильевич —	 Санкт-Петербургский государственный универ- ситет информационных технологий, механики и оптики, доктор физмат. наук, профессор, Ea_v_baranov@yahoo.com

УДК 53.084.2 ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОЗОНДА ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИМЕРА МЕТОДОМ ДИНАМИЧЕСКОЙ СИЛОВОЙ ЛИТОГРАФИИ А.В. Стовпяга, А.Л. Пинаев, А.О. Голубок

В работе осуществлена оптимизация колебательной системы датчика C3M «NanoEducator» с целью достижения максимального разрешения при получении изображения поверхности образца поликарбоната в режиме полуконтактной моды и для осуществления динамической нанолитографии. Установлены эффективные параметры размеров кантеливера и острия зонда для различных режимов работы. Методом динамической нанолитографии получены поверхностные наноструктуры в соответствии с заданным шаблоном.

Ключевые слова: сканирующая зондовая микроскопия, литография

Введение

Методом литографии возможно получение фотонных кристаллов – материалов, структура которых характеризуется периодическим изменением коэффициента преломления, за счет которого создается дополнительное поле, чей период в десятки раз превышает период основной решетки – так называемая сверхрешетка. С помощью данного метода возможно создание формы для улавливания, фиксирования и дальнейшего исследования живой клетки (например, крови). Большой интерес представляет исследование кинетики электрического заряда в проводниках и полупроводниковых структурах со сверхмалой площадью сечения. Результаты проведенной работы позволяют говорить о возможности создания сверхтонких проводников с помощью прибора NanoEducator.

Для получения высококачественных изображений и модификации нанообъектов необходимо использовать СЗМ с высокой разрешающей способностью. Разрешающая способность СЗМ в режиме примененной в работе полуконтактной моды во многом обусловлена параметрами колебательной системы датчика СЗМ.

Датчик C3M «NanoEducator» включает пьезокерамическую трубку с электродами, один конец которой закреплен, а на втором установлен вольфрамовый зонд с острием, служащим для взаимодействия с поверхностью образца. Через электроды на трубку подается переменное напряжение, вызывающее ее колебания за счет обратного пьезоэффекта. С помощью других электродов с использованием прямого пьезоэффекта осуществляется измерение параметров колебаний трубки и отрицательная обратная связь.

Основная часть

Как известно, при работе C3M в режиме полуконтактной моды колебательная система датчика до взаимодействия с образцом вводится в резонансный режим колебаний. Взаимодействие острия зонда с поверхностью приводит к изменению резонансной частоты колебаний. При сканировании зонда датчика над поверхностью изменение частоты поддерживается на постоянном уровне изгибом пьезотрубки, меняющим расстояние между острием зонда и поверхностью. В результате острие зонда огибает рельеф поверхности, что отражается в системе регистрации [1]. Точность огибания рельефа определяется чувствительностью колебательной системы к изменению резонансной частоты, зависящей, в первую очередь, от ее добротности

$$Q = \frac{f_{pe_3}}{f_2 - f_1},$$
(1)

где f – резонансная частота колебаний, f_1 , f_2 – частоты на половине высоты резонансного пика (рис. 1) [2].



Рис. 1. Резонансная частота датчика СЗМ

Чем выше *Q*, тем точнее выражена резонансная частота колебаний, больше амплитуда колебаний датчика в условиях резонанса и, как следствие, выше чувствительность датчика к изменению резонансной частоты.

Для получения максимальной добротности исследована зависимость резонансной частоты и добротности датчика от его параметров. Измерения добротности и резонансной частоты колебаний датчика для C3M «NanoEducator» производились с помощью программы NanoEducator, входящей в состав комплекса. С помощью диалогового окна программы (рис. 2) визуализировалась зависимость амплитуда колебаний пьезотрубки, выраженной через напряжение, полученное за счет прямого пьезоэффекта, от частоты колебаний датчика. Резонансная частота определялась по положению максимума амплитуды на оси частот.

Оптимизированные в результате повышения добротности датчики C3M были использованы для модификации поверхности образца поликарбоната в режиме динамической нанолитографии, которая производилась по заданному шаблону (рис. 4). Шаблон включал набор геометрических элементов, воспроизведение которых на поверхности позволило получить объективную и достаточно полную информацию о возможностях C3M «NanoEducator» при работе в режиме литографии.

Получение наноструктуры происходило в следующей последовательности: сканирование исходной поверхности с целью выбора участка для нанесения рельефа, модификация поверхности по шаблону, повторное сканирование полученной наноструктуры.



Рис. 2. Диалоговое окно программы NanoEducator для нахождения добротности и резонансной частоты датчика для C3M "NanoEducator"

В режиме литографии необходимо, чтобы давление зонда СЗМ превышало напряжение начала пластической деформации материала образца, вследствие чего на его поверхности оставались следы воздействия зонда. Это позволяет использовать зонд СЗМ в качестве микромеханического инструмента для получения поверхностного рельефа по заданному шаблону. При этом точность нанесения рельефа и его воспроизведения была обеспечена высокой добротностью колебательной системы датчика C3M, полученной на первом этапе работы.



Рис. 3. Представление физической модели для режима литографии

Для количественной оценки воздействия вольфрамового зонда на образец поликарбоната была построена физическая модель контакта зонд–поверхность образца. Это позволило оценить параметры системы сканер–зонд–образец, при которых оптимизируются режим сканирования (получение C3M изображения без повреждения поверхности образца) и режим литографии (модифицирование (пластическая деформация) поверхности полимера без повреждения зонда).

Для написания модели режима литографии производилось детальное исследование взаимодействия зонда и образца при ударе. Допускалось, что сканер при своем перемещении совершает гармонические колебания (рис. 3), в частности, на временном интервале, соответствующем Т/4. Поэтому для количественной оценки напряжения, возникающего в области контакта при ударе в процессе литографии, использовались соотношения теории колебаний [3].

Как известно, гармонические колебания материальной точки описываются уравнением

$$X = X_0 \sin(\omega \cdot t), \tag{2}$$

при этом материальная точка испытывает ускорение

$$\ddot{X} = -\omega^2 X_0 \sin(\omega \cdot t) \,. \tag{3}$$

В соответствии со вторым законом Ньютона

$$F = m\ddot{X}, \tag{4}$$

можем записать выражение для силы

$$F = -m\omega^2 X_0 \sin(\omega \cdot t) \,. \tag{5}$$

Применяя формулу (5) для оценки силы удара подложки о зонд и принимая, что удар будет происходить на высоте меньшей Δd (например, $\Delta d/2$), запишем

$$F = M\pi^2 f^2 \frac{\Delta d}{2},\tag{6}$$

где M – масса сканера, равная 3,89·10⁻³ кг, Δd – высота подъема сканера, f – резонансная частота сканера. Разделив правую часть уравнения (6) на площадь контакта, получим уравнение для напряжения, возникающего в зоне контакта зонд–образец (7):

$$\tau_i = \frac{M\Delta d f^2}{2R^2},\tag{7}$$

где R – радиус острия зонда. Основываясь на данных физической модели, а также путем подбора параметров системы в ходе эксперимента, были получены с помощью вольфрамового зонда изображения (рис. 5) на образце по заданному шаблону (рис. 4).



Рис. 4. Шаблон изображения для нанесения на поликарбонат



Рис. 5. Результат литографии при оптимальных параметрах системы

При формировании рельефа наиболее эффективными оказались следующие параметры процесса нанолитографии:

1. высота перемещения сканера вверх по оси Z (Action) – 100 нм;

2. время нахождения сканера в верхнем положении (Time Action) – 100 мкс;

3. шаг – 40 нм.

Заключение

В ходе работы по оптимизация колебательной системы датчика сканирующего зондового микроскопа (C3M) «NanoEducator» для получения изображения поверхности в режиме полуконтактной моды и нанолитографии были получены следующие результаты и выводы.

- 1. Уменьшение длины пьезокерамической трубки датчика привело во всех случаях к увеличению резонансной частоты, что соответствует расчетам, выполненным в рамках принятой математической модели.
- 2. Зависимость величины добротности колебательной системы пьезокерамическая трубка—зонд от длины трубки имеет максимум при длине ~ 9 мм, которая, таким образом, является оптимальной для данной колебательной системы.
- 3. Разработана физическая модель взаимодействия вольфрамового зонда с полимерным образцом.
- 4. На основе физической модели произведены количественные оценки сил и напряжений в локальном контакте в зависимости от переменных параметров (частота колебаний образца, радиус контакта). Установлены границы параметров для работы в режиме литографии, которые позволили использовать стандартное оборудование без создания специальной экспериментальной установки.
- 5. Проведены экспериментальные исследования, в ходе которых уточнены оптимальные параметры динамической силовой литографии.
- 6. Получено изображение рисунка-шаблона на поверхности образца из поликарбоната.
- 7. Проведен анализ полученных наноструктур, подтвердивший возможность использования C3M «NanoEducator» в режиме литографии, в частности, на полимерных подложках.

Литература

- Биннинг Г., Рорер Г. Сканирующая туннельная микроскопия от рождения к юности. Нобелевские лекции по физике // Успехи физических наук. – 1986. – Т. 154. – Вып. 2. – С. 261–278.
- 2. Миронов В. Основы сканирующей зондовой микроскопии. М.: Техносфера, 2004. 143 с.
- 3. Неволин В.К. Зондовые технологии в электронике. М.: Техносфера, 2006. 159 с.

Стовпяга Александр Владимирович —	Санкт-Петербургский государственный универ- ситет информационных технологий, механики и оптики, аспирант, sanja100v@mail.ru
Пинаев Александр Леонидович —	Санкт-Петербургский государственный универ- ситет информационных технологий, механики и оптики, аспирант, pinaich@mail.ru
Голубок Александр Олегович —	Санкт-Петербургский государственный универ- ситет информационных технологий, механики и оптики, доктор физмат. наук, старший научный

сотрудник, golubok@ntspb.ru

УДК 538.958 ИССЛЕДОВАНИЕ ТРАНСФОРМАЦИИ ЭКСИТОННЫХ СОСТОЯНИЙ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ КРИСТАЛЛОВ В ЭЛЕКТРОН-ДЫРОЧНЫЕ СОСТОЯНИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК С.В. Микушев, А.А. Самоленков, С.В. Карпов

В работе обсуждаются экспериментальные спектры поглощения нанокристаллов в области размеров от 3 нм до 10 нм, диспергированных в стеклянной матрице. На основе математической обработки данных получена зависимость энергии конфайнментных переходов относительно первого возбужденного состояния как функции положения края поглощения, а также произведен сравнительный анализ с существующими теоретическими моделями.

Ключевые слова: промежуточный конфайнмент, поглощение, нанокристалл, квантово-размерные системы, экситон, CdSe

Введение

Полупроводниковые системы с пониженной размерностью и, в частности, нанокристаллы (квантовые точки – КТ) в последние годы являются объектом активных фундаментальных исследований как теоретиков, так и экспериментаторов, поскольку они представляют собой возможную реализацию простой модели квантово-механической ямы для носителей (электронов и дырок). Квантовые точки дают возможность изучить энергетические состояния кристаллических систем в промежуточном интервале размеров между молекулярными и макроскопическими пределами. Кроме того, оптические свойства нанокристаллов, возникающие из-за трехмерной локализации носителей, обещают в будущем создание оптических устройств с ультракороткими временами переключений для систем обработки данных.

Размернозависимые эффекты в полупроводниковых квантовых точках хорошо описываются в ситуациях, когда размер квантовой точки R либо мал, либо велик по сравнению с естественным размером электрон-дырочной пары в объемном материале, называемым экситонным боровским радиусом $a_{\rm b}$ [1, 2]. В случае, когда размер квантовой точки больше боровского радиуса, $R > a_{\rm b}$, имеет место слабое ограничение движения носителей заряда (режим слабого конфаймента), при котором край межзонного поглощения и экситонный уровень по мере уменьшения КТ сдвигается в сторону высоких энергий (голубой сдвиг). В случае слабого конфаймента экситон квантуется как целое, без изменения энергии связи. В приближении эффективной массы в модели простой экситонной зоны положение максимума линии поглощения экситона зависит от размера кристалла R и определяется следующим выражением: $E=E_g-E_{ex}+h^2\pi^2\kappa/2MR^2$, где E_g — ширина запрещенной зоны, E_{ex} – энергия связи экситона, M – трансляционная масса экситона, κ – числовой коэффициент, величина которого зависит от распределения микрокристаллов по размерам. В случае реальных нанокристаллических объектов требуется учет многозонной структуры кристаллов и непараболичности экситонных зон.

В другом предельном случае, когда $R < a_b$, предполагается, что взаимодействие электрона и дырки с кристаллом малого размера значительно сильнее, чем их кулоновское взаимодействие, и реализуется так называемый режим сильного конфайнмента [1, 2]. В этом случае носители можно рассматривать как независимые друг от друга, а кулоновский член может быть включен как возмущение. Сильный конфайнмент вызывает квантование электронных зон объемного кристалла, так что квантовые точки имеют дискретные электронные переходы, которые сдвигаются в область более высоких энергий при уменьшении размеров квантовой точки. В режиме сильного конфайнмента волновые функции нанокристалла могут быть описаны через отдельные волновые функции электрона и дырки [3–5]. Для простой параболической зоны с эффективной массой электрона m^* собственные значения энергии электрона E_{nl} в зоне проводимости

даются [18] выражением $E_{nl} = E_g + \frac{\hbar^2}{2m^*} \cdot \left(\frac{\alpha_{nl}}{R}\right)^2$, где E_g – ширина запрещенной зоны

объемного кристалла, $\alpha_{ln} - n$ -ый корень функции Бесселя порядка l, а R – радиус сферического нанокристалла. Более сложная ситуация возникает в валентной зоне, но, тем не менее, собственные значения энергий квантования дырок также обратно пропорциональны квадрату радиуса кристалла R.

Спектроскопические исследования свойств нанокристаллов в диэлектрических матрицах (стеклах, полимерах, коллоидах) были подробно изучены для бинарных полупроводников групп II–VI и III–V как для случая сильного, так и для случая слабого конфайнмента. Большое число работ было опубликовано по таким кристаллам, как CdS, CdSe [6-10], CuCl, CuBr [11, 12], GaAs [13], InP [14], CdTe [15, 16]. Эти многочисленные экспериментальные исследования размерно-квантованного эффекта, влияющего на электронные состояния КТ, позволили подтвердить теоретические представления, описывающие слабый и сильный конфайнмент.

Однако один из важных экспериментальных вопросов о квантовых точках, в значительной степени оставшийся без ответа, – это вопрос о режиме промежуточного конфайнмента. Это случай, когда размер квантовой точки R близок к размеру экситонного радиуса $a_{\rm b}$ объемного кристалла. Таким образом, до настоящего времени полностью не ясна трансформация экситонного спектра объемного кристалла в спектр электрондырочных пар нанокристаллов малого размера. Прямой расчет этих состояний [17] показывает сложную трансформацию электрон-дырочных состояний КТ в эситонные и зонные состояния объемного материала.

В данной работе исследована область промежуточного конфаймента, когда боровский радиус экситона R_{ex} сравним с размером микрокристалла R. Исследование проводилось на полупроводниковых нанокристаллах на основе соединений группы $A_2B_6 - CdSe$. Нанокристаллы этой группы – наиболее изученные объекты. Развита технология выращивания их в стеклянных и полимерных матрицах высокого оптического качества.

В настоящей работе рассмотрены спектроскопические особенности спектров поглощения полупроводниковых КТ *CdSe* в стеклянной матрице с целью исследования трансформации электрон-дырочных состояний в области промежуточного конфайнмента.

Эксперимент

Исследование трансформации электрон-дырочных состояний КТ в широкой области размеров затрудняется сложностью определения размеров КТ в различных образцах, подготовленных к исследованию. Для получения достоверной спектроскопической информации для КТ различного размера был приготовлен образец с непрерывно меняющимся размером КТ. В работе были использованы нанокристаллы *CdSe*, диспергированные в матрице фторфосфатного стекла.

Создание протяженных образцов стекла с непрерывным изменением размеров наночастиц *CdSe* вдоль образца позволило обнаруживать непрерывные изменения в спектрах поглощения в широкой области размеров. Были использованы два образца по 60 мм длиной с непрерывным изменением размеров среднего размера КТ вдоль этих образцов от 3 нм до 10 нм, что позволило в дальнейшем определять размерные изменения в спектрах поглощения нанокристаллов *CdSe* с точностью не менее 0,1 нм. Область радиусов КТ в диапазоне размеров от 1 до 6 нм охватывает режим сильного конфайнмента [1, 2, 18, 19], а область более 6 нм – режим промежуточного конфайнмента.

Нанокристаллы селенида кадмия выращивались в объеме стекла, куда добавлялся кристаллический *CdSe*. В работе использована фторфосфатная стеклообразующая сис-

тема P_2O_5 -Na₂O-ZnO-AlF₃, позволяющая синтезировать стекло с повышенным содержанием полупроводника. Температура синтеза составляла около 1100°С. Характеристическая температура T_{π} для этих стекол равна 410°С. Выращивание нанокристаллов осуществлялось при термообработке стекла выше T_{π} в процессе диффузионного фазового распада пересыщенного твердого раствора. Отжиг стекол в зависимости от времени приводил к их окрашиванию в цвет от светло-желтого до темно-красного (т.е. положение края оптического поглощения соответствовало области спектра от 0,4 до 0,7 мкм). Использование градиента температуры в печи и механического перемещения позволило получить образцы стекла с непрерывно изменяющимся по длине образца средним размером КТ.

Спектры поглощения исследовались в области края собственного поглощения в спектральном диапазоне 400–620 нм. Они были получены при 300 К и 77 К на установке с двойным монохроматором МДР-6-2 и приемником излучения ФЭУ-100. В качестве источника сплошнного спектра была использована лампа накаливания с эффективной тепловой температурой 3200 К, не имеющая никаких особенностей в спектре излучения в изучаемой области. В обоих случаях цифровая запись спектров поглощения, производимая в наиболее оптически плотной области спектра с отношением сигнал/шум более 30, позволила проводить математическую обработку спектров и, в частности, получать первую и вторую производную оптической плотности. Подобная процедура аналогична спектроскопической методике дифференциального поглощения, использованной в [20].

Оптическая плотность исследуемого образца прямоугольной формы, имеющего постоянную толщину 2 мм, вдоль большей стороны от края до края меняется в 12 раз, что позволяет говорить о непрерывном изменении размеров нанокристаллов CdSe.

Результаты и обсуждение

Хотя качество наших образцов достаточно высокое, неоднородность, тем не менее, остается, а это уширяет линии поглощения в спектрах и скрывает возможные переходы. Тем не менее, даже при комнатной температуре в спектрах поглощения наблюдаются голубой сдвиг края собственного поглощения CdSe и появление вблизи края ряда слабых максимумов. На рис. 1 показаны спектры поглощения исследуемого образца при 300 К. Отдельные спектры соответствуют точкам образца с различными размерами КТ. Такая же структура наблюдается на спектральных кривых оптической плотности (рис. 2), которые являются дискретными линиями поглощения, связанными с проявлением квантоворазмерных эффектов.

Наблюдаемые осцилляции поглощения на кривых 2–5 (рис. 1) соответствуют отдельным линиям поглощения, интервал между которыми составляет величины от 240 до 800 см⁻¹ (0,03–0,1 эВ) и попадает в интервал величины спин-орбитально расщепления кристалла CdSe, составляющего ~4000 см⁻¹ (0,5 эВ). Чтобы количественно обработать экспериментальную информацию и описать квантованный спектр нанокристаллов в зависимости от размера, обычно используется [18, 19] построение зависимости энергии дискретных квантовых переходов как функции энергии первого возбужденного состояния 1S3/2–1Se, которая близка к частоте края собственного поглощения.

Положение частот отдельных квантовых переходов сложно определить прямо из спектра поглощения. Обычно для обнаружения тонкой структуры используется методика дифференциальной спектроскопии [20]. При анализе наших экспериментов мы применяли математическую обработку спектра, используя возможности цифрового сглаживания и дифференцирования. Спектральное поведение оптической плотности для одной из точек нашего образца, которой соответствует кривая поглощения 4 на рис. 1, ее первая и вторая производная представлены на рис. 2.



Рис. 1. Спектры поглощения градиентной стеклообразной матрицы с нанокристаллами селенида кадмия, полученные в разных точках вдоль образца. Температура 300 К. Кривые 1, 2, 3, 4, 5 соответствуют переходу к нанокристаллам меньшего размера



Рис. 2. Оптическая плотность исследуемого образца в точке, соответствующей кривой 4 спектра поглощения (1), а также первая (2) и вторая (3) производные оптической плотности, максимумы которых соответствуют краю поглошения и отдельным линиям спектра поглощения нанокристаллов CdSe

Положение максимума первой производной с достаточной точностью соответствует энергии первого возбужденного состояния $1S_{3/2}-1S_e$ КТ определенного размера, а максимум второй производной – минимумам кривой оптической плотности, т.е. отдельным дискретным линиям поглощения КТ.

Интенсивности оптических переходов между конфайментными состояниями зависят как от симметрии электронных и дырочных состояний, так и от конкретного вида волновых функций. Переходы с уровней размерного квантования с орбитальным квантовым числом l=0 (т.е. *S* состояния) с полным моментом j=1/2 для кристалла CdSe лежат по энергии ниже, чем переходы из состояния с j=3/2, хотя их порядок зависит как от соотношения масс легкой и тяжелой дырок, так и от размера нанокристалла [1]. Два нижних уровня размерного квантования электрона в зоне проводимости являются соответственно состояниями $1S_e$ и $1P_e$ типа. Поэтому основными интенсивными переходами на нижний уровень размерного квантования $1S_e$ будут только переходы $1S_{3/2}$ - $1S_e$ и $2S_{3/2}$ - $1S_e$. Однако из-за смешивания состояний различных валентных подзон в трехзонном приближении наинижайшие уровни размерного квантования не являются чистыми. В частности, *S*-состояния одной подзоны смешиваются с *D*-состояниями других подзон, и в обозначениях, используемых в [19], наинижайшие разрешенные в КТ переходы $-1SDD_{3/2}-1S_e$ и $2SDD_{3/2}-1S_e$.

При исследовании спектра поглощения образца при 77 К были получены результаты, аналогичные результатам при комнатной температуре. На рис. 3 приведено спектральное поведение оптической плотности этого образца в 16 последовательных точках, соответствующих последовательному уменьшению размеров КТ.



Рис. 3. Энергии переходов в спектрах поглощения относительно первого возбужденного состояния как функция энергии первого возбужденного состояния $IS_{3/2}-1S_e$. Пунктиром указано смещение края собственного поглощения и положение спин-орбитально отщепленной зоны

Здесь ось абсцисс – энергия первого возбужденного состояния, достаточно близкая к $E_{\rm g}$. Эта величина значительно более точно измерима, чем квадрат обратного радиуса квантовой точки. По оси ординат отложена разность значений частоты первого возбужденного состояния и частот, наблюдаемых в спектре линий поглощения, соответствующих максимумам второй производной спектра.

Использование в эксперименте нанокристаллов полупроводника *CdSe*, имеющего большое спин-орбитальное расщепление, приводит к тому, что в наблюдаемом интервале энергий присутствует не слишком много дискретных электрон-дырочных переходов. Обращает на себя внимание существование двух почти линейных зависимостей, соответствующих наинижайшим переходам $1SDD_{3/2}-1S_e$ и $2SDD_{3/2}-1S_e$ (обозначения по [19]) и кривых более энергетических переходов, происхождение которых, повидимому, вызвано переходами с дырочных состояний $3SDD_{3/2}$ и $1DS_{1/2}$. Самые высо-

коэнергетические переходы, наблюдаемые в спектре, соответствуют значениям энергий на 3500–4000 см⁻¹ (0,5 эВ) выше, чем значение энергии края поглощения, и демонстрируют антипересечение с уровнем спин-орбитально отщепленной зоны, отмеченным на рис. 3 пунктиром. По данным [19], это переходы с дырочных уровней $2DS_{1/2}$ и $3DS_{1/2}$. Сравнение экспериментальных данных с проведенными расчетами [19] дает возможность привязать полученные зависимости к размерам КТ. Согласно [19], антипересечение последних кривых практически не зависит от параметров расчета и соответствует размерам квантовых точек 4–5 нм. Поэтому вся левая часть рисунка относится к размерам КТ 6–10 нм, а поскольку край спектра поглощения объемного кристалла *CdSe* при температуре 77 К смещается не менее чем 16000 см⁻¹ (~2,0 эВ), зависимости в приближении сильного конфайнмента должны пересекаться в районе 15800–16000 см⁻¹.

Полученная зависимость синбатна теоретически рассматриваемым функциям, опубликованным в работе [21], в которой энергия первого возбужденного состояния *E*₁ обратно пропорциональна квадрату радиуса точки *R* и сдвинута относительно края собственного поглощения объемного кристалла:

$$E_1(R) - E_g = \frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\pi}{R}\right)^2 - 3.572 \cdot \left(\frac{a_E}{R}\right) E_{ex} - 0.248 \cdot E_{ex}.$$

Здесь E_g – ширина запрещенной зоны, E_{ex} – энергия связи экситона в объемном кристалле (энергия Ридберга), a_b – боровский радиус, μ – приведенная масса экситона, R – радиус квантовой точки.

Несоответствие энергии, при которой начинает появляться расщепление электронных и дырочных состояний, с шириной запрещенной зоны объемного кристалла CdSe, а также усиление вклада в спектр поглощения переходов с участием высших возбужденных $nS_{1/2}$ состояний являются проявлениями эффекта промежуточного конфаймента, возникающего при размере нанообразований около 6 нм. Можно предположить, что основной причиной, приводящей к переходу от режима сильного к режиму промежуточного конфайниента, является кулоновское взаимодействие электронов и дырок. С увеличением размера нанокристалла происходит переход от не связанных кулоновским взаимодействием электронно-дырочных пар к связанным и, как следствие, переход от квантованного межзонного поглощения к экситонному. Можно заключить, что переход от режима сильного конфаймента к промежуточному происходит при R>6 нм.

Заключение

Полученные нами экпериментальные данные указывают на то, что режим сильного конфайнмента нарушается уже при размерах нанообразований около 6 нм, что соответствует современным теоретическим моделям. Анализируя сдвиг энергетических состояний для разных размеров нанокристаллов, можно заключить, что переход от режима сильного конфаймента к промежуточному происходит при условии $R>2a_{\rm b}$.

Литература

- Al. L. Efros and A. L. Efros, Fiz. // ФТП. 1982. Т. 16. С. 772; Эфрос Ал.Л., Эфрос А.А. // ФТП. – 1982. – Т.16. – №7. – С. 1209–1214; Григорьян Г.Б., Казарян Е.М., Эфрос Ал.Д., Язева Т.В. // ФТТ. – 1990. –Т. 32. – С. 1772.
- 2. L.E. Brus // J. Chem. Phys. 1984. V. 80. P. 4403.
- 3. Nogami and A. Nakamura // Phys. Chem. Glasses. 1993. V. 34. P. 109.
- 4. S.Woggon, V. Bogdanov, O. Wind, K. H. Schlaad, H. Pier, C. Klingshirn, P. Chatziagorastou, and H. P. Fritz // J. Cryst. Growth. - 1994. - V. 138. - P. 976.
- 5. G. Li and M. Nogami, J. // Appl. Phys. 1994. V. 75. P. 4276.

- 6. J. Alle`gre, G. Arnaud, H. Mathieu, P. Lefebvre, W. Granier, and L. Boudes // J. Cryst. Growth. 1994. V. 138. P. 998.
- H. Mathieu, T. Richard, J. Alle`gre, P. Lefebvre, and G. Arnaud // J. Appl. Phys. 1995. V. 77. – P. 287.
- M. C. Klein, F. Hache, D. Ricard, and C. Flytzanis // Phys. Rev. B 42. 1990. V. 11. -P. 123.
- 9. T. Tokizaki, H. Akiyama, M. Takaya, and A. Nakamura // J. Cryst. Growth. 1992. V. 117. P. 603.
- 10. M. G. Bawendi, W. L. Wilson, L. Rothberg, P. J. Carroll, T. M. Jedju, M. L. Steigerwald, and L. E. Brus // Phys. Rev. Lett. 1990. V. 65. P. 1623.
- 11. V. Esch, K. Kang, B. Fluegel, Y. Z. Hu, G. Khitrova, H. M. Gibbs, S. W. Koch, N. Peygambarian, L. C. Liu, and S. H. Risbud // Int. J. Non. Opt. Phys. – 1992. – V. 1. – P. 25.
- 12. T. Rajh, O. I. Mı'cı'c, and A. J. Nozik // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. P. 11 999.
- O. V. Salata, P. J. Dobson, P. J. Hull, and J. L. Hutchison // Appl. Phys. Lett. 1994. V. 65. – P. 189.
- 14. O. I. Mı'cı'c, C. J. Curtis, K. M. Jones, J. R. Sprague, and A. J. Nozik // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. P. 4966.
- 15. V. Esch, K. Kang, B. Fluegel, Y. Z. Hu, G. Khitrova, H. M. Gibbs, S. W. Koch, N. Peygambarian, L. C. Liu, and S. H. Risbud // Int. J. Non. Opt. Phys. – 1992. – V. 1. – P. 25.
- 16. P. Lefebvre, T. Richard, J. Alle`gre, H. Mathieu, A. Pradel, J. L. Marc, L. Boudes, W. Granier, and M. Ribes // Superlattices Microstruc. 1994. V. 15. P. 447.
- 17. Y. Kayanuma // Phys. Rev. B 38. 1988. P. 9797.
- 18. D. J. Norris and M. G. Bawendi // Phys.Rev. B53. 1996. P.16338.
- 19. T. Rihard // Phys.Rev. B53. 1996. P.7287.
- 20. Гайсин В.А., Карпов С.В., Колобкова. и др. // Физ. тв. тела. 1999. Т.41. №8. С.1505–1514.
- 21. Y. Kayanuma // Phys. Rev. B 41 1990. P.10261.

Микушев Сергей Владимирович	—	Санкт-Петербургский государственный универ- ситет, аспирант, sergey_mikushev@mail.ru
Самоленков Антон Александрович		Санкт-Петербургский государственный универ- ситет, студент, samantic@yandex.ru
Карпов Сергей Владимирович	—	Санкт-Петербургский государственный универ- ситет, доктор физмат. наук, профессор,

serge.karpov@pobox.spbu.ru

УДК 535.214 ТРАНСПОРТИРОВКА И ДЕФОРМАЦИЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ ГРАДИЕНТНЫМИ СИЛАМИ СВЕТОВОГО ДАВЛЕНИЯ А.В. Нелепец, В.А. Тарлыков

В работе на основе лучевого подхода выполнено численное моделирование распределения механических сил, возникающих за счет изменения момента импульса луча при отражении и преломлении его на границе раздела диэлектриков. Предложены две схемы управляемого деформирования ансамблей микрочастиц за счет градиентных сил светового давления.

Ключевые слова: градиентные силы, световое давление, перемещение и деформация микрочастиц

Введение

Одним из значимых достижений лазерной физики является неконтактная манипуляция микрочастицами с помощью лазерного излучения. Впервые возможность захвата и перемещения микрочастиц сфокусированным лазерным излучением была продемонстрирована А. Эшкиным и соавторами в 1987 г. [1, 2].

В настоящее время в биологии и медицине широко используется так называемый «лазерный пинцет». Механизм его действия основан на захвате диэлектрической микрочастицы полем остро сфокусированного лазерного излучения [3]. С помощью лазерного пинцета реализованы захват вирусов и бактерий [2], индуцированный синтез клетки [4], микрооперации в иммунологии и молекулярной генетике [5], исследовано движение хромосом [6].

В работах [7, 8] исследована транспортировка и селективная локализация диэлектрических частиц, в частности, биологических клеток, под действием градиентной силы в поле лазерного излучения с периодической модуляцией интенсивности.

Помимо транспортировки и локализации частиц, лазерное излучение применяется также для деформирования микрочастиц и измерения эластичных свойств биообъектов, например, молекул ДНК [9], эритроцитов [10–12]. Обычно силы светового давления в этих целях применяются для перемещения диэлектрических частиц, прикрепленных к исследуемому объекту [9, 10], однако возможна деформация частиц и непосредственно за счет сил, возникающих на поверхности частицы при облучении ее светом. В [11, 12] исследована деформация эритроцита в поле двух встречно распространяющихся лазерных пучков с гауссовым профилем распределения интенсивности. В этом случае наблюдается продольное удлинение клетки за счет сил рассеяния («scattering forces»), действующих вдоль направления распространения излучения. Преимуществом использования двухлучевой ловушки является отсутствие острой фокусировки лазерного луча и, следовательно, возможность увеличения мощности излучения по сравнению со схемой «лазерного пинцета». Так, экспериментально авторами [12] получено 10% удлинение эритроцита при мощности каждого из лучей, равной 1,4 Вт.

Недостатком двухлучевой ловушки является возможность одновременного деформирования только одной частицы. Кроме того, описанный способ является довольно трудоемким, поскольку требует достаточно точной юстировки для обеспечения устойчивости положения частицы в ловушке.

В настоящей работе исследуется транспортировка и деформация диэлектрических частиц сферической формы за счет градиентных сил оптического поля («gradient forces»), действующих в направлениях, перпендикулярных направлению распростране-

ния света. Для моделирования распределения сил, возникающих на поверхности частицы при ее облучении, использована лучевая модель, основанная на законах геометрической оптики. Установлено, что для деформирования частиц возможно использование градиентных сил. Предложены две простые схемы одновременного воздействия на ансамбли частиц.

Описание модели

Для изучения воздействия градиентных лазерных полей на биологические микрообъекты необходимы адекватная оптическая модель рассматриваемых систем и соответствующее теоретическое описание процессов их пространственной локализации и деформации. С помощью этих моделей открывается возможность аналитического описания процессов деформации и перемещения частиц в жидкости.

Наиболее простыми оптическими моделями таких объектов могут быть однородные диэлектрические частицы сферической формы [13]. Будем считать, что поглощение материала частицы пренебрежимо мало. Такая модель может быть адекватной многим биологическим клеткам, таким, например, как эритроциты, имеющие однородную протоплазму и принимающие сферическую форму при гипоосмотическом набухании.

Теоретический расчет сил, возникающих на поверхности частицы вследствие действия сил светового давления, для однородной сферической частицы может быть осуществлен с помощью различных приближений. В зависимости от соотношения размера частицы и длины волны излучения рассматривают два предельных случая. Когда размер частицы много больше длины волны ($d/\lambda>10$), взаимодействие излучения с частицей может быть описано с помощью модели лучевой оптики, построенной на основе законов геометрической оптики [11]. Когда размер частицы много меньше длины волны излучения ($d<<\lambda$), сила давления, действующая на частицу в поле излучения с градиентом интенсивности, описывается моделью электромагнитных сил [14].

В работе для описания взаимодействия электромагнитного излучения оптического диапазона с биологическими объектами применяется лучевая модель, поскольку для большинства биологических клеток (например, диаметр эритроцита составляет ~7,5 мкм [15]) условие применимости этой модели при использовании излучения видимого диапазона выполняется.

В рамках лучевой модели падающее излучение рассматривается в виде набора отдельных лучей, каждый из которых имеет собственное направление распространения, собственную интенсивность и, следовательно, собственный момент импульса. В оптически однородной среде эти лучи распространяются прямолинейно, и их распространение может быть описано в соответствии с законами геометрической оптики.

При падении луча под углом θ_i на поверхность раздела двух диэлектриков с показателями преломления n_0 и n_1 энергия луча распределяется между преломленным и отраженными лучами.

Угол преломления определяется законом Снелля [16], $n_0 \cdot \sin \theta_i = n_1 \cdot \sin \theta_t$, где n_1 – показатель преломления частицы, n_0 – показатель преломления окружающей среды, θ_t – угол преломления. Энергетические коэффициенты отражения и преломления определяются по формулам Френеля для излучения, поляризованного параллельно (1а) и перпендикулярно (1б) плоскости падения [16]:

$$\rho_1 = \frac{tg^2(\theta_i - \theta_t)}{tg^2(\theta_i + \theta_t)}, \ \tau_1 = \frac{\sin(2\theta_i) \cdot \sin(2\theta_t)}{\sin^2(\theta_i + \theta_t) \cdot \cos^2(\theta_i - \theta_t)},$$
(1a)

$$\rho_2 = \frac{\sin^2(\theta_i - \theta_t)}{\sin^2(\theta_i + \theta_t)}, \ \tau_2 = \frac{\sin(2\theta_i) \cdot \sin(2\theta_t)}{\sin^2(\theta_i + \theta_t)}.$$
(16)

Каждый из лучей имеет определенный момент импульса, модуль которого пропорционален энергии луча *E* и показателю преломления среды, в которой он распространяется:

$$\vec{p} = \frac{E \cdot n}{c}, \tag{2}$$

где *с* – скорость распространения света в вакууме. Изменение момента импульса, возникающее на поверхности раздела двух сред, равно

$$\overrightarrow{\Delta p} = \overrightarrow{p_i} - \overrightarrow{p_r} - \overrightarrow{p_t}, \qquad (3)$$

где $\vec{p_i}$ – момент падающего луча, $\vec{p_r}$ – момент отраженного луча, $\vec{p_t}$ – момент преломленного луча. Разность моментов компенсируется механической силой, приложенной в точке падения. Направление вектора этой силы определяется направлением вектора разности моментов, а модуль определяется из соотношения

$$\left|\vec{F}\right| = \frac{\Delta p}{\Delta t} = \frac{\Delta E \cdot n}{\Delta t \cdot c} = \frac{P \cdot n}{c}.$$
(4)



Рис. 1. Возникновение механических сил при прохождении луча через сферу (а), определение относительной интенсивности луча (б)

Пройдя сферу, луч вновь попадает на границу раздела двух сред, от которой часть излучения отражается, а другая часть, преломившись, выходит из сферы, если угол падения луча на нижнюю часть сферы не превосходит критического угла, при котором реализуется эффект полного внутреннего отражения. В точке выхода луча также возникает механическая сила, компенсирующая изменение импульса луча вследствие его преломления и отражения (рис. 1, а).

При рассмотрении сил светового давления, действующих на частицу, обычно выделяют две компоненты вектора: компоненту, действующую вдоль направления распространения излучения – силу рассеяния $\vec{F_s}$, и компоненту, действующую в направлении, перпендикулярном направлению распространения излучения – градиентную силу $\vec{F_g}$.

Моделирование распределения сил

С помощью описанного способа может быть рассчитано распределение сил, действующих на поверхность частицы при облучении ее световым излучением с различными профилями интенсивности. Для этого каждому падающему лучу может быть придано некоторое значение интенсивности, определяемое координатой луча (рис. 1, б).

На рис. 2 приведены результаты моделирования распределения сил, действующих на диэлектрическую частицу, облученную световым пучком с плоским волновым фронтом и гауссовым распределением интенсивности. Моделирование выполнено с помощью специально разработанного программного обеспечения, позволяющего проводить трассировку лучей и расчет механических сил, возникающих за счет изменения момента импульса луча при отражении и преломлении на границе раздела диэлектриков.



Рис. 2. Распределения сил, возникающих при облучении частицы лазерным излучением: (a) – $n_0 < n_1$; (b) – $n_0 > n_1$; (b) – $n_0 < n_1$, частица смещена с оси пучка на 0,25*r*

Расчет показывает, что при преломлении и отражении лучей на границе раздела диэлектриков возникают силы, направленные в сторону среды с меньшим показателем преломления. В случае, когда показатель преломления материала частицы больше показателя преломления окружающей среды, частица растягивается (рис. 2, а). Если же показатель преломления окружающей среды превышает значение показателя преломления частицы, то частица испытывает сжатие (рис. 2, б).

Силы рассеяния, действующие на нижнюю часть шара, превосходят по абсолютной величине силы, действующие на верхнюю часть. Для осевого луча различие составляет величину порядка 10%. Этим различием обусловлено движение частицы вдоль направления распространения света. Направление движения (к источнику света или от него) определяется соотношением показателей преломления объекта и окружающей среды. Следует заметить, что величины сил, приложенных к поверхности частицы и деформирующих частицу, существенно превышают величины сил, перемещающих частицу в продольном направлении.

В случае, когда сферическая частица находится на оси пучка, профиль распределения сил имеет вращательную симметрию. Силы, действующие в поперечном направлении пучка, скомпенсированы. При смещении частицы с оптической оси градиентные силы, действующие на правую и левую часть частицы, оказываются нескомпенсированными. При $n_0 < n_1$ их результирующая стремится вернуть частицу на ось пучка (рис. 2, в). Таким образом, частица фиксируется в максимуме интенсивности пучка за счет градиентных сил и перемещается в направлении распространения света. При $n_0 < n_1$ частица выталкивается из области с высокой интенсивностью излучения в область с меньшей интенсивностью.

Результаты моделирования показывают, что все силы, возникающие на поверхности шара, направлены по нормали к поверхности, что согласуется с результатами теоретического рассмотрения. Следовательно, градиентная составляющая силы увеличивается с ростом угла падения (т.е. вдали от оси сферической частицы).

Деформирование частиц в полях с периодической модуляцией интенсивности

Поля с периодической пространственной модуляцией интенсивности могут быть использованы для одновременного воздействия на ансамбли частиц. Простейший способ создания таких полей – двулучевая интерференция, результатом которой является гармоническая модуляция интенсивности интерференционного поля.

Пусть частица находится в начале координат и в минимуме интенсивности. В этом случае силы, действующие на правую и левую половины шара, оказываются скомпенсированными, следовательно, частица находится в равновесии и не перемещается в поперечном направлении.



Рис. 3. Профиль интенсивности интерференционного поля (а); распределение сил, приложенных к поверхности шара: (б) – $n_0 < n_1$, (в) – $n_0 > n_1$

В зависимости от соотношения показателей преломления материала частицы и окружающей среды усилия, приложенные к поверхности частицы, могут растягивать или сжимать ее (рис. 3). Отметим, что в обоих случаях максимальная интенсивность поля приходится на периферические части объекта, и, следовательно, падение света вызывает появление преимущественно градиентной составляющей сил светового давления. На центр частицы (приосевую область) приходится минимум интенсивности поля, следовательно, действие сил рассеяния оказывается минимизированным.

Однако в случае схемы растяжения частицы (рис. 3, б), реализуемой при условии $n_0 < n_1$, за счет фокусирующих свойств диэлектрического шара лучи, проходящие сквозь частицу, достигают нижней границы ближе к оптической оси, поэтому силы рассеяния, действующие на нижнюю границу, оказываются сопоставимыми по величине с градиентными силами. В случае схемы сжатия, реализуемой при $n_0 > n_1$, свет частицей не фокусируется, поэтому силы рассеяния, действующие на верхнюю и нижнюю части шара, оказываются равными по величине и компенсируют друг друга. Кроме того, поскольку частицы выталкиваются из областей с высокой интенсивностью излучения, уменьшает-

ся доза излучения, которой подвергается объект, что важно для исследования биологических клеток.

Существенное преимущество имеет схема сжатия частицы с точки зрения устойчивости положения частицы в минимуме интенсивности поля. Поскольку при $n_0 > n_1$ частица выталкивается из областей с высокой интенсивностью в области с меньшей интенсивностью, при малых отклонениях частицы из положения равновесия возникают нескомпенсированные силы, действующие вдоль градиента интенсивности поля и стремящиеся вернуть частицу в положение равновесия. Следовательно, положение частицы в минимуме интенсивности поля при $n_0 > n_1$ можно охарактеризовать как положение устойчивого равновесия.

В случае схемы растяжения при малых смещениях частицы из положения равновесия возникают нескомпенсированные силы, стремящиеся втянуть частицу в один из рядом расположенных максимумов интенсивности, поэтому положение частицы в минимуме интенсивности поля при $n_0 < n_1$ является положением неустойчивого равновесия.

Таким образом, схема сжатия частицы является более перспективной для целей управляемого деформирования ансамблей частиц. Эта схема является достаточно простой и легко реализуемой. Помимо создания интерференционных полей, периодическая модуляция интенсивности оптического поля с нужным профилем интенсивности может быть получена как при дифракции излучения на различных дифракционных оптических элементах, так и при помощи эффекта Тальбота. Для управления величинами сил, действующих на частицы, может выбираться как профиль интенсивности поля, так и мощность излучения.

Заключение

В работе на основе лучевого подхода выполнено численное моделирование распределения механических сил, возникающих за счет изменения момента импульса луча при отражении и преломлении его на границе раздела диэлектриков.

Распределение сил существенно зависит от профиля интенсивности излучения и соотношения показателей преломления материала частицы и окружающей среды. В случае, когда показатель преломления материала частицы превышает показатель преломления окружающей среды, механические силы, приложенные к поверхности частицы, стремятся растянуть ее и втянуть в области максимальной интенсивности оптического поля. В случае, когда показатель преломления окружающей среды превышает показатель преломления окружающей среды превышает показатель преломления окружающей среды превышает показатель преломления частицы, силы стремятся сжать частицу и вытолкнуть ее из областей с высокой интенсивностью поля.

Предложены два способа управляемого деформирования ансамблей частиц. Показано, что с точки зрения устойчивости положения частицы, а также минимума сил рассеяния и минимума экспозиции более перспективным является способ сжатия частиц, реализуемый при $n_0 > n_1$.

Полученные результаты могут служить созданию методов оценки механических свойств деформируемых микрообъектов, в том числе биологических клеток, что важно для диагностирования их функционального состояния и различных патологий.

Литература

- 1. Эшкин А. Давление лазерного излучения // Успехи физических наук. 1973. Т. 110. – № 1. – С. 101–116.
- 2. Ashkin A. and Dziedzic J.M. Optical Trapping and Manipulation of Viruses and Bacteria // Science. – 1987. – V. 235. – № 4795. – P. 1517–1520.

- 3. Rohrbach A. and Stelzer E. Optical Trapping of Dielectric Particles in Arbitrary Fields // Journal of the Optical Society of America A. 2001. № 18. P. 839–853.
- Steubing R.W., Cheng S., Wright W.H., Numajiri Y., Berns M.W. Laser induced cell fusion in combination with optical tweezers: The laser cell fusion trap // Cytometry. 1991. – V.12. – № 6. – P. 505–510.
- Seeger S., Monajembashi S., Hutter K.J., Futterman K.J., Wolfrum J., Greulich K.O. Making light work with optical tweezers // Cytometry. – 1991. – V.12. – № 6. – P. 497-504.
- Berns M.W., Wright W.H., Tromberg B.J., Profeta G.A., Andrews J.J., Walter R.J. Use of a laser-induced optical force trap to study chromosome movement on the mitotic spindle // Proc Natl Acad Sci U S A. – 1989. – V. 86. – № 12. – P. 4539–4543.
- 7. Афанасьев А.А., Рубинов А.Н., Севбитов С.Н. Пространственно-временная динамика концентрационного отклика сферических частиц в поле интерферирующих лазерных волн // Оптика и спектроскопия. – 2004. – Т. 96. – № 6. – С. 990–995.
- Rubinov A.N., Katarkevich V.M., Afanas'ev A.A., Efendiev T.Sh. Interaction of interference laser field with on ensemble of paticles in liquid // Optics Communications. 2003. – V. 224. – P. 97–106.
- Chu S. Laser Manipulation of Atom and Particles // Science. 1991. V. 253. № 5022. – P. 861–865.
- 10. Chee C.Y., Lee H.P., Lu C. Using 3 D fluid-structure interaction model to analyse the biomechanical properties of erythrocyte // Physics Letters A. 2007. Режим доступа: www.elsevier.com/doi:10.10/j.physleta.2007.09.067
- 11. Guck J., Ananthakrishnan R., Moon T.J., Cunningham C.C. Optical Deformability of Soft Biological Dielectrics // Physical review letters. 2000. V. 84. № 23. P. 5451–5454.
- 12. Guck J., Ananthakrishnan R., Cunningham C.C. Stretching biological cells with light // Journal of Physics. 2002. № 14. P. 4843–4856.
- Афанасьев А.А., Рубинов А.Н., Курочкин Ю.А., Михневич С.Ю., Ермолаев И.Е. Локализация частиц сферической формы под действием градиентной силы в интерференционном поле лазерного излучения // Квантовая электроника. – 2003. – Т. 33. – № 3. – С. 250–254.
- 14. Yi-Ren C., Long H., Sien C. Optical trapping of a spherically symmetric rayleigh sphere: a model for optical tweezers upon cells // Opt. Comm. 2005. № 246. P. 97–105.
- 15. Бессмельцев С.С., Лендяев А.В., Скворцова Ю.А., Тарлыков В.А. Лазерная дифрактометрия оптических и механических свойств эритроцитов // Оптический журнал. – 2000. – Т. 67. – № 4. – С. 47–52.
- 16. Борн М., Вольф Э. Основы оптики. 2-е изд., исправл. М.: Наука, 1972. 720 с.

Нелепец Андрей Викторович	 Санкт-Петербургский государственный универ- ситет информационных технологий, механики и оптики, аспирант, andreyn@mail.ru
Тарлыков Владимир Алексеевич	 Санкт-Петербургский государственный универ- ситет информационных технологий, механики и оптики, доктор технических наук, профессор,

tarlykov@mail.ru

УДК 536.763 О ПОСТРОЕНИИ МОДЕЛИ СПИНОДАЛЬНОГО РАСПАДА ФАЗ ПРИ ГИПЕРБОЛИЧЕСКОЙ ДИФФУЗИИ А.А. Бормотаева, И.Ю. Попов

На основе уравнения гиперболического типа построено математическое описание процесса спинодального распада фаз в условиях высокоскоростной диффузии. При относительно небольших скоростях массопереноса компонентов модель согласуется с теорией Кана-Хильярда. Проведено численное исследование, отражающее изменение границ областей вследствие образования новых фаз. Ключевые слова: спинодальный распад, гиперболическая диффузия

Введение

Рассматривается модель спинодального распада фаз в условиях гиперболической диффузии, когда скорость распада фаз превосходит скорость фазовой трансформации. В результате этого процесса могут образовываться материалы с телесными областями фаз малых размеров, что представляет интерес для синтеза высокотемпературных сверхпроводников, дисперсионно-упрочненных материалов и др. Используемая модель основана на уравнении гиперболического типа [1], которое при относительно небольших скоростях массопереноса компонентов согласуется с классической моделью Кана-Хильярда [2, 3]. Численный анализ проведен конечно-разностным методом с учетом изменения границ области вследствие быстрого образования новых фаз, а также влияния, оказываемого ими на диффузионный процесс в окрестности границ.

Спинодальный распад

К спинодальному распаду фаз относят появление концентрационных неоднородностей с выраженным пространственным масштабом [4]. Появление таких неоднородностей весьма разнообразно, однако соответствует неким основополагающим принципам, что привело к созданию теории спинодального распада [5]. Классиками направления стали Кан и Хильярд, предложившие математическое описание кинетики роста сравнительно небольших флуктуаций от среднего состава на ранних этапах расслоения. Теория Кана-Хильярда не объясняет зарождение новой фазы, но эффективно применяется к рассмотрению эволюции заранее созданных концентрационных неоднородностей (зародышей). Наилучшее соответствие экспериментальным данным теория показывает в системах низкой подвижности, таких как стекла, твердые растворы, сплавы металлов. Их общей характеристикой является относительно небольшая скорость массопереноса компонентов. С учетом времени диффузионной релаксации, которое может быть сопоставимо со временем структурной релаксации процесса фазообразования, авторы [1] предложили использовать гиперболическое уравнение, по существу, отличающееся от уравнения Кана-Хильярда наличием «волновой» составляющей в описании процесса переноса. Развивая идею, распространим подход [1] на случай, когда область протекания спинодального распада динамически меняется (сужается) благодаря исключению частей, соответствующих вновь образованным фазам.

Построение модели

Следуя [1], примем для описания диффузионного процесса систему уравнений

$$T_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial t^2} + \frac{\partial C_i}{\partial t} = -K_i \Delta^2 C_i + D_i \Delta C_i,$$

где T_i – время диффузионной релаксации *i*-го компонента, C_i – концентрация *i*-го компонента в распадающейся фазе, t – время, K_i – некоторый положительный коэффициент, D_i – коэффициент диффузии *i*-го компонента, Δ – оператор Лапласа. В случае двухкомпонентной фазы система состоит из одного уравнения для переменной $C \equiv C_1$, поскольку концентрация второго компонента $C_2 = 1 - C_1$. Для простоты ограничимся рассмотрением спинодального распада двухкомпонентной фазы, считая концентрацию C функцией от *x*, *y*, *t*. Изначально положим C(x,y,t) постоянной, что соответствует условию химической однородности фазы, и зададим распределение $\partial C/\partial t|_{t=0}$. Значения производной в начальный момент времени характеризуют концентрационные неоднородности – зародышеобразующие центры новых фаз. Диффузионный процесс и сопутствующие фазовые переходы подчиним условиям 1–8.

1. Распределение $\partial C/\partial t|_{t=0}$ предполагает сохранение количества вещества компонент так, чтобы рост концентрации $C = C_1$ в точности компенсировался ростом $C_2 = 1 - C_1$.

2. Размеры зародышеобразующих центров и их влияние на состав окрестного вещества незначительны по сравнению с расстояниями между этими центрами.

3. При увеличении концентрации одного из компонент сверх определенного предела, обозначим его C_{sn} , происходит образование новой фазы.

4. В области, занимаемой вновь образованной фазой, концентрация считается постоянной, и величина ее определяется исходя из сохранения количества вещества.

5. Первичное возникновение новой фазы влечет за собой фазовую трансформацию другого компонента в смежных областях, что, в свою очередь, приводит к новой «волне» концентрации и трансформации первого компонента, и т.д.

6. Лавинообразный процесс фазовой трансформации в смежных областях прекращается, если концентрация компонента не может превысить некоторое значение $C_{\kappa p2}$ ($C_{\kappa p2} < C_{\kappa p1}$) – эффект разбегающихся из центра волн, когда каждая последующая волна по высоте не превосходит предыдущую.

7. Время протекания фазовой трансформации в исходном центре, а также время инициированных трансформаций в смежных областях считается пренебрежимо малым в сопоставлении со временем основного диффузионного процесса.

8. На границах областей, соответствующих разным фазам, функция C(x,y,t) имеет разрыв первого рода и условно полагается равной постоянной C(x,y,0). Производная $\partial C/\partial n$ по нормали к границе области также условно считается равной $+\infty$, либо $-\infty$.

Наибольшую сложность представляет описание условий, при которых происходит фазовая трансформация. Мы допускаем, что первоначально достаточно превышения концентрацией некоторого порога $C_{\kappa p1}$, а последующие инициированные трансформации имеют место, если только концентрация больше $C_{\kappa p2}$. В действительности для перехода может требоваться критическое превышение количества вещества компонента, чему в модели следует сопоставить условие на концентрацию уже не в точке, а в области. Принципиальным остается факт, что исходное уравнение описывает только сам диффузионный процесс, а для учета фазовых преобразований требуются дополнительные построения, в частности, «отражение» волны концентрации при фазовом переходе. Придерживаясь требований 1–8, рассмотрим проблему с точки зрения численного эксперимента.

Численное исследование

В моделировании спинодального распада выделим два этапа: развитие концентрационных неоднородностей и последовательность фазовых трансформаций. Первый этап подчинен основному уравнению, приближенное решение которого получим конечно-разностным методом на сетке с шагом h по x и y, и шагом τ по t, вводя схему:

$$\frac{T}{\tau^{2}} (C_{ijk+1} - 2C_{ijk} + C_{ijk-1}) + \frac{1}{2\tau} (C_{ijk+1} - C_{ijk-1}) = -\frac{K}{h^{4}} (\sigma_{2} \Lambda_{2}(C, i, j, k-1, \sigma_{1}) + (1 - \sigma_{2}) \Lambda_{2}(C, i, j, k, \sigma_{1})) + \frac{D}{h^{2}} (\sigma_{2} \Lambda_{1}(C, i, j, k-1, \sigma_{1}) + (1 - \sigma_{2}) \Lambda_{1}(C, i, j, k, \sigma_{1})),$$

где

$$\begin{split} \Lambda_1(C,i,j,k,\sigma_1) &= -\frac{1}{12} \Big(C_{i-2jk} + C_{i+2jk} + C_{ij+2k} + C_{ij-2k} \Big) + \frac{4}{3} \Big(C_{i-1jk} + C_{i+1jk} + C_{ij+1k} + C_{ij-1k} \Big) - \\ &- 5 \Big(0,5\sigma_1(C_{ijk+1} + C_{ijk-1}) + (1 - \sigma_1) C_{ijk} \Big) , \\ \Lambda_2(C,i,j,k,\sigma_1) &= C_{i+2jk} + C_{i-2jk} + C_{ij+2k} + C_{ij-2k} - 8 \Big(C_{i+1jk} + C_{i-1jk} + C_{ij+1k} + C_{ij-1k} \Big) + \\ &+ 20 \Big(0,5\sigma_1(C_{ijk+1} + C_{ijk-1}) + (1 - \sigma_1) C_{ijk} \Big) + 2 \Big(C_{i+1j+1k} + C_{i-1j+1k} + C_{i-1j-1k} + C_{i-1j-1k} \Big) , \end{split}$$

 C_{ijk} – значение функции C(x,y,t) в (i, j) – узле сетки по x, y (обозначим ее Ω) и при $t = k\tau$.

Эта явная трехслойная схема с весами σ_1 и σ_2 определена на тринадцатиточечном шаблоне и является двумерным аналогом схемы Дюфорта–Франкела [6, с. 276–294]. В зависимости от выбора σ_1 и σ_2 , она условно устойчива при $\tau = O(h^2)$ и имеет второй порядок аппроксимации по τ и h: $O(h^2 + \tau^2)$, либо имеет абсолютную устойчивость (при любых h и τ) и условную аппроксимацию при $\tau = O(h^2)$. На первом слое по времени (t = 0) полагаем концентрацию постоянной C_0 и, с учетом требований 1–2 при построении модели, аппроксимируя $\partial C/\partial t |_{t=0}$, задаем концентрацию на втором слое $(t = \tau)$. Отдельно взятая концентрационная неоднородность с центром в точке (x_0, y_0) может, например, быть задана значениями функции $f(\rho) = C_0 + h(r - \rho^{\alpha})/(R + \rho^{\beta})$ в узлах сетки, где $\rho = \sqrt{(x - x_0)^2 + (y - y_0)^2}$, а параметры h, r, R, α, β определяют характеристики начального «всплеска». На рис. 1 показано сечение второго слоя плоскостью $y = y_0$ (по горизонтали изменяется x, локальный максимум при $x = x_0$).



Рис. 1. Сечение второго слоя плоскостью у=у₀

Значения концентрации на каждом из последующих временных слоев вычисляются по двум предшествующим, согласно приведенной разностной схеме. Локальный характер неоднородностей позволяет считать концентрацию постоянной в окрестности границы исходной области. Также, имея в виду требование 2, пренебрегаем влиянием неоднородностей друг на друга.

Последовательность фазовых трансформаций – второй этап – начинается с момента превышения концентрацией значения $C_{\kappa p1}$. Растущая неоднородность достигает критических размеров, происходит первичный распад фаз, чему в модели соответствует выделение двух областей на сетке Ω . Первая область, обозначим ее D_1 , определяется
как связное подмножество узлов сетки Ω , на которых $C \ge C_0$, содержащее узел, где превышен порог С_{кл}. При выбранных начальных условиях область D₁, приближенно, – круг с центром в точке (x_0, y_0) . Смежная с ней область D_2 , приближенно, – кольцо, охватывающее D_1 , соответствует избытку концентрации $C_2 = 1 - C_1$ ($C = C_1$). В пределах D₁ рассчитываем количество вещества первого компонента и полагаем концентрацию постоянной, исходя из закона сохранения. Внешнюю, несмежную с D_1 границу D_2 находим, также опираясь на закон сохранения, полагая в D_2 концентрацию постоянной, а избытки количества вещества компонент компенсированными между D_1 и D_2 . Неоднозначность такого выбора позволяет ввести в модель дополнительные управляющие критерии в соответствии с параметрами материалов. Мы же на данном этапе предполагаем, что «выравнивание» концентрации при фазовом переходе должно происходить при условии минимизации перераспределения вещества компонент. Вторичный (индуцированный) распад начинается с внешних границ D_2 посредством «отражения» волны концентрации. Численно, в рамках трехслойной разностной схемы, отражению соответствует обмен предыдущего и последующего слоев по *t*. Изменение концентрации продолжается согласно исходному уравнению вне области D_2 , но в «противоположном» направлении. Границу с областью D_2 считаем условной (требование 8), а сам процесс отражения и формирования третьей и последующих областей распавшихся фаз мгновенным в окрестности выделенной особенности по отношению к диффузионному процессу в целом.

На рис. 2 изображено сечение уже закончившегося распада. Центральный горизонтальный отрезок – сечение области D_1 , два соединенных с ним пунктирной линией нижних отрезка – сечение D_2 , затем D_3 и т.д. Разбегание волн концентрации прекратится, когда на очередном шаге высота волны не превысит уровня $C_{\kappa p2}$.



Рис. 2. Сечение C(x,y,t) после завершения распада

Заключение

Результаты моделирования спинодального распада показывают процесс формирования той или иной фазовой структуры в зависимости от изначально заданных концентрационных неоднородностей. Уравнение гиперболического типа чувствительно к малым неоднородностям на фоне равновесия, что соответствует реальным особенностям, таким как дефекты упаковки в кристаллах, ассоциаты в расплавах и пр. Целенаправленное формирование определенного структурного состояния посредством включения телесных фаз малых размеров – эффективный способ получения материалов с требуемыми свойствами.

Литература

1. Антонов Н.М., Гусаров В.В., Попов И.Ю. Модель спинодального распада фаз в условиях гиперболической диффузии // Физика твердого тела. – 1999. – Т. 41. – № 5. – С. 907–909.

- 2. J.W. Cahn, J.E. Hilliard // J. Chem. Phys. 1958. Vol. 28. P. 258.
- 3. J.W. Cahn, J.E. Hilliard // J. Chem. Phys. 1959. Vol. 29. P. 131.
- Горностырев Ю.Н. Образование структур при диффузионно-контролируемых превращениях // В сб. Фазовые и структурные превращения в стали. – Магнитогорск, 2001. – Вып. 3. – С. 22–47.
- 5. Скрипов В.П., Скрипов А.В. Спинодальный распад (Фазовый переход с участием неустойчивых состояний) // УФН. 1979. Т. 128. Вып. 2. С. 193–231.
- 6. Самарский А.А. Теория разностных схем: Уч. пособие. М.: Наука, 1983. 616 с.

Бормотаева Анна Алексеевна

 Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, аспирант, luna11555@mail.ru

Попов Игорь Юрьевич

 Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, доктор физ.-мат. наук, профессор, ророу@mail.ifmo.ru

УДК 666.11.01 О ВЛИЯНИИ ИОНОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА СТРУКТУРУ ФТОРОФОСФАТНЫХ СТЕКОЛ СОСТАВА Ba(PO₃)₂ – MgCaSrBaAl₂F₁₄ А.Н. Власова, Т.В. Бочарова, Н.О. Тагильцева

Фторофосфатные стекла являются одними из представителей класса фторидных стекол и сочетают в себе свойства, которые делают возможным их использование в волоконной и лазерной оптике. Таким образом, целью работы являлось изучение влияния ионов активаторов на структуру стекол состава 5Ba(PO₃)₂ – 95MgCaSrBaAl₂F₁₄, соактивированных европием и тербием. Анализ полученных в ходе работы данных показывает, что структура стекла существенно зависит от концентрации вводимого активатора. **Ключевые слова:** активатор, концентрация активатора, наведенное поглощение, парамагнитный центр,

Ключевые слова: активатор, концентрация активатора, наведенное поглощение, парамагнитный цент структура стекла, фторофосфатное стекло

Введение

Фторофосфатные стекла являются одними из представителей класса фторидных стекол и сочетают в себе свойства, которые делают возможным их использование в волоконной и лазерной оптике. К этим свойствам можно отнести широкий диапазон прозрачности (200–600 нм), высокую механическую прочность, химическую устойчивость, а также высокую по сравнению с кислородсодержащими стеклами радиационно-оптическую устойчивость [1].

Необходимо отметить уникальное свойство исследуемой псевдобинарной системы метафосфат бария – усовит (Ba(PO₃)₂ – MgCaSrBaAl₂F₁₄): в активированных стеклах с малыми добавками метафосфата бария наблюдается значительное снижение величины рэлеевского рассеяния по сравнению с неактивированными стеклами.

Целью данной работы являлось изучение влияния ионов активаторов на структуру фторофосфатных стекол состава Ba(PO₃)₂ – MgCaSrBaAl₂F₁₄.

Методы исследования

Все исследованные стекла были синтезированы на кафедре технологии стекла и общей технологии силикатов СПбГТИ (ТУ). Синтез фторофосфатных стекол осущест-

влялся в тиглях из стеклоуглерода марки СУ-2000 под крышкой из того же материала в печи с карборундовыми нагревателями. Для синтеза использовали сырье из химических реактивов квалификации «осч», а также бой монокристаллов. Оптимальной для данных систем являлась температура синтеза 1173–1273 К, длительность 60 мин. Для получения бессвильного однородного стекла и предохранения материала варочного сосуда от окисления синтез проводили в атмосфере осушенного аргона особой чистоты («осч»). Для получения образцов стекол с высокой долей фторидной компоненты с целью предотвращения кристаллизации проводилось охлаждение стекломассы со скоростью 2 град/с непосредственно в тигле при помещении его в специальный блок. Отливку стекломассы проводили в графитовые и стальные формы с последующим отжигом в муфельной печи при температурах ~ 643 К. Полученные стекла имели вид дисков диаметром 30 мм и толщиной 6–7 мм. В связи с летучестью фтора синтез большей части активированных стекол одного и того же состава осуществлялся не менее 2–3 раз.

Исследования методами оптической и ЭПР спектроскопии на образцах стекол параллельных синтезов дали воспроизводимые результаты.

Плотность измеряли методом гидростатического взвешивания. Этот метод применяют преимущественно в том случае, когда по каким-либо причинам нежелательно разрушать образец стекла. Метод основан на законе Архимеда и сводится, в конечном счете, к нахождению объема жидкости, вытесненной образцом стекла при его погружении в эту жидкость.

При измерениях показателя преломления использовали рефрактометр ИРФ-23, который позволяет определить показатель преломления с точностью до $\pm 10^{-4}$. Кроме того, использовались такие традиционные методы исследования, как оптическая и ЭПР спектроскопия. Спектры оптического поглощения были получены на спектрофотометре SPECORD M 40, спектры ЭПР – на модифицированном радиоспектрометре РЭ-1306. Облучение образцов проводилось на источнике γ -квантов ⁶⁰Со до доз 10^6 –2· 10^6 Р.

Результаты и их обсуждение

В соответствии с целью работы изучали зависимости плотности, показателя преломления и рефракции от концентрации введенного европия.

На рис. 1 представлена зависимость плотности стекол состава $5Ba(PO_3)_2 - 95MgCaSrBaAl_2F_{14}$, активированных ионами тербия и европия, от концентрации вводимого европия.



Рис. 1. Зависимость плотности стекол состава $5Ba(PO_3)_2 - 95MgCaSrBaAl_2F_{14}$, соактивированных TbF₃ и EuF₃: концентрация TbF₃ – 0,1 мол. %, концентрация EuF₃ менялась в пределах (0,001 – 1,2) мол. %), от концентрации EuF₃

Из рис.1 видно, что наблюдается немонотонный характер изменения плотности.

Представляется естественным предположение, что при увеличении концентрации EuF_3 должен наблюдаться и рост плотности. В действительности же монотонный рост наблюдается только при концентрации ионов Eu^{3+} , превышающей 0,1 мол. %. В то же время в областях концентраций (0-0,01) мол. % и (0,03–0,1) мол. % EuF₃, плотность стекла снижается. Данный факт свидетельствует о том, что степень увязанности сетки стекла невелика, и только в области от 0,01 до 0,02 мол. % содержания ионов европия происходит уплотнение сетки.

На рис. 2, 3 показаны зависимости показателя преломления и молярной рефракции, рассчитываемой по формуле Лоренц-Лорентца, от концентрации вводимого европия.



Рис. 2. Зависимость показателя преломления стекол состава $5Ba(PO_3)_2 - 95MgCaSrBaAl_2F_{14}$, соактивированных 0.1 мол. % TbF_3 и различными концентрациями EuF_3 , от концентрации EuF_3



Рис. 3. Зависимость показателя преломления стекол состава $5Ba(PO_3)_2 - 95MgCaSrBaAl_2F_{14}$, соактивированных 0.1 мол. % TbF₃ и различными концентрациями EuF₃, от концентрации EuF₃

Известно, что характер изменения рефракции отражает структурные перестройки, происходящие в стекле, в отличие от изменения плотности. Из рис. 2 видно, что наблюдаются особенности в области 0,01 мол. % и 0,1 мол. % EuF₃.

Косвенным методом, позволяющим судить о структурных перестройках, является спектроскопия наведенного оптического и ЭПР поглощения. Известно, что воздействие γ -излучения приводит к созданию в матрице стекла собственных радиационных центров [2]. В фосфатном стекле такими центрами являются дырочные PO₄²⁻ центры и центры PO₃²⁻ дырочной и электронной природы. Создание таких центров приводит к появлению в спектрах наведенного оптического поглощения полос наведенного поглощения с максимумами 18 800 см⁻¹ и 25 000 см⁻¹ для PO₄²⁻ и PO₃²⁻ центров соответственно.

На рис. 4 изображены разностные спектры наведенного оптического поглощения стекол системы 5 Ва(PO₃)₂ · 95 MgCaSrBaAl₂F₁₄, соактивированных Eu³⁺ и Tb³⁺. Спектр представляет собой суперпозицию полос поглощения, обусловленных дырочными центрами PO₄²⁻ (v_{max} = 18 800 см⁻¹), электронными центрами PO₃²⁻ и радиационновосстановленным европием (v_{max} \approx 30 000 см⁻¹). Из рис. 4 видно, что с увеличением концентрации европия падает интенсивность наведенного поглощения в области 20 000–27 000 см⁻¹ и увеличивается интенсивность полосы в области 30 000 см⁻¹. Это указывает на то, что увеличение концентрации европия в обеих валентных формах приводит к конкуренции за захват свободных носителей между Eu²⁺ и PO₄²⁻ и Eu³⁺ и PO₃²⁻, причем второй процесс протекает наиболее интенсивно. В пользу этого объяснения можно привести тот факт, что наблюдается рост концентрации радиационновосстановленного европия, ответственного за полосу поглощения в области 30 000 см⁻¹.



Рис. 4. Разностные спектры наведенного оптического поглощения стекол системы 5Ba(PO₃)₂ · 95 MgCaSrBaAl₂F₁₄, соактивированных 0.1 мол. % TbF₃ и различными концентрациями EuF₃. Доза облучения 2*10⁶ Р. Толщина образцов 1 мм [3]

Естественно предположить, что концентрация парамагнитных центров окраски пропорциональна интенсивности полос наведенного оптического поглощения. Видно (рис. 5), что наблюдается практически монотонная зависимость интенсивности полосы наведенного поглощения с максимумом в области 18 800 см⁻¹ от вводимой концентрации активатора в области свыше 0,2 мол. %. В то же время на данной зависимости наблюдается особенность в области 0,05 мол. % вводимого европия. Однако провести де-

тальный анализ не представляется возможным, что связано с трудностями, возникающими в процессе разложения спектра на полосы.



Рис. 5. Зависимость интенсивности полосы наведенного поглощения 18 800 см⁻¹ от вводимой концентрации европия для стекол системы 5Ba(PO₃)₂ · 95 MgCaSrBaAl₂F₁₄, соактивированных 0.1 мол. % TbF₃ и различными концентрациями EuF₃

В спектре ЭПР в области 300–400 мТл можно наблюдать сигналы трех типов: два – дублеты линий с константами СТС $A_{CTC}^{I} = (3.4\pm1)$ мТл и $A_{CTC}^{II} = (64.3\pm4)$ мТл, принадлежащие центрам $PO_4^{2^-}$ и $PO_3^{2^-}$ соответственно, и центрально-резонансный сигнал (СR-линия), маскируемый дублетом линий центра $PO_4^{2^-}$. В спектрах образцов с концентрацией европия свыше 0,5 мол. % наблюдается также четвертый сигнал. Данный спектр описан Клявой [4] как спектр ионов Eu^{2^+} . Для ионов P3Э (Gd³⁺ и Eu²⁺) в Sсостояниях в стеклах характерно искаженное низкосимметричное окружение с достаточно высокой степенью упорядоченности. Это приводит к ЭПР поглощению во всем диапазоне приложенного постоянного магнитного поля. Спектр имеет частично разрешенную тонкую структуру с характерными для конфигурации внешней оболочки ионов 4f⁷ эффективными значениями g-фактора. Наибольшей интенсивностью обладает низкополевой компонент, соответствующий g ≈ 6 .

В работе изучалась зависимость интенсивности дублетных сигналов $PO_3^{2^-}$ от концентрации европия, при этом предполагалось, что форма спектра не меняется при введении европия. На рис. 6, а–б, представлены зависимости концентрации дырочных центров $PO_4^{2^-}$ и центров $PO_3^{2^-}$ от содержания EuF₃. Из рис. 6 видно, что обе зависимости характеризуются особенностями в областях содержания EuF₃ 0,01 мол. % и 0,1 мол. %, которые не удалось зарегистрировать при анализе спектров наведенного оптического поглощения.

Перейдем к обсуждению структуры изучаемого состава стекла. Совпадения так называемых критических концентраций, при которых происходят резкие изменения в зависимостях физико-химических свойств, и относительного числа центров окраски и парамагнитных центров позволяют сделать предположение об изменении структуры стекла при этих концентрациях.



Рис. 6. Зависимости концентрации парамагнитных центров PO_3^{2-} и PO_4^{2-} в стеклах состава 5Ba(PO₃)₂ · 95 MgCaSrBaAl₂F₁₄, соактивированных 0.1 мол. % TbF₃ и различными концентрациями EuF₃, от концентрации EuF₃

Известно [5], что при введении одного типа активаторов в стекло их ионы локализуются в фосфатных областях матрицы, если концентрация не превышает 0,01 мол. % РЗЭ. Исходя из предположения, что ионы Tb^{3+} и Eu^{3+} локализуются вблизи различных структурных группировок, можно ожидать, что локальное окружение ионов европия является кислородным и, возможно, формируется еще в расплаве стекла. Стремление ионов РЗЭ понизить свое зарядовое состояние приводит, по-видимому, к формированию фосфатных «клубков», распределенных во фторидной матрице. При концентрации активатора свыше 0,01 мол. % наблюдается повышение увязанности сетки стекла, т.е. происходит «сшивание» ионами европия фосфатных и фторидных группировок. Если же концентрация ионов европия превышает 0,1 мол. %, наблюдается распределение больше части ионов Eu^{3+} во фторидной части матрицы, т.е. распределение ионов РЗЭ близко к статистическому в этом случае.

Заключение

- 1. Показано, что структура стекла состава Ba(PO₃)₂ MgCaSrBaAl₂F₁₄, соактивированного ионами Eu³⁺ и Tb³⁺, существенно зависит от концентрации вводимого активатора.
- 2. Выдвинуто предположение, что структура активированных фторофосфатных стекол с содержанием фосфатов 5 мол. % представляет собой фосфатные области, распределенные во фторалюминатной матрице.

Литература

- Халилев В.Д., Богданов В.Л. Фторидные стекла // ЖВХО им. Д.И. Менделеева, 1991. – Т. 36. – №5. – С. 593–602.
- 2. Бочарова Т.В. Автореф. дис. ... докт. физ.-мат. наук. СПб, 2006. 24 с.
- Bocharova T.V., Karapetyan G.O., Tagil'tseva N.O., Vlasova A.N. Manifestation of microinhomogeneous structure of doped fluorophosphate glasses in γ-induced optical spectra // Proceedings of SPAS jointly with UWM, Olsztyn, Poland, 5-8 July 2006. – V.10. – P.104–108.

- 4. Клява Я.Г. ЭПР спектроскопия неупорядоченных твердых тел. Рига: Зинатне, 1988. 320 с.
- Bocharova T.V., Karapetyan G.O., Mironov A.M., Khalilev V.D., Tagil'tseva N.O. Gamma-induced optical absorption spectra as a new method for RE-ion environment study in fluorophosphate glasses // Optical Materials. – 2006. – V.28. – P.1296–1300.

 Власова Анна Николаевна
 —
 Санкт-Петербургский государственный политехнический университет, аспирант, Anitavlas@yandex.ru

 Бочарова Татьяна Викторовна
 —
 Санкт-Петербургский государственный политехнический университет, доктор физ.-мат. наук, профессор, Anitavlas@yandex.ru

 Тагильцева Наталья Олеговна
 —
 Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет),

кандидат

nattag@mail.ru

технических

наук,

доцент,

УДК 535.375+535.34+666.266.9 ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО РАСПАДА В ТИТАНСОДЕРЖАЩИХ ЦИНКОВОАЛЮМОСИЛИКАТНЫХ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ СТЕКЛАХ, ЛЕГИРОВАННЫХ С₀О, МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

В.А. Ермаков, М.Я. Центер, О.С. Дымшиц, А.В. Баранов

Сообщается о результатах исследования фазового распада и кристаллизации фаз в цинковоалюмосиликатных стеклах с добавками TiO_2 , легированных ионами Co^{2+} .Определено влияние оксида кобальта CoO на процессы формирования прозрачных ситаллов, а также состав и структуру наноразмерных фаз, появляющихся при температурной обработке стекол, методом спектроскопии комбинационного рассеяния (KP) света.

Ключевые слова: комбинационное рассеяние света, ситаллы

Введение

В работе проведено исследование влияния легирующих примесей CoO на процессы фазового разделения и ситаллизации цинковоалюмосиликатных стекол с добавками TiO₂.

При термообработке исследуемых стекол в них происходят процессы ликвации (разделения на аморфные фазы) и дальнейшей кристаллизации фаз. Результатом такой кристаллизации является ситалл [1] – композитный материал, представляющий собой стекло, в объеме которого образовались кристаллы.

Практическое применение ситаллов – пассивные затворы для импульсных эрбиевых лазеров, работающих в безопасной для глаза области спектра – 1,5 мкм. Для реализации такого рода затворов необходимо, чтобы кристаллы были нанометровых размеров. При выполнении данного условия ситалл становится прозрачным. Поглощение света в ситаллах на длине волны излучения эрбиевых лазеров обусловлено переходами в ионах Co²⁺.

Целями исследования цинковоалюмосиликатных ситаллов с TiO₂, легированных CoO, были идентификация выпадающих в процессе термообработки фаз и определение

размеров нанонеоднородностей, а также определение влияния CoO, содержащегося в исходном стекле, на минимальную температуру появления этих фаз и фазовые изменения, связанные с наличием оксида кобальта CoO в исходном стекле.

Исследование было проведено методом спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) света [2]. Данные, полученные методом КР, сравнивались с данными, полученными методами малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (РМУ) и рентгеновского фазового анализа (РФА). Также были зарегистрированы спектры низкочастотного КР (НКР), которые позволили получить информацию о размерах аморфных нанонеоднородностей в стекле.

Экспериментальная часть

Исследовались спектры КР титансодержащих цинковоалюмосиликатных стекол с равным содержанием ZnO и Al_2O_3 .

Стекло изготовлялось при температуре 1580 °С. После охлаждения стекло проходило термообработку, которая заключалась в прогреве при 720, 750, 800, 850, 900, 950 и 1000 °С в течение 6 часов.

В исходные стекла вводились добавки оксида кобальта CoO в количестве 0,5, 1 и 2 молярных процентов. Таким образом, исследовалось 4 группы стекол:

- без СоО;

- с содержанием СоО в количестве 0,5 мол.%;

- с содержанием СоО в количестве 1 мол.%;

- с содержанием СоО в количестве 2 мол.%.

Образцы представляли собой полированные пластинки размером 5×10 мм² и толщиной 0,6–4 мм.

Для возбуждения спектров КР использовалось линейно поляризованное излучение аргонового ионного лазера ЛГН-404 A с длиной волны $\lambda = 514.5$ нм и мощностью 100–150 мВт. Рассеянное излучение различной поляризации собиралось под углом 90° к направлению возбуждения, диспергировалось двойным монохроматором ДФС-52М (ЛОМО) и регистрировалось фотоумножителем ФЭУ-79 в режиме счета одиночных фотонов. Управление прибором осуществлялось компьютером.

Результаты и обсуждение

Были получены спектры КР образцов термообработанных цинковоалюмосиликатных стекол в области оптических колебаний 100–1000 см⁻¹. В этой области для таких стекол могут находиться полосы, принадлежащие алюмосиликатной сетке, а также продуктам ликвационного фазового распада и их последующей кристаллизации [3–5]. Полученные спектры анализировались на наличие в них следующих колебаний:

- тетраэдров [SiO₄·AlO₄], образующих структурную сетку стекла (полосы ~460–470, ~800, ~1040 см⁻¹);
- тетраэдров [TiO₄], встроенных в сетку стекла (полоса ~910 см⁻¹);
- связей Ті-О в аморфной алюмотитанатной фазе (полоса ~800 см⁻¹);
- кристаллов TiO_2 со структурой анатаза (полосы 145, 400, 514 и 635 см⁻¹);
- кристаллов TiO₂ со структурой брукита (полосы 125, 150, 193, 212, 247, 286, 318, 366, 412, 462, 502, 544, 582 и 645 см⁻¹);
- кристаллов TiO_2 со структурой рутила (полосы 446, 609 см⁻¹);
- кристаллов алюмоцинковой шпинели ганита, ZnAl₂O₄, (полосы 417 и 661 см⁻¹);
- кристаллов титаната цинка ZnTiO₃ (полосы 140, 176, 228, 264 и 343 см⁻¹).

При анализе спектров КР (рис. 1), полученных от образцов стекол без CoO, видно, что в исходном стекле присутствуют широкие полосы, отвечающие колебаниям тетра-

эдров [SiO₄·AlO₄] 450 и 780 см⁻¹, а также полоса 910 см⁻¹, соответствующая колебаниям тетраэдров [TiO₄], встроенных в сетку стекла.

При термообработке исходного стекла при температуре 720 °C (рис. 2) полосы 450 и 780 см⁻¹ смещаются соответственно к 440 и 786 см⁻¹. Интенсивность полосы 910 см⁻¹, соответствующей колебаниям тетраэдров [TiO₄], встроенных в сетку исходного стекла, несколько ослабевает по сравнению с интенсивностью полосы 786 см⁻¹. Отметим, что при дальнейшем увеличении температуры и времени термообработки полоса 910 см⁻¹ ослабевает еще больше. Этот факт свидетельствует о том, что при этой температуре начинается фазовое разделение стекла, сопровождающееся выходом тетраэдров [TiO₄] из алюмосиликатной сетки [3].

При дальнейшей термообработке (750 °C) процесс фазового разделения продолжается, что видно по усилению полосы 790 см⁻¹ и по полному исчезновению полосы 910 см⁻¹ в спектрах КР (рис. 1). При этой температуре появляется полоса 665 см⁻¹, которая лучше видна в спектрах КР в перпендикулярной поляризации на низкочастотном склоне ослабленной полосы 800 см⁻¹ (рис. 2). Полоса 665 см⁻¹ соответствует зарождению кристаллов алюмоцинковой шпинели – ганита, ZnAl₂O₄ [5]. Второй полосы ганита – 417 см⁻¹ – при этой термообработке не наблюдается, возможно, из-за ее меньшей интенсивности и расположения на фоне максимума широкой полосы 440 см⁻¹ [5].



Рис. 1. Спектры КР в естественном свете цинковоалюмосиликатных стекол без CoO (указаны температуры термообработки). Стрелками указаны положения максимумов линий в см⁻¹

Дальнейший анализ полученных спектров КР образцов показал, что более информативными являются спектры КР образцов, полученные в перпендикулярной поляризации, так как при этом интенсивность полосы 800 см⁻¹, отвечающей колебаниям Тi-О в аморфной алюмотитанатной фазе и маскирующей интересные для анализа линии КР, сильно уменьшается. Поэтому далее на рис. 2–5 приведены спектры КР в перпендикулярной поляризации.

Спектры КР образцов стекол без СоО, полученные в перпендикулярной поляризации, представлены на рис. 2. Видно, что при термообработке 850 °C в области широкой полосы 440 см⁻¹ становится заметной вторая полоса, принадлежащая колебаниям ганита 417 см⁻¹. Она видна как в параллельной, так и в перпендикулярной поляризациях рассеянного света. Повышение температуры до 900 °C приводит к возрастанию интенсивности полос 660 см⁻¹ и 417 см⁻¹, что говорит о увеличении количества шпинели в образце. При термообработке до 950 °C появляется полоса 602 см⁻¹, соответствующая рутилу [3]. Других полос, соответствующих рутилу, не наблюдается, возможно, из-за их перекрытия с широкими и интенсивными полосами 440 см⁻¹ и 770 см⁻¹. При 1000 °C заметно смещение полосы 602 см⁻¹ к 606 см⁻¹, а также рост интенсивности полос рутила и ганита, что говорит о возрастании количества данных кристаллических фаз в образце.



Рис. 2. Спектры КР в перпендикулярной поляризации цинковоалюмосиликатных стекол без CoO (указаны температуры термообработки). Над спектрами указаны положения максимумов линий в см⁻¹



Рис. 3. Спектры КР в перпендикулярной поляризации цинковоалюмосиликатных стекол с содержанием 0,5 мол.% СоО (указаны температуры термообработки). Над спектрами указаны положения максимумов линий в см-1

На рис. 3–5 представлены поляризованные спектры КР от образцов с добавками CoO в количестве 0,5, 1.0 и 2,0 мол.% соответственно, полученных при разных условиях термообработки. Анализ спектров показывает, что появление кристаллов алюмоцинковой шпинели (ганита ZnAl₂O₄) при разных концентрациях CoO в исходном стекле происходит при практически одинаковой температуре термообработки 800 °C (появление характерной полосы ~660 см⁻¹). Тот же вывод справедлив и для кристаллов рутила, которые возникают при температуре термообработки 1000 °C (полоса ~605 см⁻¹).



Рис. 4. Спектры КР в перпендикулярной поляризации цинковоалюмосиликатных стекол с содержанием 1 мол.% СоО



Рис. 5. Спектры КР в перпендикулярной поляризации цинковоалюмосиликатных стекол с содержанием 2 мол.% СоО

В то же время следует отметить, что добавка CoO приводит к некоторому возрастанию температуры возникновения как ганита, так и рутила по сравнению со стеклом без CoO. При этом никаких новых линий в спектрах КР образцов при добавлении оксида кобальта не появляется. Интенсивность спектров КР падает с ростом содержания количества CoO, что обусловлено поглощением возбуждающего и рассеянного света в полосе поглощения ионов кобальта Co²⁺ в образце.

Интенсивность полосы КР ганита прямо связана с количеством этой кристаллической фазы в стекле, поэтому она может быть использована для определения содержания ганита в образцах с различным содержанием CoO. Мы оценивали интенсивность полосы 660 см⁻¹ по отношению к интенсивности другой полосы в том же спектре КР, не зависящей от присутствия добавки CoO и выбранной в качестве внутреннего эталона. Таким эталоном может служить полоса 800 см⁻¹, интенсивность которой связана только с количеством титана в аморфной алюмотитанатной фазе. Предполагалось, что интенсивность этой полосы остается практически постоянной до кристаллизации рутила при температуре 1000 °C. Использование внутреннего эталона необходимо еще и для учета поглощения возбуждающего и рассеянного излучений, поскольку в спектральной области, где осуществляется возбуждение КР (514 нм) и регистрируются спектры КР (517–542 нм), находится полоса поглощения ионов кобальта Co²⁺. Характерные спектры поглощения образцов, термообработанных при температуре 800 °C и содержащих разное количество CoO, представлены на рис. 6.



Рис. 6. Спектры поглощения образцов, термообработанных при температуре 800 °С и содержащих 0,5 и 2 мол.% СоО

Процедура нахождения отношения интегральных интенсивностей полос 660 см⁻¹ и 800 см⁻¹ заключалась в следующем. В поляризованных спектрах КР брался диапазон 600–1000 см⁻¹. В этом диапазоне производилось вычитание фона, затем производилась аппроксимация трех пиков в спектре КР (660 см⁻¹, 800 см⁻¹ и 910 см⁻¹) гауссовым контуром. Данная процедура производилась в программе Origin. Выходными параметрами аппроксимации являлись положение максимума пика, его полуширина, площадь, а также ошибки при их определении. Далее производилось деление площадей, соответствующих интересующим нас пикам КР 660 см⁻¹ и 800 см⁻¹. Полученные результаты представлены на рис. 7.

Как видно из рис. 7, появление фазы ганита в стеклах без CoO происходит при температуре ~ 750 °C. Количество ганита растет практически линейно с увеличением температуры термообработки и при 1000 °C возрастает примерно в 3 раза по сравнению с его количеством, выделившимся при температуре 750 °C.

В стеклах с добавлением CoO температура образования ганита, по данным KP, несколько увеличивается (800 °C). При 0,5 мол.% CoO рост количества ганита с температурой происходит несколько медленнее (уменьшение наклона прямой), чем в образцах без CoO. Для образцов с содержанием 1 мол.% CoO зависимость количества ганита от температуры термообработки практически отсутствует. Однако при увеличении содержания CoO в исходном стекле до 2 мол.% количество кристаллов ганита в стеклах снова начинает расти при увеличении температуры термообработки. На рис. 7 не приведены точки, соответствующие спектрам КР образцов, содержащих 2 мол.% оксида кобальта (термообработки 750 °C и 800 °C) и 1 мол.% СоО (термообработка 750 °C), так как в этих спектрах полоса ганита очень слаба, и определить ее относительную интенсивность с необходимой точностью не представляется возможным.



Рис. 7. Зависимость количества кристаллов ганита от температуры термообработки для стекол с различным содержанием СоО

Таким образом, можно сделать вывод о том, что с ростом количества CoO в стекле температура термообработки, при которой появляются кристаллы ганита, практически не изменяется. В то же время добавление CoO в количестве 1 мол.%, по данным KP, приводит к замедленному выделению кристаллов ганита в стекле с термообработкой. Это может являться показателем того, что для стекол с содержанием CoO около 1 мол.% механизм образования ганита каким-то образом изменился. Следует отметить, что эти данные не согласуются с результатами РФА, по которым температурная зависимость роста нанокристаллов ганита не зависит от содержания CoO в исходном стекле. Для уточнения механизма роста ганита с увеличением температуры термообработки в титансодержащем цинковоалюмосиликатном стекле с добавками оксида кобальта необходимы дополнительные исследования.

Спектроскопия КР предоставляет возможность получения информации о размерах нанокристаллических образований в аморфных средах, включая стекла. Эта информация может быть получена из анализа спектра так называемого низкочастотного (до 100 см⁻¹) КР, в котором положение полос упругих акустических колебаний в нанонеоднородностях определяется их размером. С целью определения размеров выпадающих наночастиц в матрице цинковоалюмосиликатного стекла в настоящей работе проведено измерение спектров низкочастотного КР (НКР). Спектры НКР получены только для цинковоалюмосиликатных стекол без СоО, так как стекла с СоО имеют большой фон рассеянного света в области, близкой к возбуждающей линии, и регистрация этих спектров невозможна.

Теоретически спектр упругих колебаний частиц (акустических фононов) изучался в [6]. Было показано, что он представляет собой набор сферических и крутильных (торсионных) мод с различными значениями углового момента и частотами, зависящими от продольной v_l и поперечной v_l скоростей звука. Их частоты равны

$$\omega_{l,n}^{S,T} = \frac{\eta_{l,n}^{S,T} v_t}{2\pi Rc}$$

где $\omega_{l,n}^{S,T}$ – частоты сферических (S) и крутильных (T) колебаний, R – радиус частиц, $\eta_{l,n}^{S,T}$ – коэффициенты, зависящие от отношения поперечной v_t и продольной v_l скоростей звука, c – скорость света в вакууме, l – угловой момент, равный 0 или 2, n = 1, 2, ... – номер колебания.

Обычно удается зарегистрировать одну или две полосы в низкочастотной области спектра, что связано со следующими обстоятельствами: акустические фононы с волновыми векторами ~ $\eta_{l,n}^{S,T}/R$ намного превосходят разность волновых векторов падающего и рассеянного света, поэтому они могут быть зарегистрированы только в силу нарушения правила отбора по моменту импульса в системах конечных размеров. Раскрытие зоны акустических фононов ~1/R определяется только радиусами частиц, поэтому фононы, соответствующие размерным резонансам с большими *n* и, следовательно, с большими $\eta_{l,n}^{S,T}$, должны возбуждаться значительно менее эффективно. Резонансы низших порядков с *n* = 1 локализованы преимущественно вблизи поверхности частиц, поэтому их амплитуда в значительной мере зависит от упругих свойств среды. Если упругие свойства матрицы и частицы близки, то при их полном контакте амплитуда поверхностных колебаний уменьшается. Таким образом, КР на упругих колебаниях микрочастиц несет информацию о взаимодействии в двухфазной системе частицы–среда.

При расчетах размеров областей неоднородностей нами использовалась приближенная формула, предложенная в работе [7]:

$$2R = \frac{0.8 \cdot v_l}{c \cdot \omega_{0.2}^S}.$$
(1)

Полученные экспериментальные спектры НКР для цинковоалюмосиликатных стеков без добавок СоО представлены на рис. 8.

Видно, что при температуре термообработки 750 °С появляется низкочастотная полоса, соответствующая ~25 см⁻¹. Затем с увеличением температуры термообработки она смещается в область меньших частот. Для образца, термообработанного при 1000 °С, регистрация низкочастотного пика в спектре КР невозможна из-за сильного фона вблизи возбуждающей линии. Измерения показали, что эта полоса полностью поляризована (рис. 9) и поэтому должна быть отнесена к сферической моде. Можно предположить, что отсутствие торсионной (поверхностной) моды вызвано влиянием остаточной стеклофазы на нанонеоднородности, которое проявляется в сильном контакте между ними. Частоты линий НКР разных образцов приведены в таблице.

При определении размеров нанонеоднородностей необходимо знать их состав, чтобы определить соответствующую скорость звука *v*_l внутри наночастиц. Предполагалось, что состав наночастиц может быть следующим:

- кристаллы шпинели ZnAl₂O₄ (v_l=10·10⁵ см/сек);
- аморфные цинковоалюмотитанатные неоднородности $Al_2O_3 + ZnO + TiO_2$ ($v_l = 8.8 \cdot 10^5$ см/сек);
- аморфные цинковоалюмосиликатные неоднородности $Al_2O_3 + ZnO + SiO_2$ (v_l =7,8·10⁵ см/сек).

В последних двух фазах продольная скорость считалась как среднее арифметическое от продольных скоростей входящих в них компонентов.

В таблице приведены значения размеров предполагаемых нанонеоднородностей, рассчитанные по формуле (1).



Рис. 8. Спектры низкочастотного КРС образцов титаносодержащих цинковоалюмосиликатных стекол без добавок СоО (справа указаны температуры термообработки). Стрелочками указаны положения максимумов линий в см⁻¹



Рис. 9. Поляризованные полосы низкочастотного КР цинковоалюмосиликатных стекол без добавок СоО (сплошные линии – перпендикулярная составляющая рассеянного света, пунктирные – параллельная составляющая, справа указаны температуры термообработки). Стрелочками указаны положения максимумов линий в см⁻¹

Сравнение полученных экспериментальных данных с данными PMУ, также приведенными в таблице, показывает, что наименьшее (до 20 %) расхождение размеров нанонеоднородностей, рассчитанных по положению низкочастотной полосы КР, с размерами, определенными по данным PMУ, получается, если считать эти неоднородности цинковоалюмосиликатными. Таким образом, основной аморфной фазой, выпадающей при фазовом разделении термообработанных исследованных стекол, являются цинковоалюмосиликатные неоднородности. Из них затем кристаллизуется алюмоцинковая шпинель, размеры которой, по данным РФА, в начале кристаллизации заметно меньше размеров цинковоалюмосиликатных неоднородностей (данные КР и РМУ). Относительная интенсивность полосы КР шпинели (665 см⁻¹) в процессе термообработки исследуемого стекла растет примерно в 3 раза, что согласуется с данными РФА об увеличении количества кристаллов шпинели, представленных в таблице (столбец 8). Второй фазой, выделяющейся в процессе термообработки исследуемого стекла, является цинковоалюмотитанатная. Из нее, начиная с термообработки 950 °C, кристаллизуется диоксид титана в виде рутила, при этом остаточная стеклофаза по составу близка к чистому кварцевому стеклу (SiO₂).

	V _{НК} р, с м ⁻¹	Размер нанонеоднородностей 2R, нм					Количество кристал- лов ганита	
Темпера- тура тер-							по дан-	по данным
мообра- ботки t ℃		для ганита	<u>по данным н</u> для цин- ково- алюмо- титанат- ной фазы	нкр для цин- ково- алюмо- силикат- ной фазы	данные РМУ	данные РФА	ным РФА, усл. ед.	КР (І _{~660} /І _{~800}) , усл. ед.
1	2	3	4	5	6	7	8	9
исходное стекло	73	_	_	_	9,5	_	_	_
720	54	_	—	—	8,2	1	I	-
750	25	10,4	9,1	8,1	7,0	5,0	16,0	0,24
800	23	11,4	10,3	8,8	6,2	6,0	25,0	0,23
850	21	12,6	11,1	9,8	6,5	6,5	34,0	0,47
900	20	13,3	11,7	10,3	8,0	7,0	46,5	0,41
950	20	13,3	11,7	10,3	8,6	8,0	47,5	0,51
1000	-	—	—	—	8,0-10,0	9,0	47,0	0,61

Таблица. Частоты линий НКР, размеры нанонеоднородностей и количество нанокристаллов ганита в образцах без добавок СоО в зависимости от условий термообработки по данным низкочастотного КР, РФА и РМУ

Заключение

В результате исследования титансодержащих цинковоалюмосиликатных стекол с добавками СоО в количестве до 2 мол.% было выяснено, что при термообработке происходит фазовое разделение на две аморфные фазы нанометровых размеров – цинковоалюмосиликатную и цинковоалюмотитанатную. Далее из цинковоалюмосиликатной фазы происходит кристаллизация алюмоцинковой шпинели (ганита ZnAl₂O₄). Температура термообработки, при которой появляются кристаллы ганита, а затем и рутила, в стеклах, содержащих добавки оксида кобальта, не зависит от его содержания, но несколько выше, чем в стеклах без данной добавки. Количество кристаллов ганита растет в зависимости от температуры термообработки. Для уточнения процесса выпадения кристаллов ганита от термообработки в стеклах с различным содержанием СоО планируется измерение интенсивности полосы КР ганита при возбуждении спектров линией 488 нм, так как исследуемые образцы меньше поглощают в этой области. По данным низкочастотного КР определены размеры частиц цинковоалюмотсиликатной фазы. На протяжении всего процесса ситаллизации основной кристаллической фазой является ганит. При высоких температурах кристаллизуется титановая фаза в виде рутила.

Литература

1. Филиппович В.Н. Начальные стадии кристаллизации стекол и образование ситаллов // Стеклообразное состояние. – 1963. – В.1. – С. 9–25.

- Сущинский М. М. Спектры комбинационного рассеяния молекул и кристаллов. М.: Наука, 1969. – 576 с.
- 3. Дымшиц О.С., Жилин А.А., Петров В.И., Центер М.Я., Чуваева Т.И., Голубков В.В. // Физ. и хим. стекла. – 1998. – Т. 24. – С. 114.
- 4. Архипенко Д.К., Бобович Я.С., Центер М.Я., Чуваева Т.И. // Журнал прикл. спектроскопии. – 1984. – Т. 41. – С. 304.
- V.V. Golubkov a, O.S. Dymshits, V.I. Petrov, A.V. Shashkin, M.Ya. Tsenter, A.A. Zhilin, Uk. Kang, Small-angle X-ray scattering and low-frequency Raman scattering study of liquid phase separation and crystallization in titania-containing glasses of the ZnO–Al2O3– SiO2 System J. Non-Cryst. // Solids. – 2005. – Vol. 351. – P. 711.
- 6. Tamura A., Higeta K., Ichinokava T. Lattice vibration and specific heat of a small particle. J. Phys. C: // Solid State Phys. 1982.– V. 15. № 24. P. 4975–4991.
- 7. B. Champagnon, B. Andrianasolo, E. Duval, Mater // Sci. A. Engin. 1991. B9. P. 417.

Ермаков Виктор Анатольевич —	 Санкт-Петербургский государственный универ- ситет информационных технологий, механики и оптики, аспирант, victor.ermakov@gmail.com
Центер Марина Яковлевна —	 Научно-исследовательский и технологический институт оптического материаловедения (ГОИ), старший научный сотрудник, mzenter@mail.ru
Дымшиц Ольга Сергеевна —	 Научно-исследовательский и технологический институт оптического материаловедения (ГОИ), старший научный сотрудник, vodym@goi.ru
Баранов Александр Васильевич —	 Санкт-Петербургский государственный универ- ситет информационных технологий, механики и оптики, доктор физмат. наук, профессор, Ea_v_baranov@yahoo.com

УДК 53.084.2 ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОЗОНДА ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИМЕРА МЕТОДОМ ДИНАМИЧЕСКОЙ СИЛОВОЙ ЛИТОГРАФИИ А.В. Стовпяга, А.Л. Пинаев, А.О. Голубок

В работе осуществлена оптимизация колебательной системы датчика C3M «NanoEducator» с целью достижения максимального разрешения при получении изображения поверхности образца поликарбоната в режиме полуконтактной моды и для осуществления динамической нанолитографии. Установлены эффективные параметры размеров кантеливера и острия зонда для различных режимов работы. Методом динамической нанолитографии получены поверхностные наноструктуры в соответствии с заданным шаблоном.

Ключевые слова: сканирующая зондовая микроскопия, литография

Введение

Методом литографии возможно получение фотонных кристаллов – материалов, структура которых характеризуется периодическим изменением коэффициента преломления, за счет которого создается дополнительное поле, чей период в десятки раз превышает период основной решетки – так называемая сверхрешетка. С помощью данного метода возможно создание формы для улавливания, фиксирования и дальнейшего исследования живой клетки (например, крови). Большой интерес представляет исследование кинетики электрического заряда в проводниках и полупроводниковых структурах со сверхмалой площадью сечения. Результаты проведенной работы позволяют говорить о возможности создания сверхтонких проводников с помощью прибора NanoEducator.

Для получения высококачественных изображений и модификации нанообъектов необходимо использовать СЗМ с высокой разрешающей способностью. Разрешающая способность СЗМ в режиме примененной в работе полуконтактной моды во многом обусловлена параметрами колебательной системы датчика СЗМ.

Датчик C3M «NanoEducator» включает пьезокерамическую трубку с электродами, один конец которой закреплен, а на втором установлен вольфрамовый зонд с острием, служащим для взаимодействия с поверхностью образца. Через электроды на трубку подается переменное напряжение, вызывающее ее колебания за счет обратного пьезоэффекта. С помощью других электродов с использованием прямого пьезоэффекта осуществляется измерение параметров колебаний трубки и отрицательная обратная связь.

Основная часть

Как известно, при работе C3M в режиме полуконтактной моды колебательная система датчика до взаимодействия с образцом вводится в резонансный режим колебаний. Взаимодействие острия зонда с поверхностью приводит к изменению резонансной частоты колебаний. При сканировании зонда датчика над поверхностью изменение частоты поддерживается на постоянном уровне изгибом пьезотрубки, меняющим расстояние между острием зонда и поверхностью. В результате острие зонда огибает рельеф поверхности, что отражается в системе регистрации [1]. Точность огибания рельефа определяется чувствительностью колебательной системы к изменению резонансной частоты, зависящей, в первую очередь, от ее добротности

$$Q = \frac{f_{pe_3}}{f_2 - f_1},$$
(1)

где f – резонансная частота колебаний, f_1 , f_2 – частоты на половине высоты резонансного пика (рис. 1) [2].



Рис. 1. Резонансная частота датчика СЗМ

Чем выше *Q*, тем точнее выражена резонансная частота колебаний, больше амплитуда колебаний датчика в условиях резонанса и, как следствие, выше чувствительность датчика к изменению резонансной частоты.

Для получения максимальной добротности исследована зависимость резонансной частоты и добротности датчика от его параметров. Измерения добротности и резонансной частоты колебаний датчика для C3M «NanoEducator» производились с помощью программы NanoEducator, входящей в состав комплекса. С помощью диалогового окна программы (рис. 2) визуализировалась зависимость амплитуда колебаний пьезотрубки, выраженной через напряжение, полученное за счет прямого пьезоэффекта, от частоты колебаний датчика. Резонансная частота определялась по положению максимума амплитуды на оси частот.

Оптимизированные в результате повышения добротности датчики C3M были использованы для модификации поверхности образца поликарбоната в режиме динамической нанолитографии, которая производилась по заданному шаблону (рис. 4). Шаблон включал набор геометрических элементов, воспроизведение которых на поверхности позволило получить объективную и достаточно полную информацию о возможностях C3M «NanoEducator» при работе в режиме литографии.

Получение наноструктуры происходило в следующей последовательности: сканирование исходной поверхности с целью выбора участка для нанесения рельефа, модификация поверхности по шаблону, повторное сканирование полученной наноструктуры.



Рис. 2. Диалоговое окно программы NanoEducator для нахождения добротности и резонансной частоты датчика для C3M "NanoEducator"

В режиме литографии необходимо, чтобы давление зонда СЗМ превышало напряжение начала пластической деформации материала образца, вследствие чего на его поверхности оставались следы воздействия зонда. Это позволяет использовать зонд СЗМ в качестве микромеханического инструмента для получения поверхностного рельефа по заданному шаблону. При этом точность нанесения рельефа и его воспроизведения была обеспечена высокой добротностью колебательной системы датчика C3M, полученной на первом этапе работы.



Рис. 3. Представление физической модели для режима литографии

Для количественной оценки воздействия вольфрамового зонда на образец поликарбоната была построена физическая модель контакта зонд–поверхность образца. Это позволило оценить параметры системы сканер–зонд–образец, при которых оптимизируются режим сканирования (получение C3M изображения без повреждения поверхности образца) и режим литографии (модифицирование (пластическая деформация) поверхности полимера без повреждения зонда).

Для написания модели режима литографии производилось детальное исследование взаимодействия зонда и образца при ударе. Допускалось, что сканер при своем перемещении совершает гармонические колебания (рис. 3), в частности, на временном интервале, соответствующем Т/4. Поэтому для количественной оценки напряжения, возникающего в области контакта при ударе в процессе литографии, использовались соотношения теории колебаний [3].

Как известно, гармонические колебания материальной точки описываются уравнением

$$X = X_0 \sin(\omega \cdot t), \tag{2}$$

при этом материальная точка испытывает ускорение

$$\ddot{X} = -\omega^2 X_0 \sin(\omega \cdot t) \,. \tag{3}$$

В соответствии со вторым законом Ньютона

$$F = m\ddot{X}, \tag{4}$$

можем записать выражение для силы

$$F = -m\omega^2 X_0 \sin(\omega \cdot t) \,. \tag{5}$$

Применяя формулу (5) для оценки силы удара подложки о зонд и принимая, что удар будет происходить на высоте меньшей Δd (например, $\Delta d/2$), запишем

$$F = M\pi^2 f^2 \frac{\Delta d}{2},\tag{6}$$

где M – масса сканера, равная 3,89·10⁻³ кг, Δd – высота подъема сканера, f – резонансная частота сканера. Разделив правую часть уравнения (6) на площадь контакта, получим уравнение для напряжения, возникающего в зоне контакта зонд–образец (7):

$$\tau_i = \frac{M\Delta d f^2}{2R^2},\tag{7}$$

где R – радиус острия зонда. Основываясь на данных физической модели, а также путем подбора параметров системы в ходе эксперимента, были получены с помощью вольфрамового зонда изображения (рис. 5) на образце по заданному шаблону (рис. 4).



Рис. 4. Шаблон изображения для нанесения на поликарбонат



Рис. 5. Результат литографии при оптимальных параметрах системы

При формировании рельефа наиболее эффективными оказались следующие параметры процесса нанолитографии:

1. высота перемещения сканера вверх по оси Z (Action) – 100 нм;

2. время нахождения сканера в верхнем положении (Time Action) – 100 мкс;

3. шаг – 40 нм.

Заключение

В ходе работы по оптимизация колебательной системы датчика сканирующего зондового микроскопа (C3M) «NanoEducator» для получения изображения поверхности в режиме полуконтактной моды и нанолитографии были получены следующие результаты и выводы.

- 1. Уменьшение длины пьезокерамической трубки датчика привело во всех случаях к увеличению резонансной частоты, что соответствует расчетам, выполненным в рамках принятой математической модели.
- 2. Зависимость величины добротности колебательной системы пьезокерамическая трубка—зонд от длины трубки имеет максимум при длине ~ 9 мм, которая, таким образом, является оптимальной для данной колебательной системы.
- 3. Разработана физическая модель взаимодействия вольфрамового зонда с полимерным образцом.
- 4. На основе физической модели произведены количественные оценки сил и напряжений в локальном контакте в зависимости от переменных параметров (частота колебаний образца, радиус контакта). Установлены границы параметров для работы в режиме литографии, которые позволили использовать стандартное оборудование без создания специальной экспериментальной установки.
- 5. Проведены экспериментальные исследования, в ходе которых уточнены оптимальные параметры динамической силовой литографии.
- 6. Получено изображение рисунка-шаблона на поверхности образца из поликарбоната.
- 7. Проведен анализ полученных наноструктур, подтвердивший возможность использования C3M «NanoEducator» в режиме литографии, в частности, на полимерных подложках.

Литература

- Биннинг Г., Рорер Г. Сканирующая туннельная микроскопия от рождения к юности. Нобелевские лекции по физике // Успехи физических наук. – 1986. – Т. 154. – Вып. 2. – С. 261–278.
- 2. Миронов В. Основы сканирующей зондовой микроскопии. М.: Техносфера, 2004. 143 с.
- 3. Неволин В.К. Зондовые технологии в электронике. М.: Техносфера, 2006. 159 с.

Стовпяга Александр Владимирович —	Санкт-Петербургский государственный универ- ситет информационных технологий, механики и оптики, аспирант, sanja100v@mail.ru
Пинаев Александр Леонидович —	Санкт-Петербургский государственный универ- ситет информационных технологий, механики и оптики, аспирант, pinaich@mail.ru
Голубок Александр Олегович —	Санкт-Петербургский государственный универ- ситет информационных технологий, механики и оптики, доктор физмат. наук, старший научный

сотрудник, golubok@ntspb.ru

УДК 538.958 ИССЛЕДОВАНИЕ ТРАНСФОРМАЦИИ ЭКСИТОННЫХ СОСТОЯНИЙ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ КРИСТАЛЛОВ В ЭЛЕКТРОН-ДЫРОЧНЫЕ СОСТОЯНИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК С.В. Микушев, А.А. Самоленков, С.В. Карпов

В работе обсуждаются экспериментальные спектры поглощения нанокристаллов в области размеров от 3 нм до 10 нм, диспергированных в стеклянной матрице. На основе математической обработки данных получена зависимость энергии конфайнментных переходов относительно первого возбужденного состояния как функции положения края поглощения, а также произведен сравнительный анализ с существующими теоретическими моделями.

Ключевые слова: промежуточный конфайнмент, поглощение, нанокристалл, квантово-размерные системы, экситон, CdSe

Введение

Полупроводниковые системы с пониженной размерностью и, в частности, нанокристаллы (квантовые точки – КТ) в последние годы являются объектом активных фундаментальных исследований как теоретиков, так и экспериментаторов, поскольку они представляют собой возможную реализацию простой модели квантово-механической ямы для носителей (электронов и дырок). Квантовые точки дают возможность изучить энергетические состояния кристаллических систем в промежуточном интервале размеров между молекулярными и макроскопическими пределами. Кроме того, оптические свойства нанокристаллов, возникающие из-за трехмерной локализации носителей, обещают в будущем создание оптических устройств с ультракороткими временами переключений для систем обработки данных.

Размернозависимые эффекты в полупроводниковых квантовых точках хорошо описываются в ситуациях, когда размер квантовой точки R либо мал, либо велик по сравнению с естественным размером электрон-дырочной пары в объемном материале, называемым экситонным боровским радиусом $a_{\rm b}$ [1, 2]. В случае, когда размер квантовой точки больше боровского радиуса, $R > a_{\rm b}$, имеет место слабое ограничение движения носителей заряда (режим слабого конфаймента), при котором край межзонного поглощения и экситонный уровень по мере уменьшения КТ сдвигается в сторону высоких энергий (голубой сдвиг). В случае слабого конфаймента экситон квантуется как целое, без изменения энергии связи. В приближении эффективной массы в модели простой экситонной зоны положение максимума линии поглощения экситона зависит от размера кристалла R и определяется следующим выражением: $E=E_g-E_{ex}+h^2\pi^2\kappa/2MR^2$, где E_g — ширина запрещенной зоны, E_{ex} – энергия связи экситона, M – трансляционная масса экситона, κ – числовой коэффициент, величина которого зависит от распределения микрокристаллов по размерам. В случае реальных нанокристаллических объектов требуется учет многозонной структуры кристаллов и непараболичности экситонных зон.

В другом предельном случае, когда $R < a_b$, предполагается, что взаимодействие электрона и дырки с кристаллом малого размера значительно сильнее, чем их кулоновское взаимодействие, и реализуется так называемый режим сильного конфайнмента [1, 2]. В этом случае носители можно рассматривать как независимые друг от друга, а кулоновский член может быть включен как возмущение. Сильный конфайнмент вызывает квантование электронных зон объемного кристалла, так что квантовые точки имеют дискретные электронные переходы, которые сдвигаются в область более высоких энергий при уменьшении размеров квантовой точки. В режиме сильного конфайнмента волновые функции нанокристалла могут быть описаны через отдельные волновые функции электрона и дырки [3–5]. Для простой параболической зоны с эффективной массой электрона m^* собственные значения энергии электрона E_{nl} в зоне проводимости

даются [18] выражением $E_{nl} = E_g + \frac{\hbar^2}{2m^*} \cdot \left(\frac{\alpha_{nl}}{R}\right)^2$, где E_g – ширина запрещенной зоны

объемного кристалла, $\alpha_{ln} - n$ -ый корень функции Бесселя порядка l, а R – радиус сферического нанокристалла. Более сложная ситуация возникает в валентной зоне, но, тем не менее, собственные значения энергий квантования дырок также обратно пропорциональны квадрату радиуса кристалла R.

Спектроскопические исследования свойств нанокристаллов в диэлектрических матрицах (стеклах, полимерах, коллоидах) были подробно изучены для бинарных полупроводников групп II–VI и III–V как для случая сильного, так и для случая слабого конфайнмента. Большое число работ было опубликовано по таким кристаллам, как CdS, CdSe [6-10], CuCl, CuBr [11, 12], GaAs [13], InP [14], CdTe [15, 16]. Эти многочисленные экспериментальные исследования размерно-квантованного эффекта, влияющего на электронные состояния КТ, позволили подтвердить теоретические представления, описывающие слабый и сильный конфайнмент.

Однако один из важных экспериментальных вопросов о квантовых точках, в значительной степени оставшийся без ответа, – это вопрос о режиме промежуточного конфайнмента. Это случай, когда размер квантовой точки R близок к размеру экситонного радиуса $a_{\rm b}$ объемного кристалла. Таким образом, до настоящего времени полностью не ясна трансформация экситонного спектра объемного кристалла в спектр электрондырочных пар нанокристаллов малого размера. Прямой расчет этих состояний [17] показывает сложную трансформацию электрон-дырочных состояний КТ в эситонные и зонные состояния объемного материала.

В данной работе исследована область промежуточного конфаймента, когда боровский радиус экситона R_{ex} сравним с размером микрокристалла R. Исследование проводилось на полупроводниковых нанокристаллах на основе соединений группы $A_2B_6 - CdSe$. Нанокристаллы этой группы – наиболее изученные объекты. Развита технология выращивания их в стеклянных и полимерных матрицах высокого оптического качества.

В настоящей работе рассмотрены спектроскопические особенности спектров поглощения полупроводниковых КТ *CdSe* в стеклянной матрице с целью исследования трансформации электрон-дырочных состояний в области промежуточного конфайнмента.

Эксперимент

Исследование трансформации электрон-дырочных состояний КТ в широкой области размеров затрудняется сложностью определения размеров КТ в различных образцах, подготовленных к исследованию. Для получения достоверной спектроскопической информации для КТ различного размера был приготовлен образец с непрерывно меняющимся размером КТ. В работе были использованы нанокристаллы *CdSe*, диспергированные в матрице фторфосфатного стекла.

Создание протяженных образцов стекла с непрерывным изменением размеров наночастиц *CdSe* вдоль образца позволило обнаруживать непрерывные изменения в спектрах поглощения в широкой области размеров. Были использованы два образца по 60 мм длиной с непрерывным изменением размеров среднего размера КТ вдоль этих образцов от 3 нм до 10 нм, что позволило в дальнейшем определять размерные изменения в спектрах поглощения нанокристаллов *CdSe* с точностью не менее 0,1 нм. Область радиусов КТ в диапазоне размеров от 1 до 6 нм охватывает режим сильного конфайнмента [1, 2, 18, 19], а область более 6 нм – режим промежуточного конфайнмента.

Нанокристаллы селенида кадмия выращивались в объеме стекла, куда добавлялся кристаллический *CdSe*. В работе использована фторфосфатная стеклообразующая сис-

тема P_2O_5 -Na₂O-ZnO-AlF₃, позволяющая синтезировать стекло с повышенным содержанием полупроводника. Температура синтеза составляла около 1100°С. Характеристическая температура T_{π} для этих стекол равна 410°С. Выращивание нанокристаллов осуществлялось при термообработке стекла выше T_{π} в процессе диффузионного фазового распада пересыщенного твердого раствора. Отжиг стекол в зависимости от времени приводил к их окрашиванию в цвет от светло-желтого до темно-красного (т.е. положение края оптического поглощения соответствовало области спектра от 0,4 до 0,7 мкм). Использование градиента температуры в печи и механического перемещения позволило получить образцы стекла с непрерывно изменяющимся по длине образца средним размером КТ.

Спектры поглощения исследовались в области края собственного поглощения в спектральном диапазоне 400–620 нм. Они были получены при 300 К и 77 К на установке с двойным монохроматором МДР-6-2 и приемником излучения ФЭУ-100. В качестве источника сплошнного спектра была использована лампа накаливания с эффективной тепловой температурой 3200 К, не имеющая никаких особенностей в спектре излучения в изучаемой области. В обоих случаях цифровая запись спектров поглощения, производимая в наиболее оптически плотной области спектра с отношением сигнал/шум более 30, позволила проводить математическую обработку спектров и, в частности, получать первую и вторую производную оптической плотности. Подобная процедура аналогична спектроскопической методике дифференциального поглощения, использованной в [20].

Оптическая плотность исследуемого образца прямоугольной формы, имеющего постоянную толщину 2 мм, вдоль большей стороны от края до края меняется в 12 раз, что позволяет говорить о непрерывном изменении размеров нанокристаллов CdSe.

Результаты и обсуждение

Хотя качество наших образцов достаточно высокое, неоднородность, тем не менее, остается, а это уширяет линии поглощения в спектрах и скрывает возможные переходы. Тем не менее, даже при комнатной температуре в спектрах поглощения наблюдаются голубой сдвиг края собственного поглощения CdSe и появление вблизи края ряда слабых максимумов. На рис. 1 показаны спектры поглощения исследуемого образца при 300 К. Отдельные спектры соответствуют точкам образца с различными размерами КТ. Такая же структура наблюдается на спектральных кривых оптической плотности (рис. 2), которые являются дискретными линиями поглощения, связанными с проявлением квантоворазмерных эффектов.

Наблюдаемые осцилляции поглощения на кривых 2–5 (рис. 1) соответствуют отдельным линиям поглощения, интервал между которыми составляет величины от 240 до 800 см⁻¹ (0,03–0,1 эВ) и попадает в интервал величины спин-орбитально расщепления кристалла CdSe, составляющего ~4000 см⁻¹ (0,5 эВ). Чтобы количественно обработать экспериментальную информацию и описать квантованный спектр нанокристаллов в зависимости от размера, обычно используется [18, 19] построение зависимости энергии дискретных квантовых переходов как функции энергии первого возбужденного состояния 1S3/2–1Se, которая близка к частоте края собственного поглощения.

Положение частот отдельных квантовых переходов сложно определить прямо из спектра поглощения. Обычно для обнаружения тонкой структуры используется методика дифференциальной спектроскопии [20]. При анализе наших экспериментов мы применяли математическую обработку спектра, используя возможности цифрового сглаживания и дифференцирования. Спектральное поведение оптической плотности для одной из точек нашего образца, которой соответствует кривая поглощения 4 на рис. 1, ее первая и вторая производная представлены на рис. 2.



Рис. 1. Спектры поглощения градиентной стеклообразной матрицы с нанокристаллами селенида кадмия, полученные в разных точках вдоль образца. Температура 300 К. Кривые 1, 2, 3, 4, 5 соответствуют переходу к нанокристаллам меньшего размера



Рис. 2. Оптическая плотность исследуемого образца в точке, соответствующей кривой 4 спектра поглощения (1), а также первая (2) и вторая (3) производные оптической плотности, максимумы которых соответствуют краю поглошения и отдельным линиям спектра поглощения нанокристаллов CdSe

Положение максимума первой производной с достаточной точностью соответствует энергии первого возбужденного состояния $1S_{3/2}-1S_e$ КТ определенного размера, а максимум второй производной – минимумам кривой оптической плотности, т.е. отдельным дискретным линиям поглощения КТ.

Интенсивности оптических переходов между конфайментными состояниями зависят как от симметрии электронных и дырочных состояний, так и от конкретного вида волновых функций. Переходы с уровней размерного квантования с орбитальным квантовым числом l=0 (т.е. *S* состояния) с полным моментом j=1/2 для кристалла CdSe лежат по энергии ниже, чем переходы из состояния с j=3/2, хотя их порядок зависит как от соотношения масс легкой и тяжелой дырок, так и от размера нанокристалла [1]. Два нижних уровня размерного квантования электрона в зоне проводимости являются соответственно состояниями $1S_e$ и $1P_e$ типа. Поэтому основными интенсивными переходами на нижний уровень размерного квантования $1S_e$ будут только переходы $1S_{3/2}$ - $1S_e$ и $2S_{3/2}$ - $1S_e$. Однако из-за смешивания состояний различных валентных подзон в трехзонном приближении наинижайшие уровни размерного квантования не являются чистыми. В частности, *S*-состояния одной подзоны смешиваются с *D*-состояниями других подзон, и в обозначениях, используемых в [19], наинижайшие разрешенные в КТ переходы $-1SDD_{3/2}-1S_e$ и $2SDD_{3/2}-1S_e$.

При исследовании спектра поглощения образца при 77 К были получены результаты, аналогичные результатам при комнатной температуре. На рис. 3 приведено спектральное поведение оптической плотности этого образца в 16 последовательных точках, соответствующих последовательному уменьшению размеров КТ.



Рис. 3. Энергии переходов в спектрах поглощения относительно первого возбужденного состояния как функция энергии первого возбужденного состояния $IS_{3/2}-1S_e$. Пунктиром указано смещение края собственного поглощения и положение спин-орбитально отщепленной зоны

Здесь ось абсцисс – энергия первого возбужденного состояния, достаточно близкая к $E_{\rm g}$. Эта величина значительно более точно измерима, чем квадрат обратного радиуса квантовой точки. По оси ординат отложена разность значений частоты первого возбужденного состояния и частот, наблюдаемых в спектре линий поглощения, соответствующих максимумам второй производной спектра.

Использование в эксперименте нанокристаллов полупроводника *CdSe*, имеющего большое спин-орбитальное расщепление, приводит к тому, что в наблюдаемом интервале энергий присутствует не слишком много дискретных электрон-дырочных переходов. Обращает на себя внимание существование двух почти линейных зависимостей, соответствующих наинижайшим переходам $1SDD_{3/2}-1S_e$ и $2SDD_{3/2}-1S_e$ (обозначения по [19]) и кривых более энергетических переходов, происхождение которых, повидимому, вызвано переходами с дырочных состояний $3SDD_{3/2}$ и $1DS_{1/2}$. Самые высо-

коэнергетические переходы, наблюдаемые в спектре, соответствуют значениям энергий на 3500–4000 см⁻¹ (0,5 эВ) выше, чем значение энергии края поглощения, и демонстрируют антипересечение с уровнем спин-орбитально отщепленной зоны, отмеченным на рис. 3 пунктиром. По данным [19], это переходы с дырочных уровней $2DS_{1/2}$ и $3DS_{1/2}$. Сравнение экспериментальных данных с проведенными расчетами [19] дает возможность привязать полученные зависимости к размерам КТ. Согласно [19], антипересечение последних кривых практически не зависит от параметров расчета и соответствует размерам квантовых точек 4–5 нм. Поэтому вся левая часть рисунка относится к размерам КТ 6–10 нм, а поскольку край спектра поглощения объемного кристалла *CdSe* при температуре 77 К смещается не менее чем 16000 см⁻¹ (~2,0 эВ), зависимости в приближении сильного конфайнмента должны пересекаться в районе 15800–16000 см⁻¹.

Полученная зависимость синбатна теоретически рассматриваемым функциям, опубликованным в работе [21], в которой энергия первого возбужденного состояния *E*₁ обратно пропорциональна квадрату радиуса точки *R* и сдвинута относительно края собственного поглощения объемного кристалла:

$$E_1(R) - E_g = \frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\pi}{R}\right)^2 - 3.572 \cdot \left(\frac{a_E}{R}\right) E_{ex} - 0.248 \cdot E_{ex}.$$

Здесь E_g – ширина запрещенной зоны, E_{ex} – энергия связи экситона в объемном кристалле (энергия Ридберга), a_b – боровский радиус, μ – приведенная масса экситона, R – радиус квантовой точки.

Несоответствие энергии, при которой начинает появляться расщепление электронных и дырочных состояний, с шириной запрещенной зоны объемного кристалла CdSe, а также усиление вклада в спектр поглощения переходов с участием высших возбужденных $nS_{1/2}$ состояний являются проявлениями эффекта промежуточного конфаймента, возникающего при размере нанообразований около 6 нм. Можно предположить, что основной причиной, приводящей к переходу от режима сильного к режиму промежуточного конфайниента, является кулоновское взаимодействие электронов и дырок. С увеличением размера нанокристалла происходит переход от не связанных кулоновским взаимодействием электронно-дырочных пар к связанным и, как следствие, переход от квантованного межзонного поглощения к экситонному. Можно заключить, что переход от режима сильного конфаймента к промежуточному происходит при R>6 нм.

Заключение

Полученные нами экпериментальные данные указывают на то, что режим сильного конфайнмента нарушается уже при размерах нанообразований около 6 нм, что соответствует современным теоретическим моделям. Анализируя сдвиг энергетических состояний для разных размеров нанокристаллов, можно заключить, что переход от режима сильного конфаймента к промежуточному происходит при условии $R>2a_{\rm b}$.

Литература

- Al. L. Efros and A. L. Efros, Fiz. // ФТП. 1982. Т. 16. С. 772; Эфрос Ал.Л., Эфрос А.А. // ФТП. – 1982. – Т.16. – №7. – С. 1209–1214; Григорьян Г.Б., Казарян Е.М., Эфрос Ал.Д., Язева Т.В. // ФТТ. – 1990. –Т. 32. – С. 1772.
- 2. L.E. Brus // J. Chem. Phys. 1984. V. 80. P. 4403.
- 3. Nogami and A. Nakamura // Phys. Chem. Glasses. 1993. V. 34. P. 109.
- 4. S.Woggon, V. Bogdanov, O. Wind, K. H. Schlaad, H. Pier, C. Klingshirn, P. Chatziagorastou, and H. P. Fritz // J. Cryst. Growth. - 1994. - V. 138. - P. 976.
- 5. G. Li and M. Nogami, J. // Appl. Phys. 1994. V. 75. P. 4276.

- 6. J. Alle`gre, G. Arnaud, H. Mathieu, P. Lefebvre, W. Granier, and L. Boudes // J. Cryst. Growth. 1994. V. 138. P. 998.
- H. Mathieu, T. Richard, J. Alle`gre, P. Lefebvre, and G. Arnaud // J. Appl. Phys. 1995. V. 77. – P. 287.
- M. C. Klein, F. Hache, D. Ricard, and C. Flytzanis // Phys. Rev. B 42. 1990. V. 11. P. 123.
- 9. T. Tokizaki, H. Akiyama, M. Takaya, and A. Nakamura // J. Cryst. Growth. 1992. V. 117. P. 603.
- 10. M. G. Bawendi, W. L. Wilson, L. Rothberg, P. J. Carroll, T. M. Jedju, M. L. Steigerwald, and L. E. Brus // Phys. Rev. Lett. 1990. V. 65. P. 1623.
- 11. V. Esch, K. Kang, B. Fluegel, Y. Z. Hu, G. Khitrova, H. M. Gibbs, S. W. Koch, N. Peygambarian, L. C. Liu, and S. H. Risbud // Int. J. Non. Opt. Phys. – 1992. – V. 1. – P. 25.
- 12. T. Rajh, O. I. Mı'cı'c, and A. J. Nozik // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. P. 11 999.
- O. V. Salata, P. J. Dobson, P. J. Hull, and J. L. Hutchison // Appl. Phys. Lett. 1994. V. 65. – P. 189.
- 14. O. I. Mı'cı'c, C. J. Curtis, K. M. Jones, J. R. Sprague, and A. J. Nozik // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. P. 4966.
- 15. V. Esch, K. Kang, B. Fluegel, Y. Z. Hu, G. Khitrova, H. M. Gibbs, S. W. Koch, N. Peygambarian, L. C. Liu, and S. H. Risbud // Int. J. Non. Opt. Phys. – 1992. – V. 1. – P. 25.
- 16. P. Lefebvre, T. Richard, J. Alle`gre, H. Mathieu, A. Pradel, J. L. Marc, L. Boudes, W. Granier, and M. Ribes // Superlattices Microstruc. 1994. V. 15. P. 447.
- 17. Y. Kayanuma // Phys. Rev. B 38. 1988. P. 9797.
- 18. D. J. Norris and M. G. Bawendi // Phys.Rev. B53. 1996. P.16338.
- 19. T. Rihard // Phys.Rev. B53. 1996. P.7287.
- 20. Гайсин В.А., Карпов С.В., Колобкова. и др. // Физ. тв. тела. 1999. Т.41. №8. С.1505–1514.
- 21. Y. Kayanuma // Phys. Rev. B 41 1990. P.10261.

Микушев Сергей Владимирович		Санкт-Петербургский государственный универ- ситет, аспирант, sergey_mikushev@mail.ru
Самоленков Антон Александрович		Санкт-Петербургский государственный универ- ситет, студент, samantic@yandex.ru
Карпов Сергей Владимирович	—	Санкт-Петербургский государственный универ- ситет, доктор физмат. наук, профессор,

serge.karpov@pobox.spbu.ru

THREE-DIMENSIONAL MODEL RECONTRUCTING BY MEANS OF STEREO IMAGES CONSIDERING ITS MULTISEQUENCING Alexander Volkovich (anvolkovich@gmail.com), Dmitrij Zhuk (dzhuk@tut.by)

Keywords: stereo images, algorithms, parallel computations

Three-dimensional model automatic construction methods on the basis of stereo images are described in the report. Algorithms of disparity maps construction are described. Approaches of their parallel implementation are discussed. The results of computing experiment on comparison with efficiency of execution of sequential and parallel implementations of algorithm are also brought.

MATHEMATICAL AND PROGRAM DATA PROCESSING OF SPECTROPHOTOMETRIC MEASUREMENTS Eugeny Altshuler (xrocky@rambler.ru), Edward Putilin (eputilin@yandex.ru)

Keywords: covering, optical constants, control, measurement.

One of the main tasks during films deposition is the thickness control of deposit covering. The article deals with the existing methods and a new control method is suggested.

MEASUREMENT OF THE OPTICAL CONSTANT OF PAINTED POLYMERIC MATERIALS FOR EYEGLASS OPTICS Elena Prunenko (prunenko@pochta.ru), Edward Putilin (putilin@otd.ifmo.ru)

Keywords: refractometry, ellipsometry, refractive index, absorption, refractive index dispersion By means of refractometry and ellipsometry method the measurements of the optical constants of superficially colored polymeric materials used in eyeglasses optics are carried out. It is shown that in a material after superficial coloring there are changes in absorption, parameter of refraction and refractive index dispersion.

CHOICE OF OPTIMUM ANTIREFLECTIVE COATING FOR APPLICATIONS TO SOLAR ENERGY Anastasia Nemkova (anastasia.nemkova@yahoo.com), Edward Putilin (eputilin@yahdex.ru

Keywords: solar cell, antireflective coating

Efficiency calculation of various antireflective coatings for protective glasses of solar cell is performed on the basis of monocrystalline silicon. The calculation was made taking in account solar spectra and solar cell spectral sensitivity. It is shown that three-layer coating is the most effective in the case of normal angle of incidence and oblique incidence as well.

OPTICAL OBJECTIVE CONTROL PECULIARITIES FOR NANOSTRUCTURES FORMATION Igor Bogdanov (igor.bogdanov@mail.ru), Yegor Gavrilov (gavrilov@elifom.ru),

Vladimir Kirillovskiy (gavrilov@elifom.ru)

Keywords: EUV, Shwartsshield lens, PDI- interferometer

For microelectronics development and obtaining the minimal size of a microchip element at the 10 nm level it is necessary to work out control tools of extended precision. It is shown that the main task to support the production of projection lens elements is creation of control tools for correlation between control and operating wavelengths in a deep vacuum-ultraviolet range. The interferometer for wave aberrations research is described.

ALGORITHM OF OBJECTS ARRANGEMENT (ON THE EXAMPLE OF A MIRROR) Alexander Rabysh (cwar@mail.ru), Anatoly Demin (dav_60@mail.ru)

Keywords: compound mirrors, the 2-nd order surface, imitating models, algorithm The imitating modeling algorithm of compound mirrors with the 2-nd order surfaces adjusting is given in the article. Imitating models of positioning of mirror segments on a bearing surface in regard to the 2-nd order design value are received.

ANALYSIS OF ALGORITHMS OF THE LOSSY COMPRESSION BASED ON THE SPACE SIGNAL DECOMPOSITION Alexander Tropchenko (tau@d1.ifmo.ru), Yuri Luzhkov (luzhkov@inbox.ru)

Keywords: lossy compression, adaptive segmentation, octoid trees

In this work the adaptive hierarchical transforms of a signal used or suitable for using in lossy compression algorithms of images are presented. The main idea of this transforms consists of image sampling on separate parts and its representing in the form of three-dimensional structure. New schemes of an adaptive compression are presented.

NUMERICAL SOLUTION OF GINZBURG-LANDAU EQUATIONS FOR SUPERCONDUCTING PLATES WITH DIFFERENT BOUNDARY CONDITIONS

Pavel Bezotosny (pauligbez@mail.ru), Alexander Lykov (lykov@lebedev.ru), Alexander Tsvetkov (tsvetkov@sci.lebedev.ru)

Keywords: superconductivity, Ginzburg-Landau equations, boundary conditions. The influence of boundary conditions to the solution of Ginzburg-Landau equations for thin superconducting plates was learnt by numerical methods.

THE ITERATIVE SOLUTIONS OF THE EQUATION OF NON-PARAXIAL DYNAMICS OF A SPATIAL SPECTRUM OF MONO-CHROMATIC TWO-DIMENSIONAL POLARIZED ELECTROMAG-NETIC WAVE IN MEDIA ALONG DIELECTRIC WAVEGUIDES WITH CUBE-NONLINEARITY

Ekaterina Sysova (y-tak@yandex.ru)

Keywords: non-paraxial, self focusing, nonlinearity, spectrum

The analytical solution of non-paraxial dynamics of a spatial spectrum of the monochromatic two-dimensional TE-polarized electromagnetic wave in media along dielectric waveguides with cube-nonlinearity is obtained in this work. This solution can be presented as a beam of energy with a very wide spectrum and a

is obtained in this work. This solution can be presented as a beam of energy with a very wide spectrum and a self-reflected wave can be generated as a result.

MEASURING DEVICE FOR TEMPERATURE AND MECHANICAL DEFORMATION CONTROL ON BASIS OF FIBER OPTIC SENSORS Valery Karassik (karassik@rl2.bmstu.ru), Vladimir Lazarev (sintetaza@mail.ru), Natalia Neverova (nneverova@mail.ru)

Keywords: spectral modulation of light emitted diode (LED), fiber optic sensors, measuring device, Bragg gratings.

This article presents a measuring device on basis of Bragg sensors. The article describes the principle of operation and contemplates advantages and disadvantages of the present device. It also introduces device that uses signal calibration with the help of spectral modulation of light emitted diode (LED). Information is given about the results of research and development.

DIELECTRIC PARTICLES TRAPPING AND DEFORMATION BY THE GRADIENT FORCES OF THE LIGHT PRESSURE Andrey Nelepets (andreyn@mail.ru), Vladimir Tarlykov (tarlykov@mail.ru)

Keywords: gradient forces, light pressure, microparticles trapping and deformation

The mechanical stress distribution on the surface of dielectric microparticles under the action of light illumination is theoretically and numerically studied. Light reflection and refraction cause momentum change and mechanical forces emergence. These forces may be used for trapping and deformation of dielectric microparticles ensembles. Two schemes of controlled particles deformation by the gradient forces of the light pressure are proposed.

MODEL CONSTRUCTION OF SPINODAL PHASE DECOMPOSITION AT HYPERBOLIC DIFFUSION Anna Bormotaeva (luna11555@mail.ru), Igor Popov

Keywords: spinodal decomposition, hyperbolic diffusion

The mathematical description of the process of spinodal decomposition in high speed diffusion has been made on the basis of hyperbolic-type equation. This model is in agreement with the theory of Cahn and Hilliard at relatively small velocity mass transfer of components. The numerical research has been done that revealed changes of domain's boundaries caused by appearing of new phases.

ABOUT RARE-EARTH ION EFFECT ON FLUOROPHOSPHATE GLASS STRUCTURE OF Ba(PO3)₂ – MgCaSrBaAl₂F₁₄ COMPOSITION

Anna Vlasova (Anitavlas@yandex.ru), Tatyana Bocharova (Anitavlas@yandex.ru), Natalia Tagil'tseva (nattag@mail.ru)

Keywords: doped ion, doped ion concentration, induced absorption, paramagnetic center, glass structure, fluorophosphates glass

Fluorophosphates glasses are one of the representatives of the class of fluoride glasses and combine properties, which make their using possible in fiber optics and laser optics. Thus, the main idea of our work was to study doped ion effect glass structure of $Ba(PO_3)_2 - MgCaSrBaAl_2F_{14}$ composition co-doped by europium and terbium ions. Received data analysis shows that glass structure dramatically depends on doped ion concentration.

RAMAN STUDY OF PHASE SEPARATION IN NANOSTRUCTURED TITANIA-CONTAINED ZINC ALUMOSILICATE CoC DOPED GLASSES

Victor Ermakov (victor.ermakov@gmail.com), Marina Tsenter (mzenter@mail.ru), Olga Dymshits (vodym@goi.ru), Alexander Baranov (a_v_baranov@yahoo.com).

Keywords: Raman scattering, glass ceramics

The article reports the results of an investigation of the phase separation and crystallization in zinc alum silicate glasses with TiO_2 , doped by Co^{2+} . The CoO-influence on the formation processes of the transparent glass ceramics found, as well as the composition and the structure of the nanoscale phases which appears during the heat-treatment using Raman scattering were studied.

NANO-TIP RESEARCH FOR UPDATING THE SURFACE OF POLY-MER BY THE METHOD OF DYNAMIC POWER LITHOGRAPHY Alexander Stovpyaga (sanja100v@mail.ru), Alexander Pinaev(pinaich@mail.ru), Alexander Golubok(golubok@ntspb.ru)

Keywords: scanning force microscope, lithography

The optimization of an oscillatory system of SPM "NanoEducator" sensor with the purpose of the maximal space resolution achievement in the semi-contact dynamic nanolithography modes has been made. The effective parameters of cantilever sizes and probe tips for different SPM modes have been obtained. The surface nanostructures on the polycarbonate samples were received according to the set of pattern using the dynamic nanolithography method.

RESEARCH OF SEMICONDUCTING CRYSTALS EXCITON STATE TRANSFORMATION TO ELECTRON- HOLE STATE OF SEMICON-DUCTOR QUANTUM DOTS Sergey Mikushev (sergey_mikushev@mail.ru), Anton Samolenkov (samantic@yandex.ru)

Keywords: intermediate confinement, absorption, nanocrystal, quantum-dimensional structure (system), exciton, CdSe

Experimental absorption spectrums of nanocrystals dispersed in glass matrix are discussed in the current paper. Dimensions of nanocrystals varied from 3 nm to 10 nm. Dependence of confinement transition relative to first excited state on absorption edge position was obtained on the basis of mathematical data treatment and compared with existing theoretical models.

1. ОПТОТЕХНИКА
Волкович А.Н., Жук Д.В., Тузиков А.В. Восстановление трехмерных
моделей объектов по стереоизображениям с учетом распараллеливания
Альтшулер Е.В., Путилин Э.С. Математическая и программная обработка
данных спектрофотометрических измерений11
Пруненко Е.К., Путилин Э.С. Измерение оптических постоянных окрашенных
полимерных материалов для очковой оптики17
Немкова А.А., Путилин Э.С. Выбор оптимального просветляющего покрытия
для задач солнечной энергетики
Богданов И.Ю., Гаврилов Е.В., Кирилловский В.К. Особенности контроля
объектива для формирования наноструктур
Рабыш А.Ю., Демин А.В. Алгоритм компоновки составных объектов
(на примере зеркала)
2. ОПТОИНФОРМАТИКА
Лужков Ю.В., Тропченко А.Ю. Исследование алгоритмов сжатия с потерями
на основе пространственной декомпозиции сигнала
Безотосный П.И., Лыков А.Н., Цветков А.Ю. Численное решение уравнений
Гинзбурга-Ландау для сверхпроводящих пластин с использованием различных
граничных условий
Сысова Е.В. Итерационные решения уравнения непараксиальной динамики
пространственного спектра монохроматической двумерной ТЕ-волны в среде
с кубичной по полю нелинейностью47
Карасик В.Е., Лазарев В.А., Неверова Н.А. Измерительное устройство контроля
деформации и температуры на основе наноразмерных волоконно-оптических
датчиков
3. ОПТИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ 59
Нелепец А.В., Тарлыков В.А. Транспортировка и леформация лиэлектрических
частии гралиентными силами светового лавления
Бормотаева А.А., Попов И.Ю. О построении модели спинодального распада фаз
при гиперболической диффузии
Власова А.Н., Бочарова Т.В., Тагильцева Н.О. О влиянии ионов
редкоземельных элементов на структуру фторофосфатных стекол
состава Ba(PO3)2 – MgCaSrBaAl2F14
Ермаков В.А., Центер М.Я., Дымшиц О.С., Баранов В.А. Исследование фазового
распада в титансодержащих цинковоалюмосиликатных наноструктурированных
стеклах, легированных СоО, методом спектроскопии комбинационного рассеяния
света76
Стовпяга А.В., Пинаев А.Л., Голубок А.О. Исследование нанозонда для модификации
поверхности полимера методом динамической силовой литографии86
Микушев С.В., Самоленков А.А., Карпов С.В. Исследование трансформации
экситонных состояний полупроводниковых кристаллов в электрон-дырочные
состояния полупроводниковых квантовых точек
SUMMARY