

УСПЕХИ ПРИКЛАДНОЙ ФИЗИКИ®

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

2026, том 14, № 2

Основан в 2013 г.

Москва

СОДЕРЖАНИЕ

ОБЩАЯ ФИЗИКА

- Электрическое поле вблизи проводящего острия, находящегося в жидкости, в присутствии пузырька**
Петрин А. Б. 99

ФОТОЭЛЕКТРОНИКА

- Расчет излучательных способностей нано- и микрочастиц и их двумерных массивов**
Свиридов А. Н., Сагинов Л. Д., Хафизов Р. З. 115

ФИЗИКА ПЛАЗМЫ И ПЛАЗМЕННЫЕ МЕТОДЫ

- Струйная обработка поверхности меди ВЧИ-разрядом пониженного давления**
Каюмов Р. Р., Гайсин Ал. Ф., Гайсин Ф. М. 126

ФИЗИЧЕСКОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

- Синтез высокочистой сурьмы квалификации 6N5 для применения в электронике**
Марончук И. И., Санникович Д. Д., Парфенова О. Р., Парфенов А. А., Молодцова Е. В. 136
- Влияние стехиометрии на структуру, фазовый состав и оптические свойства новых полупроводниковых соединений $Cu_{2-\delta}ASnS_4$ ($A = Mg, Ca, Sr, Ba$) (Обзор)**
Кольцов Е. Н., Гапанович М. В. 149

ЭЛЕКТРОННЫЕ, ИОННЫЕ И ЛАЗЕРНЫЕ ПУЧКИ

- Пороговая плотность мощности воздействия моно-импульсного наносекундного лазерного излучения для InGaAs $p-i-n$ фотодиодов с обратной засветкой**
Белик К. Д., Короннов А. А., Туптюх А. М., Митягин Д. О. 173

ИНФОРМАЦИЯ

- Правила для авторов 184

USPEKHI PRIKLADNOI FIZIKI (ADVANCES IN APPLIED PHYSICS)

THE SCIENTIFIC AND TECHNICAL JOURNAL

2026, Vol. 14, № 2

Founded in 2013

Moscow

CONTENTS

GENERAL PHYSICS

- Electric field near a conducting tip in a liquid in the presence of a bubble**
Petrin A. B. 99
-

PHOTOELECTRONICS

- Calculation of emissivity of nano- and microparticles and their two-dimensional arrays**
Sviridov A. N., Saginov L. D., and Khafizov R. Z. 115
-

PLASMA PHYSICS AND PLASMA METHODS

- Jet treatment of a copper surface by a low-pressure RF inductive discharge**
Kayumov R. R., Gaisin Al. F., and Gaisin F. M. 126
-

PHYSICAL SCIENCE OF MATERIALS

- Synthesis of high-purity antimony grade 6N5 for use in electronics**
Maronchuk I. I., Sanikovich D. D., Parfenova O. R., Parfenov A. A., and Molodtsova E. V. 136
- Effect of stoichiometry on the structure, phase composition, and optical properties of new $\text{Cu}_{2-\delta}\text{ASnS}_4$ semiconductor compounds (A = Mg, Ca, Sr, Ba) (a review)**
Koltsov E. N. and Gapanovich M. V. 149
-

ELECTRON, ION, AND LASER BEAMS

- Threshold power density of mono-pulse nanosecond laser radiation for back-illuminated InGaAs $p-i-n$ photodiodes**
Belik K. D., Koronov A. A., Tiptiukh A. M., and Mityagin D. O. 173
-

INFORMATION

- Rules for authors 184

УДК 537.2
EDN: EPGPJB

PACS: 41.20.Cv; 02.60.Cb; 02.70.Jn

Электрическое поле вблизи проводящего острья, находящегося в жидкости, в присутствии пузырька

© А. Б. Петрин

Объединенный институт высоких температур Российской академии наук, Москва, 125412 Россия
E-mail: petrin@ihed.ras.ru, a_petrin@mail.ru

Статья поступила в редакцию 30.01.2026; после доработки 26.02.2026; принята к публикации 27.04.2026
Шифр научной специальности: 1.3.13

Исследуется электрическое поле вблизи заряженного проводящего острья с осевой симметрией, находящегося в жидкости. Рассматривается задача, в которой рядом с острием, на его оси, в жидкости присутствует пузырек, например, газа. Пузырек находится на оси острья, а его форма имеет общую с острием ось симметрии. Задача решается численно. Поля в каждой однородной области задачи представляются непрерывными распределениями вспомогательных зарядов. Граничные условия удовлетворяются в дискретных точках граничных поверхностей методом коллокации. Обсуждается распределение величины электрического поля в жидкости и внутри пузырька при различных условиях.

Ключевые слова: электростатика, квазиэлектростатика, краевая задача, метод коллокаций.

DOI: 10.51368/2307-4469-2026-14-2-99-114

Введение и постановка задачи

Если на хорошо проводящее острие (например, металлическое), находящееся в жидкости (например, воде), подать импульс высокого напряжения, то в жидкости потечет электрический ток, который будет неравномерно нагревать жидкость в окрестности вершины острья – в области, где электрическое поле и плотность тока велики. Когда температура жидкости достигнет температуры кипения, возникнет пузырек пара, в котором длина свободного пробега электронов будет намного больше, чем в жидкости. При таких условиях электроны в сильном поле смогут набирать перед столкновением большие энергии, достаточные для ионизации пара. При этом возникнут условия, благоприятствующие быстрому размножению свободных электронов и электрическому пробоя [1]. Хотя оценки, использующие закон Пашена [2], показывают, что в момент начала пробоя пузырька давление пара достигает нескольких атмосфер. В услови-

ях развитого пробоя давление достигает тысяч атмосфер и возникает ударная волна в жидкости. Источники ударных волн, порождаемых разрядами в жидкости, достаточно просты в реализации и находят многочисленные технические применения [3, 4].

Необходимо отметить, что электрический пробой в жидкости – сложное и многообразное явление, которое зависит от материала электрода, полярности и формы импульса, природы жидкости и ее пара, от химического состава растворенных газовых пузырьков. Кроме механизма пробоя с образованием пузырьков [5, 6] наблюдаются и другие механизмы нарушения сплошности жидкости и дальнейшим образованием парогазовых плазменных каналов, связанных с сильными электрогидродинамическими явлениями [7], кавитацией [8] и даже прямой ионизацией без формирования пузырьков [9].

Однако не всегда пробой в жидкости сопровождается столь интенсивными процессами с образованием ударных волн и высокими

давлениями в образующихся пузырьках пара. Очень часто, в момент инициации разряда в пузырьке, жидкость в окрестности острия нагрета хоть и неравномерно, но, тем не менее, достаточно однородна. Поэтому рассмотрение приближения, при котором жидкость и газовая среда внутри пузырька однородны, представляет интерес.

Существуют важные технические задачи, в которых пузырек содержит газ, а жидкость слабопроводящая. Например, интерес представляет задача нахождения электрического поля внутри и снаружи пузырька газа, который находится в трансформаторном масле в окрестности острия, находящегося под напряжением. Поэтому общая задача по исследованию распределения локального тепловыделения в жидкости, обусловленного прохождением электрического тока в сложной геометрии в окрестности острия и пузырька, является весьма важной задачей.

В данной работе представлен метод решения задачи нахождения электрического поля вблизи вершины хорошо проводящего острия в присутствии рядом с ним пузырька газа или пара. Особый интерес направлен на нахождение распределения и величины поля внутри пузырька (см. рис. 1), где обычно и инициируется электрический разряд.

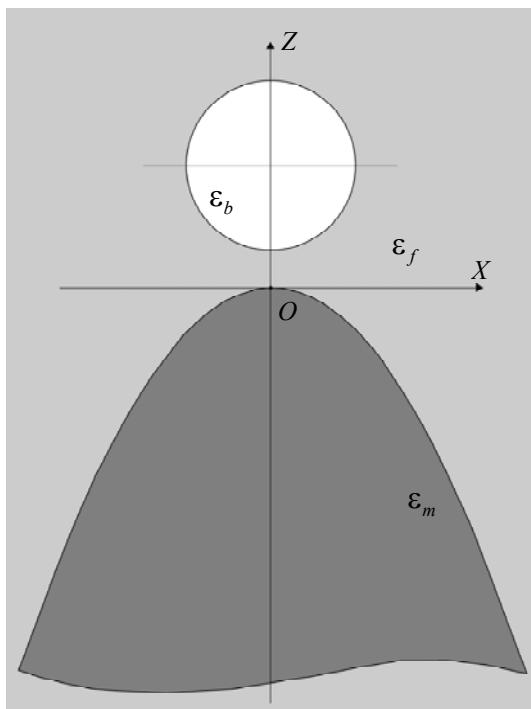


Рис. 1. Пузырек рядом с идеально проводящим острием
Fig. 1. A bubble near a perfectly conducting tip

Относительную диэлектрическую проницаемость жидкости обозначим ϵ_f , пузырька – ϵ_b , а коэффициенты электрической проводимости жидкости и пара обозначим λ_f и λ_b , соответственно. Острие будем считать идеально проводящим, а его проводимость равна бесконечности $\lambda_m \rightarrow \infty$.

В данной работе рассматривается задача, симметричная относительно оси Z (см. рис. 1). Данная симметрия предполагается как для формы острия и пузырька, так и для электрических полей и индуцированных зарядов.

Если к идеально проводящему острию приложено напряжение, то поле в однородных областях в окрестности острия определяется зарядами, распределенными на поверхности острия и на поверхности пузырька (заряды в объеме однородной среды отсутствуют).

В данной работе вершина острия представлялась параболоидом вращения, а дальняя от острия часть сферически закруглялась, причем переход образующей от параболоидальной части к сферической осуществлялся гладкой кривой (см. рис. 2). Очевидно, что если размер острия достаточно большой, удаленная от острия часть электрода не влияет на поле в окрестности пузырька о вершины острия.

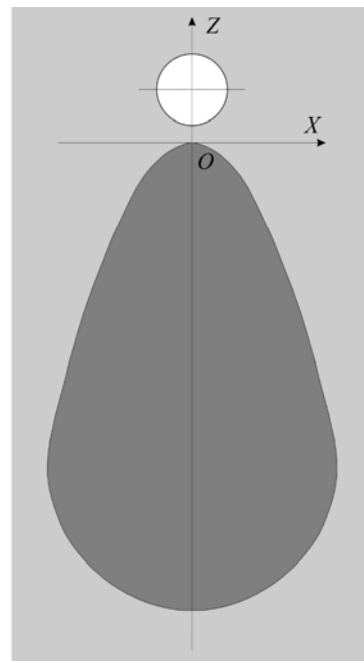


Рис. 2. Пузырек рядом с идеально проводящим острием конечного размера
Fig. 2. A bubble near a perfectly conducting tip of finite size

В рамках рассматриваемого в данной работе квазистатического приближения пренебрежем вихревыми полями. Тогда электрическое поле будет удовлетворять уравнению $\text{rot}\mathbf{E} = 0$ (поле будет потенциальным). Будем считать, что поле во времени изменяется очень медленно. В этом случае введенные диэлектрические проницаемости и электрические проводимости являются действительными величинами. Тогда электрическая проницаемость есть константа и в случае отсутствия свободных зарядов из уравнений Максвелла, получим $\text{div}\mathbf{E} = 0$. Учитывая потенциальность электрического поля, можно ввести потенциал электрического поля φ по формуле $\varphi = -\text{grad}\mathbf{E}$. Тогда уравнение $\text{div}\mathbf{E} = 0$ приводим к уравнению Лапласа для потенциала: $\text{div grad}\varphi = 0$ или

$$\Delta\varphi = 0. \quad (1)$$

Граничные условия в общем виде можно получить из непрерывности тангенциальных составляющих электрического поля (непрерывности потенциала на границе) и из закона сохранения заряда на элементарной площадке границы

$$\varphi_1 = \varphi_2, \quad (2)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_1\varepsilon_0\mathbf{E}_{1,n}) + \lambda_1\mathbf{E}_{1,n} = \frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_2\varepsilon_0\mathbf{E}_{2,n}) + \lambda_2\mathbf{E}_{2,n}, \quad (3)$$

где $\mathbf{E}_{1,n} = -\partial\varphi_1/\partial\mathbf{n}$ и $\mathbf{E}_{2,n} = -\partial\varphi_2/\partial\mathbf{n}$ – нормальные к поверхности компоненты электрического поля в рассматриваемой точке границы со стороны первой и второй среды, соответственно.

В (3) учтено, что для рассматриваемых линейных изотропных однородных сред 1 и 2 объемная плотность электрического тока связана с напряженностью электрического тока материальными соотношениями $\mathbf{J} = \lambda_1\mathbf{E}$ и $\mathbf{J} = \lambda_2\mathbf{E}$, где λ_1 и λ_2 – соответствующие электрические проводимости сред.

Будем теперь считать, что поле изменяется гармонически с циклической частотой ω и рассмотрим комплексное представление полей с зависимостью от времени $e^{-i\omega t}$. В этом случае в однородной изотропной проводящей линейной среде диэлектрическая проницае-

мость $\varepsilon = \varepsilon(\omega)$ и электрическая проводимость $\lambda = \lambda(\omega)$ будут комплексными функциями частоты ω . В этом случае вводят эквивалентную комплексную диэлектрическую проницаемость среды (см. [10] глава 5, § 5.18, стр. 344):

$$\tilde{\varepsilon} = \varepsilon + i\lambda/\omega\varepsilon_0.$$

Тогда граничное условие (3) можно записать в виде

$$\tilde{\varepsilon}_1\mathbf{E}_{1,n} = \tilde{\varepsilon}_2\mathbf{E}_{2,n}. \quad (4)$$

Таким образом, приходим к квазистатическому приближению, которое представляется уравнением Лапласа (1) и условиями (2) и (4) на границе двух линейных сред, что и в электростатике, но с комплексными диэлектрическими проницаемостями потенциалами и полями.

Рассмотрим задачу рисунка 2. В ней имеется две границы раздела. Математическую постановку задачи можно сформулировать следующим образом. Потенциалы в жидкости φ_f и в пузыре $\varphi_{b,in}$ удовлетворяют уравнениям Лапласа в жидкости и в пузыре, соответственно:

$$\Delta\varphi_f = 0, \quad \Delta\varphi_{b,in} = 0. \quad (5)$$

На поверхности острия потенциал φ_f равен заданному напряжению U внешнего источника (в квазистатическом случае U – комплексная величина):

$$\varphi_f = U, \quad (6)$$

а на поверхности пузыря должны выполняться граничные условия

$$\varphi_f = \varphi_{b,in}, \quad (7)$$

$$\tilde{\varepsilon}_f \frac{\partial\varphi_f}{\partial\mathbf{n}} = \tilde{\varepsilon}_b \frac{\partial\varphi_{b,in}}{\partial\mathbf{n}}, \quad (8)$$

причем неявно предполагается, что потенциал φ_f стремится к нулю при удалении точки наблюдения от поверхности острия на бесконечно большое расстояние, а напряжение отсчитывается от нуля на бесконечности.

Общее описание и причины выбора применяемого численного метода решения рассматриваемой краевой задачи

Перед тем, как подробно изложить метод решения поставленной краевой задачи, необходимо сделать несколько замечаний о причинах, которые привели к выбору именно данного метода.

Пусть у нас имеется однородная область со сложной границей и нам необходимо найти распределение потенциала, удовлетворяющего уравнению Лапласа внутри области и граничным условиям. При этом выберем за ноль отсчета потенциала бесконечно удаленную точку.

Чтобы решить задачу, можно приблизить потенциал в рассматриваемой области рядом по базисным трехмерным гармоническим функциям. Чтобы найти постоянные коэффициенты ряда, можно использовать граничные условия, которым должен удовлетворять искомый потенциал. Какие же базисные функции разложения искомого потенциала взять? Ответ очевиден – такие, которые *в принципе* могут приблизить искомое распределение потенциала, причем желательно, чтобы для достижения хорошей точности членов разложения было немного.

Например, если рассмотреть задачу нахождения потенциала заряженного проводящего тела со сложной границей и взять шаровые функции в качестве базисных для описания потенциала, то окажется, что, хотя эти функции и составляют полную систему функций на сфере, попытка представить потенциал вокруг проводящего тела сложной формы функциональным рядом по шаровым функциям потерпит неудачу. Дело в том, что шаровые функции быстро убывают с расстоянием от центра функций и, например, на вершине вытянутого эллипсоида вклад в разложение дадут в основном только первые члены разложения, а их не хватит для приближения потенциала у вершины эллипсоида. Для вытянутых тел более сложной формы ситуация становится совсем безнадежной.

Метод выбора базисных функций настоящей статьи основан на следующей идее. Так как внутри однородной области нет объемных зарядов ($\operatorname{div}\mathbf{E} = 0$), будем приближать искомый

потенциал – потенциалом поверхностного распределения зарядов на границе. Разложим это поверхностное распределение на подходящие базисные функции двух переменных, каждой такой функции будет соответствовать гармоническая базисная функция трех переменных. То есть, будем приближать рядом поверхностную плотность заряда. Если задача осесимметричная, то поверхностное распределение зарядов можно описать функцией одного переменного – функцией от длины s образующей осесимметричной границы [11]. На образующей распределение поверхностной плотности заряда можно представить рядом по любой полной системе функций от s – например, по косинусам, как это будет сделано далее. Каждому члену ряда для поверхностной плотности заряда будет соответствовать трехмерная базисная гармоническая функция потенциала. Оказалось, что при таком выборе базисных функций можно успешно аппроксимировать потенциалы от тел со сложными границами.

Но при такой формулировке задачи существуют вычислительные трудности, если применять поточечную сшивку граничных условий (метод коллокации). Под интегралами в выражениях для базисных функций при вычислении их в точках коллокации будут сингулярные функции. Чтобы устранить эти сингулярности, в данной работе поверхность с искомыми поверхностными зарядами смещаются на малое расстояние наружу от границы области, в которой находится потенциал. Такое смещение устраняет проблемы с интегрированием (позволяет использовать стандартные методы и программы вычисления интегралов), а с другой стороны оно не влияет на аппроксимирующие возможности ряда базисных функций.

Точность данного метода была проверена на задаче для вытянутого эллипсоида, для которого известно точное аналитическое решение. Точность составила 0,1 % и менее [12]. Метод позволил впервые решить задачу о проводящей капле на диэлектрической подложке в строгой формулировке с учетом сингулярности электрического поля на линии смачивания [13]. Таким образом, при корректном использовании метод является перспективным.

Нахождение электрического потенциала осесимметричного распределения поверхностных зарядов

Рассмотрим сначала вспомогательную задачу. Рассмотрим однородную изотропную линейную среду, которая заполняет все пространство. Например, пусть это будет жидкость, о которой шла речь выше, с относительной эквивалентной комплексной диэлектрической проницаемостью $\tilde{\epsilon}_f$. И пусть объемный сторонний электрический заряд распределен с объемной плотностью ρ . Уравнение квазиэлектростатики в этой области имеет вид $\Delta\varphi = -\rho/\tilde{\epsilon}_f\epsilon_0$, а его решение во всем пространстве выражается формулой

$$\varphi(\mathbf{r}_1) = \frac{1}{4\pi\tilde{\epsilon}_f\epsilon_0} \int_{V_2} \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} dV_2, \quad (9)$$

где \mathbf{r}_1 – радиус-вектор точек, в которых определяется потенциал, а \mathbf{r}_2 – радиус-вектор точек интегрирования по объему V_2 , который занимают источники поля (заряды) [14].

Рассмотрим осесимметричную поверхность S_2 . Ось координат Z направим вдоль оси тела Z (см. рис. 3).

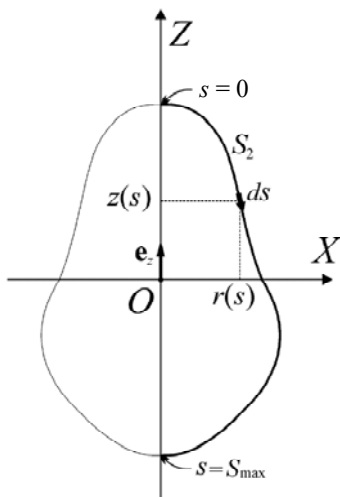


Рис. 3. Осесимметричная поверхность и ее параметризация, ось симметрии направлена вдоль оси Z
Fig. 3. An axisymmetric surface and its parameterization, the axis of symmetry is directed along the axis Z

Поверхность S_2 определим функциями $r = r(s)$ и $z = z(s)$, где $r(s) = \sqrt{x(s)^2 + y(s)^2}$ – расстояние до оси Z точки на поверхности с

координатами $(x(s), y(s), z(s))$, s – длина дуги, отсчитываемой вдоль образующей от начальной точки на оси симметрии (см. рис. 3) до рассматриваемой точки. Полную длину дуги образующей данной поверхности обозначим S_{\max} .

Пусть теперь сторонние заряды распределены по поверхности S_2 осесимметрично с поверхностной плотностью σ . В силу симметрии электрическое поле этих зарядов будет также осесимметричным. Следовательно, на кольце поверхности S_2 радиуса $r(s)$ и толщины ds будет постоянна поверхностная плотность заряда $\sigma(s)$. Тогда выражение (9) для потенциала такого поверхностного распределения зарядов сильно упрощается и примет вид

$$\varphi(\mathbf{r}_1) = \frac{1}{4\pi\tilde{\epsilon}_f\epsilon_0} \int_{S_2} \frac{\sigma(s)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2(\phi, s)|} r(s) d\phi ds, \quad (10)$$

где ϕ – угол в плоскости, перпендикулярной оси симметрии, отсчитываемый от координатной оси X . В рассматриваемой прямоугольной системе координат вектор элемента поверхности интегрирования $\mathbf{r}_2(\phi, s)$ представляется выражением $\mathbf{r}_2(\phi, s) = \mathbf{e}_x r(s) \cos \phi + \mathbf{e}_y r(s) \sin \phi + \mathbf{e}_z z(s)$.

Введем единичный касательный вектор \mathbf{t} , направленный вдоль образующей в сторону возрастания s :

$$\begin{aligned} \mathbf{t} = & \mathbf{e}_x \frac{dr/ds}{\sqrt{(dr/ds)^2 + (dz/ds)^2}} \cos \phi + \\ & + \mathbf{e}_y \frac{dr/ds}{\sqrt{(dr/ds)^2 + (dz/ds)^2}} \sin \phi + \\ & + \mathbf{e}_z \frac{dz/ds}{\sqrt{(dr/ds)^2 + (dz/ds)^2}}, \end{aligned}$$

а также единичный вектор нормали \mathbf{n} к образующей

$$\begin{aligned} \mathbf{n} = & \mathbf{e}_x \frac{-dz/ds}{\sqrt{(dr/ds)^2 + (dz/ds)^2}} \cos \phi + \\ & + \mathbf{e}_y \frac{-dz/ds}{\sqrt{(dr/ds)^2 + (dz/ds)^2}} \sin \phi + \\ & + \mathbf{e}_z \frac{dr/ds}{\sqrt{(dr/ds)^2 + (dz/ds)^2}}. \end{aligned}$$

Преобразуем выражение для потенциала (10). Рассмотрим сначала потенциал кольца толщины ds . Пусть центр кольца находится в точке $(0, 0, z(s))$ плоскости кольца – плоскости XY . Тогда потенциал $d\varphi$ в точке

(x_1, y_1, z_1) от бесконечно малого элемента кольца длины $r(s)d\phi$ и толщины ds , выделяемый углом с вершиной в центре кольца $d\phi$ полярной системы координат, будет равен

$$d\varphi = \frac{1}{4\pi\tilde{\epsilon}_f\epsilon_0} \frac{\sigma(s)}{\sqrt{(x_1 - r(s)\cos\phi)^2 + (y_1 - r(s)\sin\phi)^2 + (z_1 - z(s))^2}} r(s)d\phi ds.$$

Проинтегрируем это выражение по кольцу

$$d\varphi = \frac{\sigma(s)r(s)ds}{4\pi\tilde{\epsilon}_f\epsilon_0} \int_0^{2\pi} \frac{d\phi}{\sqrt{(x_1 - r(s)\cos\phi)^2 + (y_1 - r(s)\sin\phi)^2 + (z_1 - z(s))^2}},$$

выражение под корнем преобразуем к виду

$$(x_1^2 + y_1^2 + (z_1 - z(s))^2 + r(s)^2) - 2r(s)(x_1 \cos\phi + y_1 \sin\phi)$$

и перейдем к цилиндрической системе координат для точки наблюдения $x_1 = R_1 \cos\vartheta$, $y_1 = R_1 \sin\vartheta$:

$$d\varphi = \frac{\sigma(s)r(s)ds}{4\pi\tilde{\epsilon}_f\epsilon_0} \int_0^{2\pi} \frac{d\phi}{\sqrt{R_1^2 - 2r(s)R_1 \cos(\phi - \vartheta) + r(s)^2 + (z_1 - z(s))^2}}.$$

Замечая, что в силу периодичности косинуса можно пределы интегрирования смещать как угодно (используем тот факт, что результирующее температурное поле не зависит от ϑ в силу симметрии). Выберем начало отсчета ϑ так, чтобы $\cos(\phi - \vartheta) = -\cos\phi$, то есть, положим $\vartheta = \pi$, тогда после несложных преобразований получаем

$$d\varphi = \frac{\sigma(s)r(s)ds}{4\pi\tilde{\epsilon}_f\epsilon_0} \times \int_0^{2\pi} \frac{d\phi}{\sqrt{[(R_1 + r(s))^2 + (z_1 - z(s))^2] - 4r(s)R_1 \sin^2(\phi/2)}}.$$

Введем безразмерную величину $\tau = 2\sqrt{r(s)R_1} / \sqrt{(R_1 + r(s))^2 + (z_1 - z(s))^2}$, тогда получим

$$d\varphi = \frac{\sigma(s)r(s)ds}{\pi\tilde{\epsilon}_f\epsilon_0 \sqrt{(R_1 + r(s))^2 + (z_1 - z(s))^2}} \times \int_0^{\pi/2} \frac{d\zeta}{\sqrt{1 - \tau^2 \sin^2 \zeta}}.$$

Заметим, что $\int_0^{\pi/2} (1 - \tau^2 \sin^2 \zeta)^{-1/2} d\zeta = (\pi/2) \mathfrak{F}(1/2, 1/2, 1, \tau^2)$, где \mathfrak{F} – гипергеометрическая функция Гаусса [15, 16]. Тогда выражение для потенциала кольца примет вид

$$d\varphi = \frac{\sigma(s)r(s)ds}{2\tilde{\epsilon}_f\epsilon_0 \sqrt{(R_1 + r(s))^2 + (z_1 - z(s))^2}} \times \mathfrak{F}(1/2, 1/2, 1, \tau^2).$$

Интегрируя по ds , получим полный скалярный потенциал точки (R_1, z_1) от симмет-

ричного распределения источников по поверхности с плотностью заряда $\sigma(s)$

$$\begin{aligned} \varphi(x_1, y_1, z_1) &= \varphi(R_1, z_1) = \\ &= \frac{1}{2\tilde{\epsilon}_f \epsilon_0} \int_0^{s_{\max}} \frac{\sigma(s)r(s)\mathfrak{F}(1/2, 1/2, 1, \tau^2)ds}{\sqrt{(R_1 + r(s))^2 + (z_1 - z(s))^2}}, \end{aligned} \quad (11)$$

где $R_1 = \sqrt{x_1^2 + y_1^2}$ – расстояние между точкой, в которой находится потенциал, и осью Z , $\tau = 2\sqrt{r(s)R_1} / \sqrt{(R_1 + r(s))^2 + (z_1 - z(s))^2}$.

Выражение (11) дает решение задачи нахождения электрического потенциала от известного осесимметричного распределения зарядов $\sigma(s)$, а значит и решение задачи нахождения электрических полей как снаружи поверхности, на которой заданы заряды, так и внутри этой поверхности. Однако при нахождении потенциала и электрического поля на самой поверхности возникают проблемы. Дело в том, что подынтегральная функция в интеграле (11) имеет особенность, когда точка (x_1, y_1, z_1) , в которой находится потенциал, находится на поверхности S_2 . Когда точка (x_1, y_1, z_1) находится вне S_2 , $0 < \tau < 1$ и указанной особенности нет.

Электрический потенциал снаружи и внутри пузырька

Вернемся теперь к нахождению электрического потенциала и электрического поля в окрестности металлического острия, находящегося в жидкости под напряжением U , рядом с вершиной которого находится пузырек газа или пара (см. рис. 2), т. е. к решению задачи (5)–(8).

Представим полный потенциал φ_f в точке (x_1, y_1, z_1) свободного пространства между острием и пузырьком в виде суммы потенциала зарядов острия φ_t и потенциала зарядов пузырька $\varphi_{b,ex}$, то есть

$$\varphi_f(x_1, y_1, z_1) = \varphi_t(x_1, y_1, z_1) + \varphi_{b,ex}(x_1, y_1, z_1). \quad (12)$$

Внутри пузырька полный потенциал $\varphi_{b,in} = \varphi_{b,in}(x_1, y_1, z_1)$ также можно представить как потенциал зарядов, расположенных на его границе (внутри однородной изотропной области не может быть макроскопических зарядов, они могут находиться только на границе или снаружи области).

Введем вспомогательную поверхность S'_2 , которая получается при смещении границы острия S_t внутрь его поверхности по нормали на малое расстояние (см. рис. 4а). Введем параметризацию образующей поверхности S'_2 функциями $r'(s')$, $z'(s')$, являющимися функциями длины дуги образующей s' , которая изменяется в пределах от нуля до S'_{\max} .

Будем представлять электрический потенциал φ_t *снаружи* острия S_t в пространстве с эквивалентной диэлектрической проницаемостью $\tilde{\epsilon}_f$ через заряды, распределенные по поверхности S'_2 с поверхностной плотностью $\sigma'(s')$. Тогда, используя изложенные выше результаты (11), можно сразу записать выражение для потенциала в следующем виде

$$\begin{aligned} \varphi_t(x_1, y_1, z_1) &= \frac{1}{2\tilde{\epsilon}_f \epsilon_0} \times \\ &\times \int_0^{s'_{\max}} \frac{\sigma'(s')r'(s')\mathfrak{F}(1/2, 1/2, 1, (\tau')^2)ds'}{\sqrt{(R_1 + r'(s'))^2 + (z_1 - z'(s'))^2}}, \end{aligned} \quad (12)$$

где $R_1 = \sqrt{x_1^2 + y_1^2}$ – расстояние между точкой, в которой находится потенциал φ_t , и осью Z , $\tau' = 2\sqrt{r'(s')R_1} / \sqrt{(R_1 + r'(s'))^2 + (z_1 - z'(s'))^2}$, а гипергеометрическая функция \mathfrak{F} была определена выше.

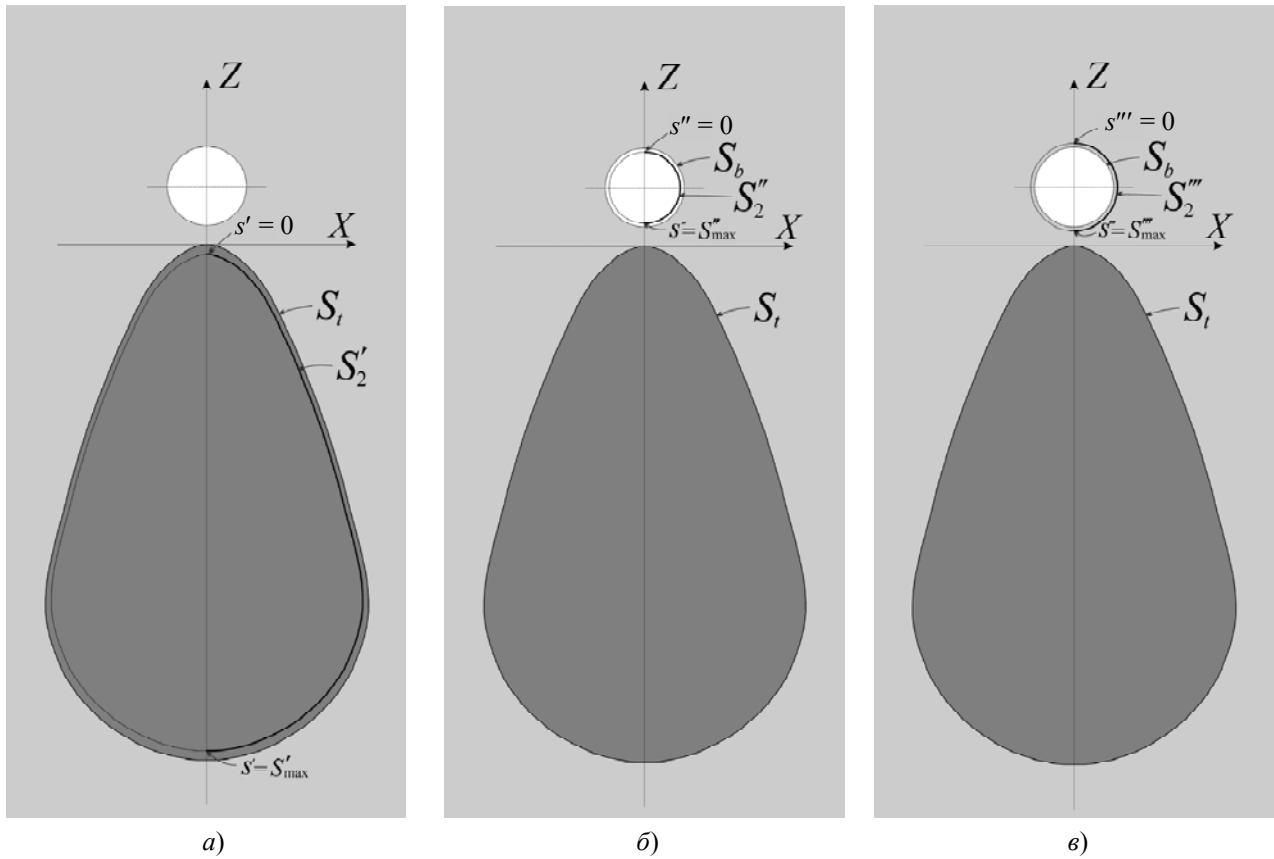


Рис. 4. Геометрия поверхностей острия S_t , пузырька S_b и вспомогательных поверхностей S_2' , S_2'' , S_2''' и их параметризация

Fig. 4. Geometry of the surfaces of the tip S_t , bubble S_b and auxiliary surfaces S_2' , S_2'' , S_2''' and their parameterization

Аналогично будем представлять электрический потенциал $\varphi_{b,ex}$ *снаружи* пузырька S_b в пространстве с эквивалентной диэлектрической проницаемостью $\tilde{\epsilon}_f$ через заряды, распределенные по вспомогательной поверхности S_2'' , которая получается при смещении границы пузырька S_b внутрь пузырька по нормали на малое расстояние (см. рис. 4б). Введем параметризацию образующей поверхности S_2'' функциями $r''(s'')$, $z''(s'')$, являющимися функциями длины дуги s'' образующей этой вспомогательной поверхности, которая изменяется в пределах от нуля до S''_{max} . Поверхностную плотность вспомогательного заряда зададим функцией $\sigma''(s'')$. Тогда можно представить потенциал снаружи пузырька от этих зарядов следующим выражением

$$\varphi_{b,ex}(x_1, y_1, z_1) = \frac{1}{2\tilde{\epsilon}_f \epsilon_0} \times \int_0^{S''_{max}} \frac{\sigma''(s'') r''(s'') \mathfrak{F}\left(1/2, 1/2, 1, (\tau'')^2\right) ds''}{\sqrt{(R_1 + r''(s''))^2 + (z_1 - z''(s''))^2}}, \quad (13)$$

где $R_1 = \sqrt{x_1^2 + y_1^2}$ – расстояние между точкой, в которой находится потенциал, и осью Z , $\tau'' = 2\sqrt{r''(s'') R_1} / \sqrt{(R_1 + r''(s''))^2 + (z_1 - z''(s''))^2}$.

Наконец, будем представлять электрический потенциал $\varphi_{b,in}$ *внутри* пузырька S_b в пространстве с эквивалентной диэлектрической проницаемостью $\tilde{\epsilon}_b$ от вспомогательных зарядов, распределенных по поверхности S_2''' с поверхностной плотностью $\sigma'''(s''')$ (см. рис. 4в). Потенциал внутри пузырька от этих вспомогательных зарядов можно записать в следующем виде

$$\varphi_{b,in}(x_1, y_1, z_1) = \frac{1}{2\tilde{\epsilon}_b \epsilon_0} \times \int_0^{s''_{max}} \frac{\sigma''(s'') r''(s'') \tilde{\mathcal{F}}(1/2, 1/2, 1, (\tau'')^2) ds''}{\sqrt{(R_1 + r''(s''))^2 + (z_1 - z''(s''))^2}}, \quad (14)$$

где $R_1 = \sqrt{x_1^2 + y_1^2}$ – расстояние между точкой, в которой находится потенциал, и осью Z , $\tau'' = 2\sqrt{r''(s'') R_1} / \sqrt{(R_1 + r''(s''))^2 + (z_1 - z''(s''))^2}$.

Таким образом, если найдены каким-то образом распределения вспомогательных зарядов $\sigma'(s')$, $\sigma''(s'')$ и $\sigma'''(s''')$, потенциалы φ_t , $\varphi_{b,ex}$ и $\varphi_{b,in}$ определяются по формулам (12)–(14) однозначно.

**Нахождение электрического поля
в жидкости и пузырьке.
Решение граничной задачи**

Чтобы решить граничную задачу во всех областях, на которые разбита задача, необходимо найти распределения вспомогательных зарядов $\sigma'(s')$, $\sigma''(s'')$ и $\sigma'''(s''')$, гармонические поля от которых удовлетворяют граничным условиям (6)–(8). Для этого разложим плотности вспомогательных зарядов по подходящим базовым функциям, которые наилучшим образом приближали бы истинные распределения (примерный характер этих зависимостей качественно можно предположить заранее). Конкретно в данной работе представим функции $\sigma'(s')$, $\sigma''(s'')$ и $\sigma'''(s''')$ в виде

$$\sigma'(s') = \sum_{k=1}^{N_t} A_k \cos((k-1)\pi s'/S'_{max}), \quad (15)$$

$$\sigma''(s'') = \sum_{k=1}^{N_b} B_k \cos((k-1)\pi s''/S''_{max}), \quad (16)$$

$$\sigma'''(s''') = \sum_{k=1}^{N_b} C_k \cos((k-1)\pi s'''/S'''_{max}), \quad (17)$$

где A_k , B_k , C_k – коэффициенты разложения, N_t , N_b , N_b – общее количество соответствующих базовых функций.

Коэффициенты разложения A_k , B_k , C_k определим из граничных условий на поверх-

ностях острия S_t и пузырька S_b . В силу осевой симметрии данных поверхностей достаточно удовлетворить граничным условиям на образующих данных поверхностей, например на образующих, лежащих в плоскости XZ . В данной работе потребуем выполнения граничных условий (6)–(8) в отдельных точках коллокации, равномерно распределенным по выбранным образующим. На образующей S_t определим N_t точек коллокации, равномерно распределенных по образующей S_t , а на образующей S_b определим N_b точек коллокации, равномерно распределенных по образующей уже поверхности S_b . В результате получится $N_t + 2N_b$ линейных алгебраических уравнений, решая которые, найдем $N_t + 2N_b$ коэффициенты A_k , B_k , C_k . Определим эти уравнения.

Сначала определим параметризацию поверхностей S_t и S_b аналогично параметризации вспомогательных поверхностей, то есть зададим функции координат поверхностей в зависимости от длины дуги образующей соответствующей поверхности:

для S_t :

$$r_t = r_t(s) \text{ и } z_t = z_t(s), \text{ где } 0 \leq s \leq S_{t,max},$$

для S_b :

$$r_b = r_b(s) \text{ и } z_b = z_b(s), \text{ где } 0 \leq s \leq S_{b,max}.$$

Параметры s равномерно распределенных по образующей точек коллокации определим следующим образом:

для образующей S_t :

$$s_p = [(p-1)S_{t,max}] / (N_t - 1), \quad p = 1, \dots, N_t,$$

для образующей S_b :

$$s_p = [(p-1)S_{b,max}] / (N_b - 1), \quad p = 1, \dots, N_b.$$

В точках образующей поверхности S_t граничное условие $\varphi_f = U$ можно записать, используя выражение (12) в виде:

$$\varphi_f(r_t(s), 0, z_t(s)) = U. \quad (18)$$

В плоскости XZ электрическое поле имеет две составляющие по осям X и Z . Тогда граничные условия (непрерывность тангенци-

альных составляющих напряженности электрического поля (непрерывность потенциала) и нормальных составляющих электрической индукции) можно записать в каждой точке s образующей S_b , лежащей в плоскости XZ , в виде

$$\begin{aligned} \varphi_t(r_b(s), 0, z_b(s)) + \varphi_{b,ex}(r_b(s), 0, z_b(s)) - \\ - \varphi_{b,in}(r_b(s), 0, z_b(s)) = 0. \end{aligned} \quad (19)$$

$$(\tilde{\epsilon}_f \mathbf{E}_f(s) + \tilde{\epsilon}_f \mathbf{E}_{b,ex}(s) - \tilde{\epsilon}_b \mathbf{E}_{b,in}(s), \mathbf{n}(s)) = 0, \quad (20)$$

где $\mathbf{n}(s)$ – единичный вектор нормали в точке образующей s в плоскости XZ :

$$\begin{aligned} \mathbf{n} = \mathbf{n}(s) = \mathbf{e}_x \frac{-dz_b/ds}{\sqrt{(dr_b/ds)^2 + (dz_b/ds)^2}} + \\ + \mathbf{e}_z \frac{dr_b/ds}{(dr_b/ds)^2 + (dz_b/ds)^2}. \end{aligned}$$

Электрические поля в (20) равны $\mathbf{E}_f = -\nabla\varphi_f = -\nabla\varphi_t - \nabla\varphi_{b,ex}$, $\mathbf{E}_{b,in} = -\nabla\varphi_{b,in}$, в точках образующей в плоскости XZ поверхности S_b , составляющие полей можно приближенно записать:

$$\begin{aligned} E_{f,x}(r_b(s), 0, z_b(s)) = - \frac{\varphi_t(r_b(s) + \delta, 0, z_b(s)) - \varphi_t(r_b(s) - \delta, 0, z_b(s))}{2\delta} - \\ - \frac{\varphi_{b,ex}(r_b(s) + \delta, 0, z_b(s)) - \varphi_{b,ex}(r_b(s) - \delta, 0, z_b(s))}{2\delta}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} E_{f,z}(r_b(s), 0, z_b(s)) = - \frac{\varphi_t(r_b(s), 0, z_b(s) + \delta) - \varphi_t(r_b(s), 0, z_b(s) - \delta)}{2\delta} - \\ - \frac{\varphi_{b,ex}(r_b(s), 0, z_b(s) + \delta) - \varphi_{b,ex}(r_b(s), 0, z_b(s) - \delta)}{2\delta}, \end{aligned}$$

$$E_{b,in,x}(r_b(s), 0, z_b(s)) = - \frac{\varphi_{b,in}(r_b(s) + \delta, 0, z_b(s)) - \varphi_{b,in}(r_b(s) - \delta, 0, z_b(s))}{2\delta},$$

$$E_{b,in,z}(r_b(s), 0, z_b(s)) = - \frac{\varphi_{b,in}(r_b(s), 0, z_b(s) + \delta) - \varphi_{b,in}(r_b(s), 0, z_b(s) - \delta)}{2\delta},$$

где φ_t , $\varphi_{b,ex}$ и $\varphi_{b,in}$ определяются формулами (12), (13) и (14), соответственно. Кроме того, в приведенных выражениях δ – смещение, малое по сравнению с минимальными расстояниями между поверхностью S_b и вспомогательными поверхностями S'_2 , S''_2 и S'''_2 .

Итак, численное решение граничной задачи сводится к решению уравнений (18)–(20), записанных в точках коллокации, причем при вычислении потенциалов φ_t , $\varphi_{b,ex}$ и $\varphi_{b,in}$ использовались разложения (15)–(17). Выпишем для полноты изложения вектор-столбец и матрицу линейной алгебраической задачи.

Запишем систему линейных алгебраических уравнений в матричном виде $\mathbf{M} \cdot \mathbf{V} = \mathbf{W}$, где

$$\mathbf{V} = (A_1, A_2, \dots, A_{N_t}, B_1, B_2, \dots, B_{N_b}, C_1, C_2, \dots, C_{N_b})^T,$$

$$\mathbf{W} = \left(\underbrace{U, U, \dots, U}_{N_t}, \underbrace{0, 0, \dots, 0}_{N_b}, \underbrace{0, 0, \dots, 0}_{N_b} \right)^T,$$

а элементы матрицы \mathbf{M} выражаются формулами:

1) При $\chi = 1, \dots, N_t, \lambda = 1, \dots, N_t$ $M_{\chi\lambda} = \varphi_{t,\lambda}(r_t(s_\chi), 0, z_t(s_\chi))$, где функция $\varphi_{t,\lambda}(x_1, y_1, z_1)$ – это потенциал (12), в котором под интегралом поверхностная плотность заряда $\sigma'(s')$ представляется функцией $\sigma'_\lambda(s') = \cos((\lambda - 1)\pi s'/S'_{\max})$ и, кроме того, $s_\chi = [(\chi - 1)S_{t,\max}]/(N_t - 1)$.

2) При $\chi = 1, \dots, N_t, \lambda = (N_t + 1), \dots, (N_t + N_b)$, $M_{\chi\lambda} = \varphi_{b,ex,\lambda}(r_t(s_\chi), 0, z_t(s_\chi))$, где функция $\varphi_{b,ex,\lambda}(x_1, y_1, z_1)$ – это потенциал (13), в котором под интегралом поверхностная плотность заряда $\sigma''(s'')$ представляется функцией $\sigma''_{\lambda-N_t}(s'') = \cos((\lambda - N_t - 1)\pi s''/S''_{\max})$, и, кроме того, $s_\chi = [(\chi - 1)S_{t,\max}]/(N_t - 1)$.

3) При $\chi = 1, \dots, N_t, \lambda = (N_t + N_b + 1), \dots, (N_t + 2N_b)$, $M_{\chi\lambda} = 0$.

4) При $\chi = (N_t + 1), \dots, (N_t + N_b), \lambda = 1, \dots, N_t$, $M_{\chi\lambda} = \varphi_{t,\lambda}(r_b(s_{\chi-N_t}), 0, z_b(s_{\chi-N_t}))$, где функция $\varphi_{t,\lambda}(x_1, y_1, z_1)$ – это потенциал (12), в котором под интегралом поверхностная плотность заряда $\sigma'(s')$ представляется функцией

$\sigma'_\lambda(s') = \cos((\lambda - 1)\pi s'/S'_{\max})$, и, кроме того, $s_\chi = [(\chi - 1)S_{b,\max}]/(N_b - 1)$.

5) При $\chi = (N_t + 1), \dots, (N_t + N_b), \lambda = (N_t + 1), \dots, (N_t + N_b)$, $M_{\chi\lambda} = \varphi_{b,ex,\lambda}(r_b(s_{\chi-N_t}), 0, z_b(s_{\chi-N_t}))$, где функция $\varphi_{b,ex,\lambda}(x_1, y_1, z_1)$ – это потенциал (13), в котором под интегралом поверхностная плотность заряда $\sigma''(s'')$ представляется функцией $\sigma''_{\lambda-N_t}(s'') = \cos((\lambda - N_t - 1)\pi s''/S''_{\max})$ и, кроме того, $s_{\chi-N_t} = [(\chi - N_t - 1)S_{b,\max}]/(N_b - 1)$.

6) При $\chi = (N_t + 1), \dots, (N_t + N_b), \lambda = (N_t + N_b + 1), \dots, (N_t + 2N_b)$, $M_{\chi\lambda} = -\varphi_{b,in,\lambda} \times (r_b(s_{\chi-N_t}), 0, z_b(s_{\chi-N_t}))$, где функция $\varphi_{b,in,\lambda}(x_1, y_1, z_1)$ – это потенциал (14), в котором под интегралом поверхностная плотность заряда $\sigma'''(s''')$ представляется функцией

$\sigma'''_{\lambda-N_t-N_b}(s''') = \cos((\lambda - N_t - N_b - 1)\pi s'''/S'''_{\max})$ и, кроме того, $s_{\chi-N_t} = [(\chi - N_t - 1)S_{b,\max}]/(N_b - 1)$.

7) При $\chi = (N_t + N_b + 1), \dots, (N_t + 2N_b), \lambda = 1, \dots, N_t$,

$$M_{\chi\lambda} = -n_{b,x}(s_{\chi-N_t-N_b})\tilde{\epsilon}_f \frac{\varphi_{t,\lambda}(r_b(s_{\chi-N_t-N_b}) + \delta, 0, z_b(s_{\chi-N_t-N_b})) - \varphi_{t,\lambda}(r_b(s_{\chi-N_t-N_b}) - \delta, 0, z_b(s_{\chi-N_t-N_b}))}{2\delta} - n_{b,z}(s_{\chi-N_t-N_b})\tilde{\epsilon}_f \frac{\varphi_{t,\lambda}(r_b(s_{\chi-N_t-N_b}), 0, z_b(s_{\chi-N_t-N_b}) + \delta) - \varphi_{t,\lambda}(r_b(s_{\chi-N_t-N_b}), 0, z_b(s_{\chi-N_t-N_b}) - \delta)}{2\delta},$$

где функция $\varphi_{t,\lambda}(x_1, y_1, z_1)$ – это потенциал (12), в котором под интегралом поверхностная плотность заряда $\sigma'(s')$ представляется функцией $\sigma'_\lambda(s') = \cos((\lambda - 1)\pi s'/S'_{\max})$ и, кроме того, $s_{\chi-N_t-N_b} = [(\chi - N_t - N_b - 1)S_{b,\max}]/(N_b - 1)$.

8) При $\chi = (N_t + N_b + 1), \dots, (N_t + 2N_b), \lambda = (N_t + 1), \dots, (N_t + N_b)$,

$$M_{\chi\lambda} = -n_{b,x}(s_{\chi-N_t-N_b})\tilde{\epsilon}_f \frac{\varphi_{b,ex,\lambda}(r_b(s_{\chi-N_t-N_b}) + \delta, 0, z_b(s_{\chi-N_t-N_b})) - \varphi_{b,ex,\lambda}(r_b(s_{\chi-N_t-N_b}) - \delta, 0, z_b(s_{\chi-N_t-N_b}))}{2\delta} - n_{b,z}(s_{\chi-N_t-N_b})\tilde{\epsilon}_f \frac{\varphi_{b,ex,\lambda}(r_b(s_{\chi-N_t-N_b}), 0, z_b(s_{\chi-N_t-N_b}) + \delta) - \varphi_{b,ex,\lambda}(r_b(s_{\chi-N_t-N_b}), 0, z_b(s_{\chi-N_t-N_b}) - \delta)}{2\delta},$$

где функция $\varphi_{b,ex,\lambda}(x_1, y_1, z_1)$ – это потенциал (13), в котором под интегралом поверхностная плотность заряда $\sigma''(s'')$ представляется функцией $\sigma''_{\lambda-N_t}(s'') = \cos((\lambda - N_t - 1)\pi s''/S''_{\max})$ и, кроме того, $s_{\chi-N_t-N_b} = [(\chi - N_t - N_b - 1)S_{b,\max}]/(N_b - 1)$.

9) При $\chi = (N_t + N_b + 1), \dots, (N_t + 2N_b)$, $\lambda = (N_t + N_b + 1), \dots, (N_t + 2N_b)$,

$$M_{\chi\lambda} = n_{b,x}(s_{\chi-N_t-N_b})\tilde{\epsilon}_b \frac{\varphi_{b,in,\lambda}(r_b(s_{\chi-N_t-N_b}) + \delta, 0, z_b(s_{\chi-N_t-N_b})) - \varphi_{b,in,\lambda}(r_b(s_{\chi-N_t-N_b}) - \delta, 0, z_b(s_{\chi-N_t-N_b}))}{2\delta} + n_{b,z}(s_{\chi-N_t-N_b})\tilde{\epsilon}_b \frac{\varphi_{b,in,\lambda}(r_b(s_{\chi-N_t-N_b}), 0, z_b(s_{\chi-N_t-N_b}) + \delta) - \varphi_{b,in,\lambda}(r_b(s_{\chi-N_t-N_b}), 0, z_b(s_{\chi-N_t-N_b}) - \delta)}{2\delta},$$

где функция $\varphi_{b,in,\lambda}(x_1, y_1, z_1)$ – это потенциал (14), в котором под интегралом поверхностная плотность заряда $\sigma'''(s''')$ представляется функцией $\sigma'''_{\lambda-N_t-N_b}(s''') = \cos((\lambda - N_t - N_b - 1)\pi s'''/S'''_{\max})$ и, кроме того, $s_{\chi-N_t-N_b} = [(\chi - N_t - N_b - 1)S_{b,\max}]/(N_b - 1)$.

Решив матричное уравнение $\mathbf{M} \cdot \mathbf{V} = \mathbf{W}$, найдем вектор коэффициентов разложения \mathbf{V} , затем найдем по формулам (15)–(17) поверхностные плотности вспомогательных зарядов $\sigma'(s')$, $\sigma''(s'')$, $\sigma'''(s''')$, а затем потенциалы $\varphi_f = \varphi_t + \varphi_{b,ex}$ и $\varphi_{b,in,\lambda}$ по формулам (12)–(14) в жидкости и пузырьке, соответственно. Таким образом, задача нахождения распределения потенциала и электрического поля будет решена.

Изложенное решение пригодно для весьма сложной осесимметричной формы пузырька. В случае формы, близкой к сферической, потенциалы от пузырька снаружи $\varphi_{b,ex}$ и внутри $\varphi_{b,in}$ можно разложить по осесимметричным сферическим функциям (см., например, [17], [18]):

$$\varphi_{b,ex} = \sum_{k=1}^{N_b} B_k P_{k-1}(\cos\theta)/r^k, \\ \varphi_{b,in} = \sum_{k=1}^{N_b} C_k P_{k-1}(\cos\theta)r^{k-1},$$

где B_k , C_k – постоянные коэффициенты, $P_k(\cos\theta)$ – полиномы Лежандра степени k , угол θ отсчитывается от оси Z из центра пузырька, r – расстояние от точки нахождения потенциалов (x_1, y_1, z_1) до центра пузырька $(0, 0, z_c)$, то есть $\cos\theta = (z_1 - z_c)/\sqrt{x_1^2 + y_1^2 + (z_1 - z_c)^2}$, $r = \sqrt{x_1^2 + y_1^2 + (z_1 - z_c)^2}$.

Отметим, что полученные решения автоматически удовлетворяют нулевому условию потенциала на бесконечности, так как все представления потенциалов в жидкости удовлетворяют этому условию автоматически.

Результаты численных расчетов

Сначала была рассмотрена задача в геометрии (рис. 4), пузырек воздушный, который находится в окружающей острие пресной дистиллированной воде. Вычисления производились на низкой частоте $F = 50$ Гц. Относительная эквивалентная комплексная диэлектрическая проницаемость воздуха принималась равной $\tilde{\epsilon}_b = 1$. Для задания эквивалентной комплексной диэлектрической проницаемости пресной воды $\tilde{\epsilon}_f$ использовалась релаксационная модель Дебая с учетом проводимости воды λ постоянному току (см. [10], Т. 1, §6.10). Если представить формулу Дебая в виде $\tilde{\epsilon}_D = \epsilon_\infty + (\epsilon_s - \epsilon_\infty)/(1 - i\omega\tau)$, то

$$\tilde{\epsilon}_f = \text{Re}(\tilde{\epsilon}_D) + i \text{Im}(\tilde{\epsilon}_D + \lambda/\omega\epsilon_0), \quad (21)$$

где для дистиллированной пресной воды при 20 °С принимались следующие значения: $\epsilon_s = 80,4$, $\epsilon_\infty = 5,5$, $\tau = 9,5 \cdot 10^{-12}$ с, $\lambda = 2 \cdot 10^{-4}$ См/м, $\omega = 2\pi F$. Если подставить

в (21) выбранные величины, то получается $\tilde{\epsilon}_f = 80,4 + 71900i$. Большая величина мнимой части эквивалентной диэлектрической про-

цаемости говорит о том, что на выбранной частоте проводимость определяет главным образом отклик среды.

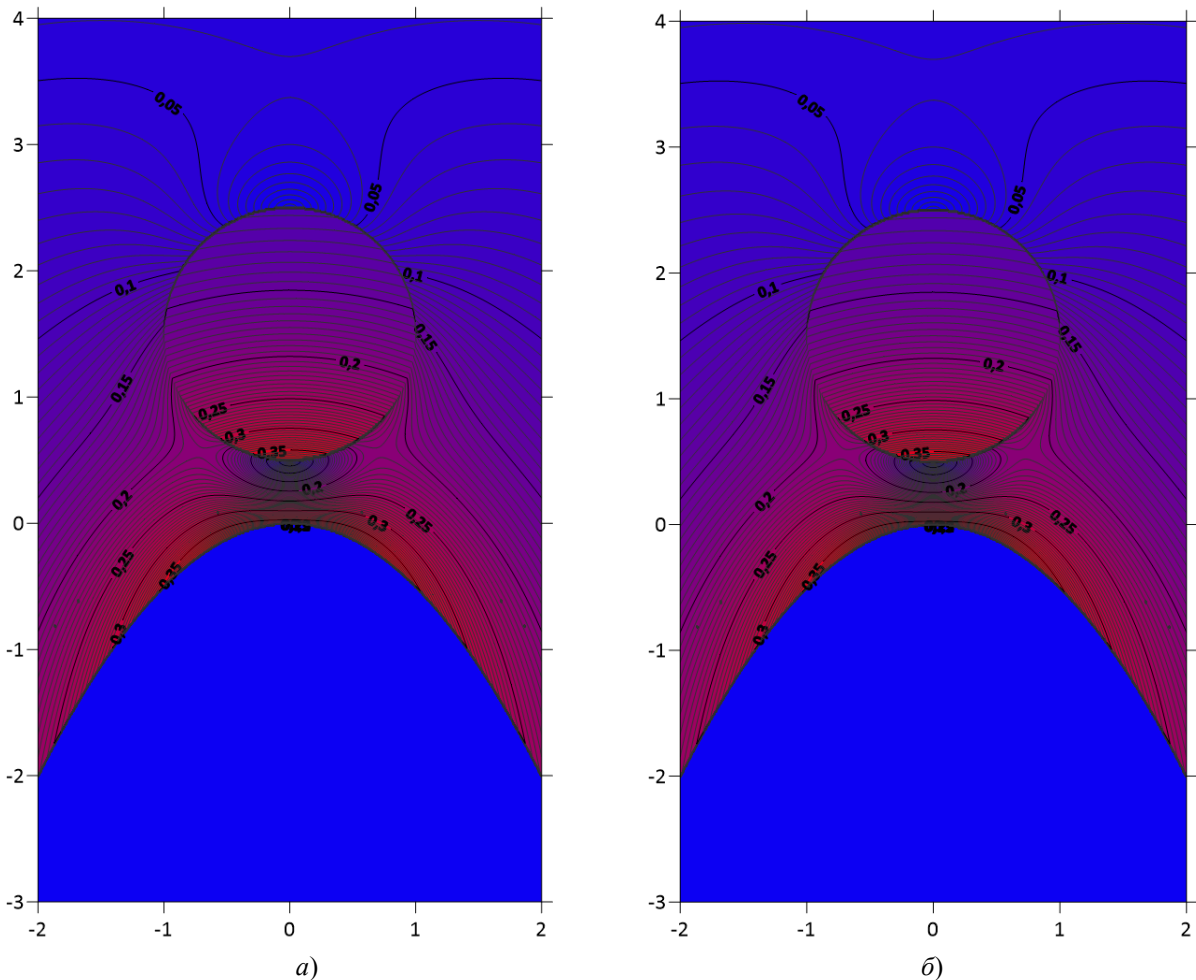


Рис. 5. Нормированное распределение модуля вектора электрического поля в окрестности вершины проводящего острия, погруженного в дистиллированную воду, в присутствии воздушного пузырька (а) погруженного в дистиллированную воду, в присутствии масляного пузырька (б)

Fig. 5. Normalized distribution of the modulus of the electric field vector in the vicinity of the apex of a conducting tip immersed in distilled water, in the presence of an air bubble (a) immersed in distilled water, in the presence of an oil bubble (b)

Результаты расчета распределения модуля вектора электрического поля представлены на рис. 5а. Потенциал нормировался на амплитуду напряжения острия U , а координаты – на радиус кривизны вершины острия R_t , электрическое поле – на U/R_t . В нормированных координатах радиус пузырька принимался равным $R_b = 1$, нормированное расстояние от вершины острия до пузырька – $\Delta z = 0,5$. Количество учитываемых гармоник было $N_t = 60$, $N_b = 30$, причем анализ коэффициентов разложения показал их монотонное убыв-

вание, что показывает сходимость соответствующих разложений. При этом матрица задачи оказывается хорошо обусловленной, стандартные программы решения алгебраических уравнений отлично подходят для решения матричного уравнения $\mathbf{M} \cdot \mathbf{V} = \mathbf{W}$.

В той же геометрии было рассчитано распределение нормированного модуля вектора электрического поля в нормированных координатах, причем жидкость – это дистиллированная вода, а пузырек заполнен трансформаторным маслом (см. рис. 5б). Диэлектрическая проницаемость воды определялась (21), а проницаемость масла определялась формулой

$$\tilde{\varepsilon}_{oil} = \varepsilon_{oil} (1 + i \cdot tg\delta), \quad (22)$$

где $\varepsilon_{oil} = 2,2$, $tg\delta = 0,0005$ на частоте $F = 50$ Гц [19].

Из рис. 5а) и рис. 5б) видно, что электрическое поле в пузырьке существенно неоднородное.

Кроме того, распределения рис. 5а) и рис. 5б) практически идентичны. Это связано с тем, что проводимость воды значительная и именно она определяет токи вокруг пузырька, а значит и электрическое поле внутри и снаружи.

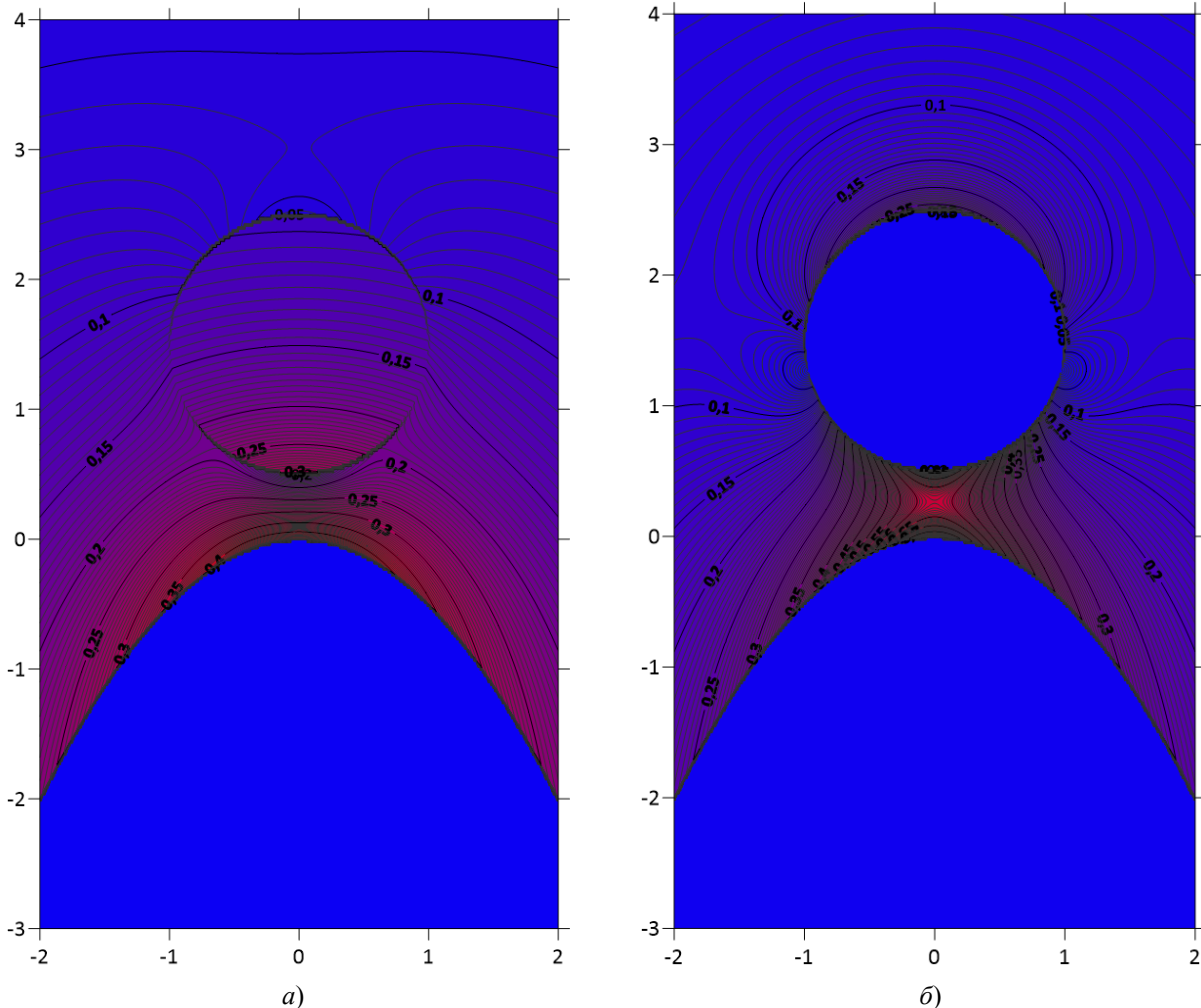


Рис. 6. Нормированное распределение модуля вектора электрического поля в окрестности вершины проводящего острия, погруженного в трансформаторное масло, в присутствии воздушного пузырька (а) погруженного в трансформаторное масло, в присутствии водяного пузырька (б)

Fig. 6. Normalized distribution of the modulus of the electric field vector in the vicinity of the top of a conducting tip immersed in transformer oil, in the presence of an air bubble (а) immersed in transformer oil, in the presence of a water bubble (b)

Несколько по другому выглядят распределения нормированного модуля вектора электрического поля в случае, когда жидкость — это трансформаторное масло, а пузырек содержит воздух (см. рис. 6а) и дистиллированную воду (см. рис. 6б). В воздушном пузырьке в масле поле более равномерно и немного выше по модулю, чем в воздушном пузырьке в воде (см. рис. 5а).

В случае водяного пузырька в масле (см. рис. 6б) поле в пузырьке очень мало из-за вы-

сокой проводимости воды по сравнению с маслом, причем наблюдается значительное увеличение электрического поля в масляном промежутке между электродом и водяным пузырьком.

Отметим, что предложенная линейная теория решения задачи нахождения электрического поля никак не учитывает нелинейные процессы, которые в реальных экспериментах возникают в жидкости и пузырьках под воздействием электрического поля — такие, как

электрогидродинамические течения [20, 21], возникновение двойного электрического слоя в электролитах, выделение газов на электроде при электролизе, эмиссия электронов с острия, разряды в пузырьке, электрокинетические явления [22, 23, 24]. Автор надеется, что изложенные методы (в том или ином виде) будут полезны при решении указанных нелинейных задач.

Заключение

В работе был предложен метод решения краевой задачи нахождения электрического поля вблизи проводящего, погруженного в жидкость острия с расположенным рядом пузырьком. Особо отметим следующее:

1. метод пригоден для практически любых осесимметричных форм поверхностей острия и пузырька;

2. метод без труда может быть применен для задач, в которых острие и пузырек находятся рядом с плоскостистой структурой;

3. в силу известной аналогии между задачами электростатики и стационарной и нестационарной теплопроводности [11, 25], методы работы применимы и к таким задачам;

4. в работе было представлено решение задачи при гармонически изменяющемся возбуждающем напряжении. Очевидно, что, в силу линейности задачи, любой временной импульс напряжения можно разложить на гармонические составляющие. Решив задачу для каждой гармоники, можно затем получить решение во времени как сумму гармонических решений.

Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

Автор благодарен за поддержку работы
Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации (государственное задание
№ 075-00270-26-00 от 12.01.2026 г.).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Prasad A. N., Craggs J. D. / Proc. Phys. Soc. 1960. Vol. 76. № 2. P. 223.
2. Škoro N., Marić D., Malović G., et al. / Phys. Rev. E. 2011. Vol. 84. № 5. P. 1.
3. Hu Y., Shi H., Li T., Cheng L. / Powder Technol. 2023. Vol. 419. P. 118335.
4. Stobbs J., Novac B., Senior P., et al. / IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control. 2021. Vol. 68. P. 2294.
5. Панов В. А., Печеркин В. Я., Василяк Л. М., Ветчинин С. П. / Прикладная физика. 2020. № 6. С. 5.
6. Panov V. A., Vasilyak L. M., Vetchinin S. P., Pecherkin V. Ya., Son E. E. / J. Phys. D: Appl. Phys. 2016. Vol. 49. P. 385202.
7. Tereshonok D. V., Babaeva N. Yu., Naidis G. V., Smirnov B. M. / Plasma Sources Sci. Technol. 2013. Vol. 22. P. 042001.
8. Marinov I., Guaitella O., Rousseau A., Starikovskaia S. M. / Plasma Sources Sci. Technol. 2013. Vol. 22. P. 042001.
9. Starikovskiy A., Yang Y., Cho Y. I., Fridman A. / Plasma Sources Sci. Technol. 2011. Vol. 20. P. 024003.
10. Кинг Р., Смит Г. Антенны в материальных средах: В 2-х книгах, Кн. 1 / пер. с англ. – М.: Мир, 1984.
11. Петрин А. Б. / Успехи прикладной физики. 2023. Т. 11. № 1. С. 3.
12. Петрин А. Б. / Успехи прикладной физики. 2025. Т. 13. № 5. С. 365.
13. Петрин А. Б. / Теплофизика высоких температур. 2024. Т. 62. № 5. С. 722.
14. Фейнман Р., Лейтон Р., Сэндс М. Фейнмановские лекции по физике. Т. 6. Электродинамика – М.: Мир, 1977.
15. Анго А. Математика для электро- и радиоинженеров. – М.: Наука, 1967.
16. Никифоров А. Ф., Уваров В. Б. Специальные функции математической физики. – М.: Наука, 1984.
17. Петрин А. Б. / Журнал технической физики. 2023. Т. 93. № 3. С. 318.
18. Петрин А. Б. / Теплофизика высоких температур. 2024. Т. 62. № 1. С. 95.
19. Бабичев А. П., Бабушкина Н. А., Братковский А. М. и др. Физические величины: Справочник / под ред. И. С. Григорьевой, Е. З. Мейлихова. – М.: Энергоатомиздат, 1991.
20. Taylor G. / Proc. R. Soc. Lond. A. 1966. Vol. 291. P. 159.
21. Melcher J. R., Taylor G. I. / Annu. Rev. Fluid Mech. 1969. Vol. 1. P. 111.
22. Bazant M. Z. / J. Fluid Mech. 2015. Vol. 782. P. 1.
23. Schnitzer O., Yariv E. / J. Fluid Mech. 2015. Vol. 773. P. 1.
24. Panov V. A., Vasilyak L. M., Vetchinin S. P., Pecherkin V. Ya., Son E. E. / Plasma Sources Science and Technology. 2019. Vol. 28. № 8. P. 085019.
25. Петрин А. Б. / Успехи прикладной физики. 2023. Т. 11. № 2. С. 93.

PACS: 41.20.Cv; 02.60.Cb; 02.70.Jn

Electric field near a conducting tip in a liquid in the presence of a bubble

A. B. Petrin

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

E-mail: petrin@ihed.ras.ru, a_petrin@mail.ru

Received 30.01.2026; revised 26.02.2026; accepted 27.04.2026

The electric field near a charged conducting tip with axial symmetry, located in a liquid, is studied. A problem is considered in which a bubble, for example, of a gas, is present in the liquid near the tip, on its axis. The bubble is located on the tip's axis, and its shape shares an axis of symmetry with the tip. The problem is solved numerically. The fields in each homogeneous region of the problem are represented by continuous distributions of auxiliary charges. Boundary conditions are satisfied at discrete points of the boundary surfaces using the collocation method. The distribution of the electric field in the liquid and inside the bubble under various conditions is discussed.

Keywords: electrostatics, quasi-electrostatics, boundary value problem, collocation method.

REFERENCES

1. Prasad A. N. and Craggs J. D., Proc. Phys. Soc. **76** (2), 223 (1960).
2. Škoro N., Marić D., Malović G., et al., Phys. Rev. E. **84** (5) 1 (2011).
3. Hu Y., Shi H., Li T., and Cheng L., Powder Technol. **419**, 118335 (2023).
4. Stobbs J., Novac B., Senior P., et al., IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control. **68**, 2294 (2021).
5. Panov V. A., Pecherkin V. Y., Vasilyak L. M., and Vetchinin S. P., Applied Physics, № 6, 5 (2020) [in Russian].
6. Panov V. A., Vasilyak L. M., Vetchinin S. P., Pecherkin V. Ya., and Son E. E., J. Phys. D: Appl. Phys. **49**, 385202 (2016).
7. Tereshonok D. V., Babaeva N. Yu., Naidis G. V., and Smirnov B. M., Plasma Sources Sci. Technol. **22**, 042001 (2013).
8. Marinov I., Guaitella O., Rousseau A., and Starikovskaia S. M., Plasma Sources Sci. Technol. **22**, 042001 (2013).
9. Starikovskiy A., Yang Y., Cho Y. I., and Fridman A., Plasma Sources Sci. Technol. **20**, 024003 (2011).
10. King R. W. P. and Smith G. S. Antennas in matter: fundamentals, theory, and applications. Cambridge Mass., MIT Press, 1981.
11. Petrin A. B., J. Commun. Technol. Electron. **68**, 1097 (2023).
12. Petrin A. B., Usp. Prikl. Fiz. (Advances in Applied Physics) **13** (5), 365 (2025) [in Russian].
13. Petrin A. B., High Temperature, **62** (5) 637 (2024).
14. Feynman R., Leighton R., and Sands M. Feynman Lectures on Physics, Vol. 2. Massachusetts, Addison-Wesley, 1964.
15. Angot A. Compléments de Mathématiques à l'usage des ingénieurs de Électrotechnique et des Télécommunications. Paris: Ed. Revue d'Optique, 1957.
16. Nikiforov A. F. and Uvarov V. B. Special functions of mathematical physics. Moscow, Nauka, 1984 [in Russian].
17. Petrin A. B., Technical Physics **68** (3), 295 (2023).
18. Petrin A. B., High Temp. **62**, 78 (2024).
19. Babichev A. P., Babushkina N. A., Bratkovsky A. M., et al., Physical Quantities: Handbook / Ed. by I. S. Grigoriev, E. Z. Meilikhov. Moscow, Energoatomizdat, 1991 [in Russian].
20. Taylor G., Proc. R. Soc. Lond. A. **291**, 159 (1966).
21. Melcher J. R. and Taylor G. I., Annu. Rev. Fluid Mech. **1**, 111 (1969).
22. Bazant M. Z., J. Fluid Mech. **782**, 1 (2015).
23. Schnitzer O. and Yariv E., J. Fluid Mech. **773**, 1 (2015).
24. Panov V. A., Vasilyak L. M., Vetchinin S. P., Pecherkin V. Y., and Son E. E., Plasma Sources Sci. Technol. **28** (8), 085019 (2019).
25. Petrin A. B., Usp. Prikl. Fiz. (Advances in Applied Physics) **11** (2), 93 (2023) [in Russian].

Об авторе

Петрин Андрей Борисович, к.ф.-м.н., доцент, Объединенный институт высоких температур Российской академии наук (125412, Россия, Москва, ул. Ижорская, 13, стр. 2). E-mail: petrin@ihed.ras.ru, a_petrin@mail.ru SPIN-код: 8140-7650, AuthorID: 38173

УДК 536.3
EDN: EPHETC

PACS: 44.40.+a, 42.68Ay, 42.72.g

**Расчет излучательных способностей нано- и микрочастиц
и их двумерных массивов**

© А. Н. Свиридов, Л. Д. Сагинов*, Р. З. Хафизов

АО «ОКБ «АСТРОН», Московская обл., г. Лыткарино, 140080 Россия

* E-mail: lsaginov@yandex.ru

*Статья поступила в редакцию 5.03.2026; после доработки 16.03.2026; принята к публикации 27.04.2026
Шифр научной специальности: 1.3.14*

Рассмотрена модель, в которой тепловое излучение нано- и микрочастиц на каждой длине волны рассчитывается с использованием пространственно-спектральных мод и зависимости добротности электрически малых радиоантенн (ESA) от относительных (по отношению к длинам излучаемых волн λ) размеров этих частиц. Показано, что в рамках этой модели возможно рассчитывать излучательные способности не только отдельных частиц, но и их массивов, предполагая, что при достаточно близком расположении частиц (при $L < \lambda/\pi$) частицы излучают синхронно, как диполи на поверхности «большого тела».

Ключевые слова: закон Планка, пространственно-спектральная мода, электрически малая антенна (ESA), нормальная мода, радианная мода, радианный излучатель, добротность, излучательная способность, пассивное радиационное охлаждение.

DOI: 10.51368/2307-4469-2026-14-2-115-125

Введение

Для описания процессов излучения и поглощения тепла черными и «серыми» телами, размеры которых существенно больше излучаемых длин волн («большие тела»), используются формулы Планка, Стефана-Больцмана, Вина. Эти же процессы могут быть описаны также с помощью формализма модовой теории излучений [1, 2]. Преимущества такого подхода заключаются в том, что он позволяет естественным образом учитывать дифракционные эффекты и позволяет рассчитывать процессы излучения и поглощения не только «больших тел», но и субволновых частиц (СЧ). Используя этот подход, мы исходили из представления о том, что тепловое излучение, распространяющееся в свободном пространстве в телесном угле Ω в виде полихроматического пучка диаметром D и сечением $S_{csa} = \frac{\pi D^2}{4}$ в его основании, можно представить набором

монохроматических лучей (пространственно-спектральных мод¹) число которых $M(\nu, D, \Omega)$ для любой длины волны λ этого пучка равно [3–5]:

$$M(\nu, D, \Omega) = \frac{S_{csa} \Omega}{\lambda^2} = \frac{\pi D^2 \Omega \nu^2}{4c^2}. \quad (1)$$

Энергия излучения нормальной пространственно-спектральной моды

Пусть:

S_{csa} – площадь круглого отверстия абсолютно черного тела (АЧТ), нагретого до температуры T , излучающего в телесном угле Ω ;

¹ Под пространственно-спектральной модой (типом колебаний) понимают TEM волну с заданными частотой ν , волновым вектором K и поляризацией ρ_e , где ρ_e – единичный вектор поляризации; e – индекс, принимающий только два значения, $e = 1$ или 2 [3–5].

$B_\nu(\nu, T)$ – спектральная плотность энергетической яркости этого АЧТ:

$$B_\nu(\nu, T) = \frac{2h\nu^3}{c^2} \times \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}, \quad (2)$$

$\Psi_{csa}(\nu, T, D)$ – энергия, излучаемая АЧТ на частоте ν за период колебаний.

$$\Psi_{csa}(\nu, T, D) = B_\nu(\nu, T) \times S_{csa} \times \Omega. \quad (3)$$

Тогда, $\Psi_m(\nu, T)$ – энергия, излучаемая этим черным телом на частоте ν в спектральной полосе 1 Гц в одной пространственно-спектральной моде с частотой ν за период колебаний будет равна:

$$\Psi_m(\nu, T) = \frac{\Psi_{csa}(\nu, T, D)}{M(\nu, D, \Omega)} = \frac{2h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}. \quad (4)$$

Каждую пространственно-спектральную моду можно представить как суперпозицию двух *TEM* волн – нормальных мод (*NM-normal mode*) с взаимно перпендикулярными поляризациями [5], энергия, каждой из которых на частоте ν за период колебаний соответственно равна:

$$\Psi_{NM}(\nu, T) = \frac{1}{2} \Psi_m(\nu, T) = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}. \quad (5)$$

Отметим, что $\Psi_{NM}(\nu, T)$ любой *NM* не зависит от D .

Тогда $\Psi_{abc}(\nu, T, D)$ – энергия излучения «серого» шара диаметром D (из материала с коэффициентом излучения ε_i) на частоте ν за период колебаний, может быть рассчитана путем произведения числа мод $M(\nu, D)$, излучаемых полусферой в телесном угле $\Omega = 2\pi$ (в виде пучка с сечением, равным площади поперечного сечения шара S_{csa}), на $\Psi_{NM}(\nu, T)$, причем это произведение необходимо умножить на 4. (Множитель 4 появляется при учете излучения двумя полусферами поверхности шарика и учете двух возможных поляризаций излучаемых мод).

$$\Psi_{abc}(\nu, T, D) = 4\varepsilon_i \Psi_{NM}(\nu, T) M(\nu, D). \quad (6)$$

Энергия излучения этого же шара может быть рассчитана также с помощью формулы Планка следующим образом:

$$\Psi_{abc}(\nu, T, D) = \varepsilon_i \pi D^2 \times P_{Plank}(\nu, T). \quad (7)$$

Здесь:

$$P_{Plank}(\nu, T) = \frac{2\pi h\nu^3}{c^2 \left(\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1 \right)}. \quad (8)$$

Отметим, что формулы (2–8) справедливы только для «больших тел», размеры которых по каждой координате заведомо больше любой из длин волн, излучаемых этими телами. В этих случаях поверхность источника теплового излучения является достаточно эффективной излучающей антенной, импеданс которой близок к импедансу (377 Ом) свободного пространства.

Из (1) следует, что при уменьшении относительных (по отношению к длине излучаемой волны) размеров излучателя, число мод, излучаемых на каждой длине волны, уменьшается. Например, при $D/\lambda = 1/2,221$ для сферической частицы $M = 1$ [6]. Обозначим эту длину волны как λ_{cutoff} ($\lambda_{cutoff} = 2,221 D$). При $\lambda > \lambda_{cutoff}$ (т. е. при $D/\lambda < 1/2,221$) сферическая частица не может излучать (т. к. $M < 1$) в свободное пространство на длине волны $\lambda > \lambda_{cutoff}$ ни одной *NM*, но может излучать радианные моды (*RM*), энергия которых уменьшается при уменьшении размеров излучателя [1, 2]. Это обусловлено тем, что уменьшение D/λ приводит к быстрому увеличению реактивного сопротивления антенны, увеличению добротности, накоплению энергии электрических и магнитных полей в ближней зоне излучателя и уменьшению интенсивности излучения в дальнюю зону (свободное пространство). В результате большая часть энергии рассеивается вследствие преобладания реактивной мощности, а не излучается в пространство. Поэтому в случае малоразмерных сферических ($D/\lambda < 1/2,221$) излучателей $\Psi_{abc}(\nu, T, D)$ представляет собой сумму энергии, излучаемой частицей в свободное пространство на частоте ν за период колебаний и неизлучаемой реактивной энергии электрических и (или) магнитных колебаний на частоте ν , накопленной за период колеба-

ний. Необходимо отметить, что еще в 1908 году Г. Ми было получено точное решение задачи дифракции и рассеяния излучения для малоразмерной сферической частицы [7], позволяющее рассчитывать поглощение и излучение. Решение задачи дифракции электромагнитной волны на сферической частице представляет собой сходящийся ряд, каждый член которого соответствует некоторой парциальной волне (электрической или магнитной), причем амплитуды этих волн быстро убывают с увеличением индекса волны. Для металлических наночастиц, размеры которых много меньше длины волны в видимой области спектра и не превышают толщины скин-слоя (для хорошо проводящих металлов толщина скин-слоя попадает в диапазон 20÷30 нм), учет только первого члена ряда может обеспечивать точность, достаточную для практических применений (дипольное приближение). Однако, с увеличением размеров частиц объем расчетов резко возрастает, а точность быстро падает. Поэтому в рамках теории Ми не удастся получить приемлемые по точности и достаточно общие зависимости сечений и коэффициентов поглощения, а также другие характеристики субволновых частиц, которые в сотни раз больше размеров наночастиц [7–13] и имеют размеры, соизмеримые с длинами излучаемых волн. Подавляющее большинство последующих исследований и разработок других методик расчетов также ориентированы на расчеты излучений (поглощений) наночастиц. Поэтому проблема расчетов тепловых излучений (поглощений) субволновых частиц по-прежнему актуальна.

Трудности, связанные с пониманием природы и математическим описанием процессов излучения объектов, размеры которых значительно меньше излучаемых (принимаемых) длин волн, существуют не только в оптическом диапазоне, но и в радиодиапазоне [14–21]. При создании приемопередающих модулей для мобильной связи, приёмников спутниковых навигационных систем и других устройств микроэлектроники разработчики стремятся уменьшить их размеры не только в абсолютном выражении, но и относительно длин волн, которые они излучают или принимают.

Вопрос о теоретическом пределе уменьшения размеров объектов по отношению к из-

лучаемым или принимаемым длинам волн имеет большое научное и практическое значение. В области радиотехники ещё в 40-х годах прошлого века предпринимались попытки решения этой проблемы. Ещё в 1947 и 1959 годах Н. А. Wheeler опубликовал статьи [14, 15], в которых рассматривались проблемы излучения антенн, размеры которых существенно меньше излучаемых длин волн. Такие антенны называют *электрически малыми антеннами* (*Electric Small Antenna – ESA*²).

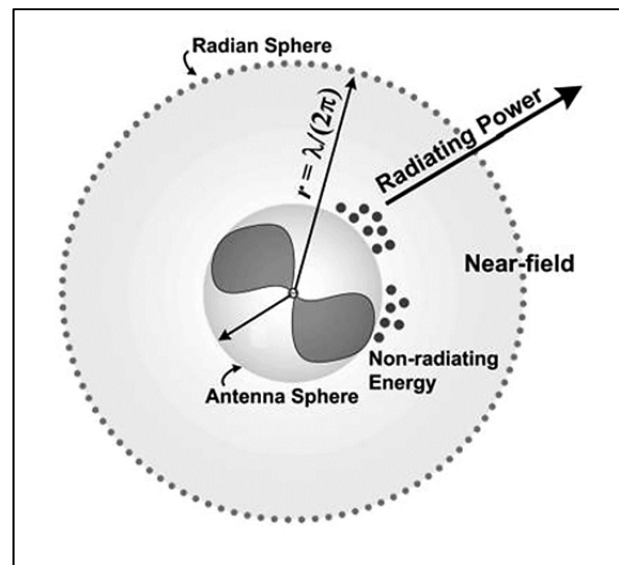


Рис. 1. Дипольная ESA, заключенная в воображаемую радианную сферу

Fig. 1. Dipole ESA enclosed in an imaginary radian sphere

В 1948 году Chu L. J. формулирует фундаментальные пределы Q_1 – добротности для ESA с линейной и круговой поляризациями [17]. Добротность характеризовалась отношением электромагнитной энергии W (накопленной внутри RS – радианной сферы, окружающей AS), умноженной на ω , к мощности P_{rad} , излучаемой за ее пределы в дальнюю зону.

$$Q_1 = \omega \cdot W / P_{rad}, \quad (9)$$

где W – неизлучаемая энергия, накапливаемая либо электрическим, либо магнитным полем

² ESA – это антенны, для которых справедливо следующее соотношение: $K \times \alpha < 1$, где: $K = 2\pi/\lambda$, и α – радиус Антенной сферы (*Antenna Sphere, AS*), охватывающий максимальный размер дипольной антенны (или радиус соответствующей полусферы для случая монополя).

(в зависимости от типа диполя); ω – круговая частота электромагнитных колебаний. В последующие годы (вплоть до настоящего времени) теория и техника *ESA* – радиоантенн интенсивно развивалась усилиями многих известных исследователей: Harrington R. F. [18], Collin R. E. and Rothschild S. [19], Hansen R. C. [20], McLean J. S. [21], которые предложили различные уточненные варианты математических выражений, описывающих зависимости Q_1 – добротности *ESA* радиоантенн от их относительных (по сравнению с излучаемой длиной волны) размеров.

Оптические, инфракрасные и радиоизлучения, распространяющиеся в свободном пространстве, являются *TEM* волнами, отличающимися только частотными диапазонами, поэтому природа фундаментальных ограничений, показывающих увеличение доли энергии неизлучаемой в дальнюю зону (по отношению к излучаемой энергии) при уменьшении относительных размеров излучателей, одинакова как для электрически малых радиоантенн (*ESA*), так и для радианных излучателей³ (*RE – radian emitter*): кластеров, квантовых точек, молекул и атомов, излучающих радианные моды.

Учитывая эти соображения, мы предложили в [1, 2] использовать для разработки новой методики расчетов тепловых излучений СЧ и излучений других малоразмерных излучателей следующее выражение для Q_1 , описывающие зависимости добротности *ESA* радиоантенн от их относительных геометрических размеров [16, 19]:

$$Q_1 = \frac{1}{K^3 \alpha^3} + \frac{1}{K \alpha}. \quad (10)$$

Выражение для добротности также можно представить в следующем виде (см. сноску 2):

$$Q_1 = \frac{c}{\pi \nu D} + \left(\frac{c}{\pi \nu D} \right)^3 = \frac{D_{RS}}{D} + \left(\frac{D_{RS}}{D} \right)^3 = \frac{1}{\pi X} + \left(\frac{1}{\pi X} \right)^3, \quad (11)$$

³ Радианными излучателями (*RE*) мы называем малоразмерные излучатели (атомы, молекулы, кластеры, квантовые точки, СЧ, *ESA*), размеры которых меньше, чем λ/π , где λ – длина излучаемой волны.

где D – диаметр излучателя, т. е. антенной сферы (в нашем случае – диаметр шарика),

$D_{RS} = \frac{\lambda}{\pi}$ – диаметр радианной сферы

(см. рис. 1); $X = \frac{D}{\lambda}$.

Вывод формул для расчета излучательных способностей нано- и микрочастиц

Пусть $P_{abc}(\nu, T, D)$ – сумма мощности, излучаемой частицей в свободное пространство и неизлучаемой реактивной мощности электрических и (или) магнитных колебаний на частоте ν .

Тогда,

$$P_{abc}(\nu, T, D) = \omega \times \Psi_{abc}(\nu, T, D) = 2\pi \nu \times \Psi_{abc}(\nu, T, D). \quad (12)$$

Отметим, что τ – время распространения электрического (или магнитного поля) на расстояние, равное радиусу радианной сферы $r = \lambda / 2\pi$, равно: $\tau = \frac{1}{2\pi \nu}$.

Пусть $\Psi_R(\nu, T, D)$ – неизлучаемая в свободное пространство энергия (реактивная энергия) электрических и (или) магнитных колебаний на частоте ν , накопленная за время $\tau = \frac{1}{2\pi \nu}$ внутри *RS*, а $P_R(\nu, T, D)$ – неизлучаемая в свободное пространство мощность (реактивная мощность) электрических и (или) магнитных колебаний на частоте ν внутри *RS*.

Тогда:

$$P_R(\nu, T, D) = \omega \times \Psi_R(\nu, T, D) = 2\pi \nu \times \Psi_R(\nu, T, D). \quad (13)$$

Для $P_{rad}(\nu, T, D)$ – мощности, излучаемой частицей в свободное пространство на частоте ν , получим следующее выражение:

$$P_{rad}(\nu, T, D) = \frac{\omega \times \Psi_R(\nu, T, D)}{Q_1(\nu, D)} = 2\pi \nu \times \Psi_R(\nu, T, D) \times \left(\frac{c^3}{\pi^3 D^3 \nu^3} + \frac{c}{\pi D \nu} \right)^{-1}. \quad (14)$$

Будем считать, что

$$P_{abc}(\nu, T, D) = P_R(\nu, T, D) + P_{rad}(\nu, T, D). \quad (15)$$

Тогда:

$$P_{rad}(\nu, T, D) = \frac{P_{abc}(\nu, T, D)}{Q_1(\nu, D) + 1}, \quad (16)$$

$$P_R(\nu, T, D) = Q_1(\nu, D) \times P_{rad}(\nu, T, D), \quad (17)$$

$$P_{M_{rad}}(\nu, T, D) = \frac{P_{rad}(\nu, T, D)}{M(\nu, D, \Omega)}, \quad (18)$$

где $P_{M_{rad}}(\nu, T, D)$ – мощность излучения одной пространственно-спектральной моды.

Используя приведенные выше соотношения, запишем выражение для $\varepsilon_p(D, \lambda) = \varepsilon_p(X)$ – излучательной способности сферических СЧ на частоте ν (т. е. спектральной излучательной способности):

$$\begin{aligned} \varepsilon_p(D, \lambda) &= \varepsilon_i \frac{P_{rad}(\nu, T, D)}{P_{abc}(\nu, T, D)} = \\ &= \frac{\varepsilon_i}{\left(\frac{\pi D}{\lambda}\right)^{-1} + \left(\frac{\pi D}{\lambda}\right)^{-3} + 1} = \frac{\varepsilon_i}{\frac{1}{\pi X} + \left(\frac{1}{\pi X}\right)^3 + 1} \end{aligned} \quad (19)$$

$\varepsilon_p(X)$ определяются только «антенными свойствами», т. к. зависит только от относительных размеров излучателя $X = \frac{D}{\lambda}$ и не зависит от температуры излучателя. Отметим, что приведенные выше выражения справедливы для одночастотного режима как для *ESA* радиоантенн, так и для СЧ.

Нагретые тела излучают в широком спектральном диапазоне. Поэтому для расчетов излучений проведем (в диапазоне частот $10^{12} - 5 \times 10^{15}$ Гц) интегрирование энергий – энергии СЧ, излучаемой в свободное пространство и неизлучаемой энергии, накопленной внутри RS. В результате получим выражения для соответствующих мощностей теплового излучения:

$$\Phi_{abc}(\nu, T, D) = \int_{10^{12}}^{5 \times 10^{15}} \Psi_{abc}(\nu, T, D) d\nu \quad (20)$$

$$\begin{aligned} \Phi_R(\nu, T, D) &= \\ &= \int_{10^{12}}^{5 \times 10^{15}} \frac{1}{2\pi\nu} Q_1(\nu, D) P_{rad}(\nu, T, D) d\nu \end{aligned} \quad (21)$$

$$\Phi_{rad}(\nu, T, D) = \int_{10^{12}}^{5 \times 10^{15}} \frac{1}{2\pi\nu} \frac{P_{abc}(\nu, T, D)}{Q_1(\nu, D) + 1} d\nu. \quad (22)$$

Здесь $\Phi_{abc}(\nu, T, D)$ – сумма мощности, излучаемой в свободное пространство и неизлучаемой мощности, поступающих в RS; $\Phi_R(\nu, T, D)$ – неизлучаемая в свободное пространство мощность (реактивная мощность) электрических и магнитных колебаний полей внутри RS; $\Phi_{rad}(\nu, T, D)$ – мощность, излучаемая частицей в свободное пространство. Тогда для $\varepsilon(\nu, T, D)$ – излучательной способности сферической частицы (например, графитового шарика) получим следующее выражение:

$$\varepsilon(\nu, T, D) = \frac{\Phi_{rad}(\nu, T, D)}{\Phi_{SB}(\nu, T, D)}, \quad (23)$$

где

$$\Phi_{SB}(\nu, T, D) = \pi D^2 \sigma T^4. \quad (24)$$

Еще раз отметим, что формулы $\Phi_{abc}(\nu, T, D)$ и $\Phi_{SB}(T)$ пригодны для расчетов мощностей, излучаемых в дальнюю зону только для частот $\nu \geq c/\lambda_{cutoff}$, при которых длины излучаемых волн будут меньше или равны λ_{cutoff} .

Результаты расчетов

На рис. 2 приведены зависимости мощности пространственно-спектральной моды излучения сферического излучателя от его диаметра, рассчитанные при различных температурах.

Видно, что при $D > 10^{-5}$ м (когда относительные размеры сферы $X = D/\lambda > 1$) мощность пространственно-спектральной моды не зависит от размеров сферы, т. е. сфера излучает на $\lambda = 10 \times 10^{-6}$ м нормальные моды как «большое тело». При уменьшении размеров мощность мод с $\lambda = 10 \times 10^{-6}$ м быстро уменьшается, т. е.

сфера излучает (как ESA) радианные моды. Таким образом, выражение (16) – это универсальная формула, пригодная для расчетов мощностей излучения как нормальных, так и радианных пространственно-спектральных мод.

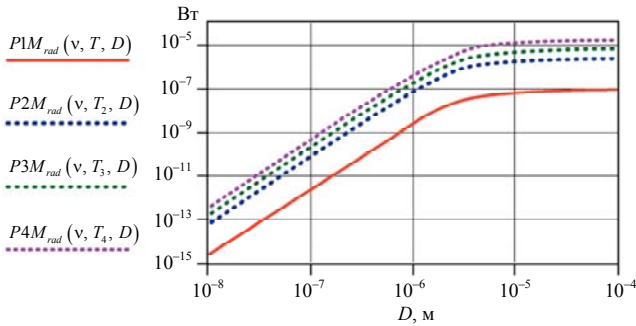


Рис. 2. Зависимости мощности излучения пространственно-спектральной моды сферического излучателя (графитового шарика, $\epsilon_i = 0,7$) от его диаметра, рассчитанные при следующих значениях температур: $T_1 = 300$ К; $T_2 = 900$ К; $T_3 = 1460$ К; $T_4 = 2773$ К и $\nu = 2,998 \times 10^{13}$ Гц ($\lambda = 10 \times 10^{-6}$ м)

Fig. 2. Dependences of the radiation power of the spatial-spectral mode for a spherical emitter (graphite ball, $\epsilon_i = 0.7$) of its diameter, calculated at the following temperatures: $T_1 = 300$ K; $T_2 = 900$ K; $T_3 = 1460$ K; $T_4 = 2773$ K and $\nu = 2.998 \times 10^{13}$ Hz ($\lambda = 10 \times 10^{-6}$ m)

Зависимость спектральной излучательной способности сферической частицы от ее относительных (по отношению к длине излучаемой волны) размеров приведена на рис. 3.

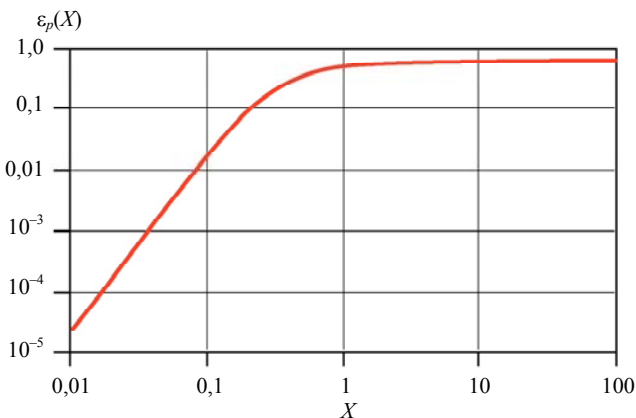


Рис. 3. Зависимость $\epsilon_p(X)$ – спектральной излучательной способности сферической частицы от $X = D/\lambda$, при расчете предполагалось, что $\epsilon_i = 0,7$

Fig. 3. Dependence $\epsilon_p(X)$ of the spectral emissivity of a spherical particle of $X = D/\lambda$, when calculating it was assumed that $\epsilon_i = 0,7$

При $X = D/\lambda > 10$ величина $\epsilon_p(X)$ не зависит от X и, следовательно, частица является «большим телом» и излучает только нормальные моды. Но при уменьшении относительных размеров спектральная излучательная способность уменьшается, частица перестает излучать *NM* и начинает излучать (как ESA) только *RM*-радианные моды [1, 2], интенсивность которых быстро уменьшается при уменьшении X . Уменьшение X приводит к очень быстрому (почти пропорционально кубу отношения (см. выражение (11)) увеличению добротности, т. е. увеличению доли неизлучаемой энергии электрических и магнитных волн в радианной сфере и соответствующему уменьшению мощности, излучаемой в свободное пространство (на частоте ν). При этом увеличивается $\tau_{rad}(\nu \cdot D)$ – время, необходимое для излучения в свободное пространство $\Psi_{abc}(\nu, T, D)$ – энергии всех полей, поступающих в *RS* (на частоте ν) [1] и, соответственно, уменьшается спектральная полоса излучения $\Delta\nu(\nu \cdot D)$.

$$\tau_{rad}(\nu \cdot D) = \frac{\Psi_{abc}(\nu, T, D)}{P_{rad}(\nu, T, D)} = \frac{Q_1(\nu, D) + 1}{2\pi\nu} \quad (25)$$

$$\Delta\nu(\nu \cdot D) = \frac{1}{2\pi\tau_{rad}(\nu \cdot D)} = \frac{\nu}{Q_1(\nu, D) + 1} \quad (26)$$

Выражения (1–19) и зависимости, приведенные на рис. 2 и 3, описывают характеристики одночастотных (узкополосных) излучателей. В [1] мы рассмотрели возможность их использования для оценочных расчетов некоторых характеристик излучения, таких одночастотных (узкополосных) излучателей, как квантовые точки, молекулы и атомы.

На рис. 4 приведены зависимости интегральных излучательных способностей сферических излучателей при изменении температуры.

Видно, что в отличие от спектральных излучательных способностей (см. рис. 3), которые не зависят от температуры и зависят только от размеров излучателя, интегральные излучательные способности зависят не только от размеров излучателя, но и от температуры.

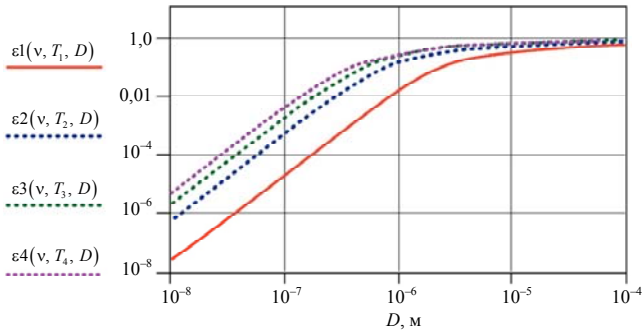


Рис. 4. Зависимости интегральных излучательных способностей сферических излучателей (для определенности – графитовых сфер) от диаметра, рассчитанные при следующих значениях температур сфер: $T_1 = 300$ К; $T_2 = 900$ К; $T_3 = 1460$ К; $T_4 = 2773$ К и $\epsilon_i = 0,7$

Fig. 4. Dependences of the integral emissivity of spherical emitters (graphite spheres for certainty) of the diameter, calculated at the following temperatures of the spheres: $T_1 = 300$ К; $T_2 = 900$ К; $T_3 = 1460$ К; $T_4 = 2773$ К and $\epsilon_i = 0,7$

Графики, приведенные на рис. 4 показывают, что интегральные коэффициенты излучения при уменьшении D – диаметров источников излучений – до величин меньших 6×10^{-6} м ÷ 3×10^{-5} м (в зависимости от температур), начинают быстро уменьшаться, так как источники начинают излучать радианные моды RM . При $D > 6 \times 10^{-4}$ м ÷ 3×10^{-5} м рассматриваемые источники излучают только нормальные моды как «большие тела».

Расчет излучательных способностей двумерных массивов нано- и микрочастиц

В [1, 2] мы полагали, что если RE -радианные излучатели (атомы, молекулы, кластеры, квантовые точки, СЧ, ESA) находятся друг от друга на расстояниях между их центрами L меньших диаметра радианной сферы (т. е. при $L < D_{RS} = \lambda / \pi$, где D_{RS} – диаметр радианной сферы, окружающей излучатель), то электрические (и или магнитные) поля этих излучателей могут взаимодействовать (на одинаковых частотах) друг с другом, вследствие чего может происходить синхронизация фаз колебаний излучателей, (колеблющихся диполей), а также сложение или вычитание амплитуд напряженностей полей. В результате скопление N таких источников может излучать синхронно, как излучают диполи, каждой спектрально-пространственной моды «большого тела». Это можно уподобить соответствующему увеличению эффективного размера источника излучения (т. е. образованию из ма-

лых радианных излучателей «большой антенны» типа фазированной решетки, достаточной для излучения NM). Поэтому интенсивность суммарного излучения этих малых излучателей, образующих антенну, будет много больше (в соответствии с графиками на рис. 3 и 4 и с учетом того, что энергия суммы полей пропорциональна квадрату результирующего электрического поля), чем сумма интенсивностей N излучений отдельных RE излучателей, находящихся на расстояниях существенно больших диаметров их RS [22].

Предположим, что N отдельных RE источников тепловых излучений (выполненных в виде сфер) случайным образом расположены в одной плоскости со средними расстояниями между поверхностями сфер D_h . Будем считать, что при $L = (D_h + D) > D_{RS}$ каждый источник излучает как отдельный независимый RE излучатель с излучательной способностью $\epsilon_p(D, \lambda)$, а излучательная способность рассматриваемого двумерного массива сфер на длине волны λ будет равна $\epsilon(D, \lambda) = \epsilon_p(D, \lambda) \times K(D, D_h)$, где $K(D, D_h)$ – коэффициент заполнения, в нашем случае изменяется в диапазоне 0,8–0,9.

$$K(D, D_h) = \frac{\pi D^2 / 2}{\pi D^2 / 2 + \pi D_h^2 / 4} : \tag{27}$$

$$\epsilon_p(D, \lambda) = \frac{\epsilon_i(\lambda)}{\left(\frac{\pi D}{\lambda}\right)^{-1} + \left(\frac{\pi D}{\lambda}\right)^{-3} + 1} . \tag{28}$$

Будем считать, что при $L = (D_h + D) \leq D_{RS} = \lambda / \pi$ все излучатели излучают на длине волны λ синхронно, как излучают в одну пространственно-спектральную моду диполи на участке поверхности «большого тела». Тогда (с учетом коэффициента заполнения) излучательная способность массива этих излучателей запишется: $\epsilon(\lambda) = \epsilon_i(\lambda) \times K(D, D_h)$.

Оба случая описываются следующим выражением:

$$\epsilon(\lambda) = \begin{cases} \epsilon_p(\lambda) \cdot K(D, D_h) & \text{if } (D_h + D) > D_{RS}(\lambda) \\ \epsilon_i(\lambda) \cdot K(D, D_h) & \text{if } (D_h + D) < D_{RS}(\lambda). \end{cases} \tag{29}$$

С помощью этого выражения проведем расчет излучательной способности гипотетического метаматериала (абсолютно прозрачной в спектральном диапазоне длин волн: $(0,2 \div 30) \times 10^{-6}$ м) пленки, на поверхности которой находятся сферы диаметром D , причем сферы наполовину погружены в пленку.

Рассмотрим три варианта реализации подобного метаматериала – гипотетической пленки со сферами.

Вариант 1. Сферы из боросиликатного стекла. Коэффициент излучения «большого тела» из этого материала описывается следующим выражением (справочные данные):

$$\varepsilon_i(\lambda) := \begin{cases} 0,05 & \text{if } \lambda \leq 2,7 \cdot 10^{-6} \\ 0,9 & \text{if } \lambda > 2,7 \cdot 10^{-6}. \end{cases} \quad (30)$$

Вариант 2. Сферы из сапфира. Коэффициент излучения «большого тела» из этого материала описывается следующим выражением (справочные данные):

$$\varepsilon_i(\lambda) := \begin{cases} 0,05 & \text{if } \lambda \leq 5,3 \cdot 10^{-6} \\ 0,9 & \text{if } \lambda > 5,3 \cdot 10^{-6}. \end{cases} \quad (31)$$

Вариант 3. Сферы из прессованной сажи. Их коэффициент излучения равен $\varepsilon_i(\lambda) \approx 0,98$ во всем рассматриваемом спектральном диапазоне.

На рис. 5 приведены зависимости от λ излучательных способностей трех пленок с внедренными в их поверхность сферами, соответственно, из стекла, сапфира и прессованной сажи. Предполагалось, что сферы распределены равномерно, случайным образом со средними промежутками между их поверхностями, равными $D_h = 1,3 \times 10^{-7}$ м.

Пленки с внедренными стеклянными и сапфировыми сферами практически не излучают (и не поглощают) и, следовательно, практически полностью прозрачны в спектральных диапазонах: $(0,2 \div 2,7) \times 10^{-6}$ м (пленки со стеклянными сферами); $(0,2 \div 5,3) \times 10^{-6}$ м (пленки с сапфировыми сферами). Однако, за пределами длинноволновых границ этих диапазонов пленки имеют очень высокие излучательные (поглощательные способности): 0,82 и 0,86 соответственно, для пленок со стеклянными и сапфировыми сферами. Пленка со сферами из

прессованной сажи (материала непрозрачного в видимом и ИК диапазонах) частично прозрачна в видимой и ближней ИК области, но имеет коэффициент излучения свыше 0,7 при $\lambda > 0,8 \times 10^{-6}$ м. На всех приведенных зависимостях наблюдается плавное уменьшение $\varepsilon(\lambda)$ от коротковолновой области при увеличении длины волны, после чего наблюдается резкое увеличение $\varepsilon(\lambda)$ до величин излучательных способностей «больших тел» из этих материалов. В предложенной модели такие зависимости объясняются тем, что в коротковолновой области расстояние между сферами L больше λ/π и каждая сфера излучает как отдельный RE , излучательная способность которого зависит от D/λ . В длинноволновой области $L < \lambda/\pi$ и все сферы излучают синхронно как большая антенна и их излучательная способность приравнивается к излучательной способности «большого тела».

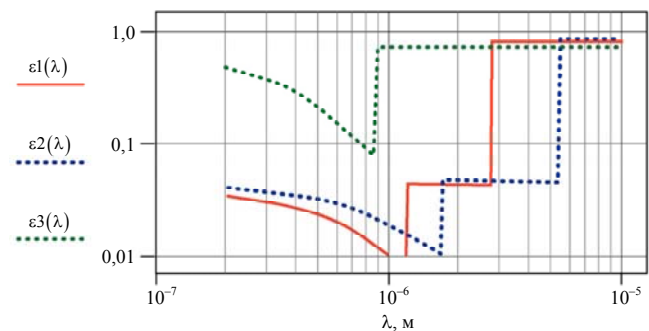


Рис. 5. Зависимости излучательных способностей пленок: $\varepsilon_1(\lambda)$ – пленка со стеклянными сферами ($D = 2,5 \times 10^{-7}$ м); $\varepsilon_2(\lambda)$ – пленка с сапфировыми сферами ($D = 4 \times 10^{-7}$ м); $\varepsilon_3(\lambda)$ – пленка со сферами из прессованной сажи ($D = 1,5 \times 10^{-7}$ м)

Fig. 5. Dependences of the emissivity of films: $\varepsilon_1(\lambda)$ – film with glass spheres ($D = 2.5 \times 10^{-7}$ m); $\varepsilon_2(\lambda)$ – film with sapphire spheres ($D = 4 \times 10^{-7}$ m); $\varepsilon_3(\lambda)$ – film with spheres of pressed carbon black ($D = 1.5 \times 10^{-7}$ m)

Возможные применения подобных пленок и поверхностей с наносферами на поверхности.

Можно предположить, что нанесение таких сфер на поверхность фотоэлектрического (солнечного элемента), может улучшить радиационный теплоотвод и, следовательно, улучшить характеристики устройства. Можно предположить, что если сферы, например, из стекла или сапфира будут внедрены (на глубину $0,5D$) в отражающую поверхность, то эта

метаструктура будет практически полностью отражать энергию падающего солнечного излучения и излучать в космическое пространство энергию (в окнах прозрачности атмосферы): в спектральном диапазоне $(3\div 5)\times 10^{-6}$ м и $(8\div 14)\times 10^{-6}$ м в случае стеклянных сфер и $(8\div 14)\times 10^{-6}$ м в случае сапфировых сфер. Подобные материалы могут быть использованы для пассивного радиационного охлаждения. Пассивное дневное радиационное охлаждение – это новая технология с нулевым энергопотреблением [23, 24]. Эта технология обеспечивает отражения падающего солнечного тепла и охлаждение ниже температуры окружающей среды даже при ярком солнечном свете за счёт длинноволнового инфракрасного излучения (2,5–25 мкм) в холодное (~ 3 К) космическое пространство. Эта технология привлекла к себе широкое внимание и за последнее десятилетие добилась значительного прогресса в таких областях, как управление температурой зданий, понижение температуры солнечных элементов и других устройств, комфортная охлаждающая одежда для людей. Действительно, при нормальной температуре кожи 34°C человеческое тело излучает инфракрасное излучение в диапазоне 8–14 мкм, который соответствует окну прозрачности атмосферы (8–14 мкм). Если ткани для одежды изготовлены из материалов, отражающих видимое и ближнее ИК солнечное излучение (почти вся энергия солнечного излучения, достигающего поверхности земли приходится на диапазон 0,2–3 мкм), но прозрачных для инфракрасного излучения в диапазоне 8–14 мкм, то в жаркое время года такие ткани могут эффективно обеспечивать пассивную терморегуляцию. Такой же эффект может быть получен если ткань отражает солнечное излучение в диапазоне 0,2–3 мкм и имеет высокую излучательную способность в диапазоне 8–14 мкм.

Заключение

Таким образом, в рамках предложенной модели, в которой тепловое излучение нано- и микрочастиц на каждой длине волны рассчитывается с использованием пространственно-спектральных мод и зависимости добротности электрически малых радиантен *ESA* от их относительных размеров (D/λ), возможно рас-

считывать излучательные способности не только отдельных частиц, но и их массивов, предполагая, что при достаточно близком расположении (при $L < \lambda\pi/\lambda$) частицы излучают синхронно, как диполи на поверхности «большого тела».

Следует отметить, что в описываемой модели мы рассматривали только «антенные возможности» субволновых тепловых излучателей, основанные на зависимости их излучательных способностей от отношения размеров излучателей к длинам излучаемых (поглощаемых) волн, а также от расстояний между ними. Авторы рассматривали случаи, где маловероятно возникновение плазмонных колебаний. Резонансные колебания в стеклянных и сапфировых сферах возможны только в областях прозрачности материалов и не должны приводить к заметному поглощению. Металлические сферы мы не рассматривали. Тем не менее, предложенная методика расчетов излучательных способностей частиц и их скоплений нуждается в экспериментальном подтверждении.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Свиридов А. Н., Сагинов Л. Д. / Успехи прикладной физики. 2025. Т. 13. № 2. С. 89–102.
2. Свиридов А. Н., Сагинов Л. Д. / Прикладная физика. 2025. № 4. С. 5–15.
3. Гальярди Р. М., Карп Ш. Оптическая связь. – М.: Связь, 1978.
4. Фридрихов С. А., Мовнин С. М. Физические основы электротехники. – М.: Высшая школа, 1982. С. 148, 608.
5. Fohrmann Lena Simone, Petrov Alexander Yu., Lang Slawa, Jalas Dirk, Krauss Thomas F., Eich Manfred / Optics Express. 2015. Vol. 23. Iss. 21. P. 27672–27682. <https://doi.org/10.1364/OE.23.027672>
6. Свиридов А. Н., Сагинов Л. Д. / Прикладная физика. 2021. № 2. С. 12–21.
7. Mie G. / Annalen der Physik. 1908. Vol. 25. P. 377–445.
8. Борен К., Хафмен Д. Поглощение и рассеяние света малыми частицами. – М.: Мир, 1986.
9. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Электродинамика сплошных сред. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2003.
10. Борн М., Вольф Э. Основы оптики. – М.: Наука, 1973.
11. Мартыненко Ю. В., Огнев Л. И. / ЖТФ. 2005. Т. 75. № 11. С. 130–132.
12. Трибельский М. И., Мирошниченко А. Е. / Успехи физических наук. 2022. Т. 192. № 1. С. 45–68.
13. Князев Б. А., Кузьмин А. В. / Вестник НГУ. Серия: Физика. 2007. Т. 2. № 1. С. 108–122.

14. Wheeler H. A. / Proc. of the IRE. December 1947. P. 1479–1488.
15. Wheeler H. A. The radian sphere around a small antenna / Proc. IRE. 1959. Vol. 47. P. 1325–1331.
16. Davis W. A., Yang T., Caswell E. D., Stutzman W. L. / IET Microwaves Antennas & Propagation. 2011. Vol. 5 (11). P. 1297–1302. <https://doi.org/10.1049/iet-map.2010.0604>
17. Chu L. J. / Journal of Applied Physics. 1948. Vol. 19 (December). P. 1163–1175.
18. Harrington R. F. / J. Res. Nat. Bur. Stand. 1960. Vol. 64-D (Jan/Feb). P. 1–12.
19. Collin R. E., Rothschild S. / IEEE Trans. Ant. Prop. 1964. Vol. AP-12 (Jan.). P. 23–27.
20. Hansen R. C. / Proceedings of the IEEE. 1981. Vol. 69 (2). P. 170–182.
21. McLean J. S. / IEEE Trans. Ant. Prop. 1996. Vol. 44 (5). P. 672–676.
22. Фейман Р., Лейтон Р., Сэндс М. Феймановские лекции по физике. Т. 3. – М.: Мир, 1976.
23. Jun Liang, Jiawei Wu, Jun Guo Huagen Li, Xianjun Zhou, Sheng Liang, Cheng-Wei Qiu, Guangming Tao / Natl Sci Rev. 2022 Sep. Vol. 10 (1). P. 1–11. <https://doi.org/10.1093/nsr/nwac208>
24. Boxiang Wang, Mengqi Liu, Tiancheng Huang, Changying Zhao / ES Energy & Environment 18 | ES Energy Environ. 2019. № 6. P. 18–38.

PACS: 44.40.+a, 42.68Ay, 42.72.g

Calculation of emissivity of nano- and microparticles and their two-dimensional arrays

A. N. Sviridov, L. D. Saginov*, and R. Z. Khafizov

ODB «ASTROHN» JSC, Lytkarino, Moscow Region, 140080 Russia

*E-mail: lsaginov@yandex.ru

Received 5.03.2026; revised 16.03.2026; accepted 27.04.2026

A model is described in which the thermal radiation of nano- and microparticles at each wavelength is calculated using spatial-spectral modes and the dependence of the quality factor of electrically small radio antennas (ESA) on their relative sizes (relative to the wavelengths of the emitted radiation). It is shown that this model can be used to calculate the emissivity of not only individual particles but also their arrays, assuming that, when the particles are sufficiently close together (for $L < \lambda/\pi$), the particles emit synchronously, like dipoles on the surface of a "large body".

Keywords: Planck's law, spatial-spectral mode, electrically small antenna (ESA), normal mode, radian mode, radian emitter, quality factor, emissivity, passive radiative cooling.

REFERENCES

1. Sviridov A. N. and Saginov L. D., Journal of Communications Technology and Electronics **70** (6), 243–253 (2025) [in Russian].
2. Sviridov A. N. and Saginov L. D., Applied Physics, № 4, 5–15 (2025) [in Russian].
3. Gagliardi R. M. and Karp S. Optical Communications. New York, Wiley, 1976.
4. Friedrichov S. A. and Movnin S. M. Physical foundations of electrical engineering. Moscow, Higher School, 1982, pp. 148 [in Russian].
5. Fohrmann Lena Simone, Petrov Alexander Yu., Lang Slawa, J alas Dirk, Krauss Thomas F., and Eich Manfred, Optics Express **23** (21), 27672–27682 (2015). <https://doi.org/10.1364/OE.23.027672>
6. Sviridov A. N. and Saginov L. D., Applied Physics, № 2, 12–21 (2021) [in Russian].
7. Mie G., Annalen der Physik **25**, 377 (1908).
8. Boren K. and Hafman D. Absorption and scattering of light by small particles. Moscow, Mir, 1986 [in Russian].
9. Landau L. D. and Lifshitz E. M. Theoretical physics. **Vol. V111**. Electrodynamics of continuous media 4th ed. FIZMATLIT, Moscow, 2005. p. 462.
10. Bourn Max and Wolf Emil. Principles of optics. Pergamon Press. Oxford, London, Edinburgh, New York Paris, Frankfurt, 1965.
11. Martynenko Yu. V. and Ognev L. I., Tech. Phys. **75** (11), 130 (2005).
12. Tribelsky M. I. and Miroshnichenko A. E., Uspekhi fizicheskikh nauk **192** (1), 45–68 (2022) [in Russian].
13. Knyazev B. A. and Kuzmin A. V., Bulletin of the NSU. Series: Physics **2** (1), 108–122 (2007) [in Russian].
14. Wheeler H. A., Proc. of the IRE, 1479–1488 (December 1947).

15. Wheeler H. A., Proc. IRE **47**, 1325–1331 (1959).
16. Davis W. A., Yang T., Caswell E. D., and Stutzman W. L., IET Microwaves Antennas & Propagation **5** (11), 1297–1302 (2011). <https://doi.org/10.1049/iet-map.2010.0604>
17. Chu L. J., Journal of Applied Physics **19** (December), 1163–1175 (1948).
18. Harrington R. F., J. Res. Nat. Bur. Stand. **64-D** (Jan/Feb), 1–12 (1960).
19. Collin R. E. and Rothschild S., IEEE Trans. Ant. Prop. **AP-12** (Jan.), 23–27 (1964).
20. Hansen R. C., Proceedings of the IEEE **69** (2), 170–182 (1981).
21. McLean J. S., IEEE Trans. Ant. Prop. **44** (5), 672–676 (1996).
22. Feynman R. P., Leighton R. B., and Sands M. The Feynman lectures on physics. Vol. 3. Addison-Wesley Publishing Company, Reading, Massachusetts, Palo Alto. London, 1963.
23. Jun Liang, Jiawei Wu, Jun Guo Huagen Li, Xianjun Zhou, Sheng Liang, Cheng-Wei Qiu, Guangming Tao, Natl Sci Rev. Sep 30, **10** (1), 1–11 (2022). <https://doi.org/10.1093/nsr/nwac208>
24. Boxiang Wang, Mengqi Liu, Tiancheng Huang, and Changying Zhao, ES Energy & Environment 18 | ES Energy Environ, № 6, 18–38 (2019).

Об авторах

Свиридов Анатолий Николаевич, к.ф.-м.н., научный консультант, АО «ОКБ «АСТРОН» (140080, Россия, Московская обл., г. Лыткарино, ул. Парковая, 1). E-mail: sviridto@yandex.ru Author ID 171370

Сагинов Леонид Дмитриевич, д.ф.-м.н., научный консультант, АО «ОКБ «АСТРОН» (140080, Россия, Московская обл., г. Лыткарино, ул. Парковая, 1). E-mail: lsaginov@yandex.ru SPIN-код РИНЦ 1677-3738, Author ID 171369

Хафизов Ренат Закирович, к.ф.-м.н., начальник исследовательского центра, АО «ОКБ «АСТРОН» (140080, Россия, Московская обл., г. Лыткарино, ул. Парковая, 1). E-mail: imabelab@mail.ru SPIN-код РИНЦ 3045-0138, Author ID 725980

УДК 621.921.1
EDN: ETZPYD

PACS: 52.80.Wq

Струйная обработка поверхности меди ВЧИ-разрядом пониженного давления

© Р. Р. Каюмов, Ал. Ф. Гайсин*, Ф. М. Гайсин

ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технический университет
им. А. Н. Туполева – КАИ», г. Казань, 420111 Россия
* E-mail: almaz87@mail.ru

Статья поступила в редакцию 8.12.2025; после доработки 26.02.2026; принята к публикации 27.04.2026
Шифр научной специальности: 1.1.9

Представлены результаты исследования локальной струйной обработки поверхности медной пластины марки М1 высокочастотным индукционным (ВЧИ) разрядом пониженного давления. Экспериментально реализован устойчивый режим струйного ВЧИ-разряда при частоте 1,76 МГц и давлении порядка 30 кПа; варьировались основные технологические параметры процесса, включая ток и напряжение разряда, расход и геометрию струи. Показано, что струйная ВЧИ-обработка обеспечивает формирование локальной модифицированной зоны диаметром порядка 1,5 мм при минимальном тепловложении в прилегающие области. По данным сканирующей электронной и конфокальной лазерной микроскопии установлено сглаживание микрорельефа поверхности: параметр шероховатости R_a уменьшается с 0,82 до 0,50 мкм. Измерения микротвёрдости методом Виккерса выявили упрочнение приповерхностного слоя ($HV_{0,2}$: 58 → 61). По результатам метода «лежащей капли» показано увеличение краевого угла смачивания с $80,2^\circ$ до $86,4^\circ$, что указывает на снижение эффективной поверхностной энергии вследствие изменения микрорельефа и состояния тонкой оксидной плёнки. Электрохимические испытания в 0,5 М растворе NaCl не выявили существенного изменения потенциала разомкнутой цепи. Полученные результаты демонстрируют возможность управляемой локальной модификации рельефа и функциональных свойств поверхности меди М1 струйным ВЧИ-разрядом пониженного давления и подтверждают перспективность данного метода для предфинишной обработки медных деталей перед пайкой, нанесением покрытий и формированием электрических контактов.

Ключевые слова: медь М1, медная пластина, локальная струйная обработка, ВЧИ-разряд, пониженное давление, формы горения, электрофизические параметры, морфология поверхности, коррозионная стойкость, угол смачивания, микротвёрдость.

DOI: 10.51368/2307-4469-2026-14-2-126-135

Введение

Медь и её деформируемые сплавы остаются ключевыми материалами в электротехнике, электронике и приборостроении благодаря высокой электропроводности, теплопроводности и коррозионной стойкости. При этом эксплуатационные свойства изделий критичес-

ки зависят от состояния поверхностного слоя: микрорельефа, состава и толщины оксидно-адсорбционных плёнок, остаточных напряжений и дефектной структуры. Для контактных площадок, токопроводящих шин, теплообменных элементов, подложек под пайку и металлизацию требуется тонкая подстройка характеристик – от регулируемой смачиваемости и

адгезии до микротвёрдости и коррозионного поведения в хлоридсодержащих средах. Классические методы (механическая обработка, химическое травление, термообработка, гальваника) эффективны, но часто либо воздействуют на всю поверхность, либо сопряжены с высокой материалоёмкостью, экологическими издержками и ограниченной повторяемостью формируемых структур на субмикронном уровне. На этом фоне растёт интерес к физическим технологиям локальной, энергетически управляемой модификации поверхностей [1–3].

Одним из наиболее перспективных инструментов целенаправленного воздействия является обработка в низкотемпературной плазме. В отличие от контактных тепловых методов плазменные процессы обеспечивают комбинацию теплового, зарядово-ионного и активного химического влияний при сравнительно невысокой энергонагруженности основы. Среди разнообразия плазменных источников особый практический интерес представляет высокочастотный индукционный (ВЧИ) разряд пониженного давления в струйной геометрии [4]. Такая конфигурация объединяет плюсы индукционного возбуждения – отсутствие токоподвода в активную зону, высокая чистота и управляемость плазмы – с преимуществами струйного форм-фактора: локализацией области воздействия, эффективным отводом тепла и продуктов реакции, а также возможностью пространственно-избирательной обработки без термической перегрузки прилегающих участков. В результате струйная ВЧИ-обработка формирует на поверхности медной пластины марки М1 узкую модифицированную зону с воспроизводимыми характеристиками микрорельефа и состава, что важно для последующих операций (пайка, нанесение покрытий, формирование контактных соединений с пониженным переходным сопротивлением).

Физическая картина ВЧИ-разряда пониженного давления существенно зависит от давления и состава плазмообразующей среды, мощности ВЧ-ввода, конфигурации индуктора, расхода струи и геометрии зазора «струя – обрабатываемая поверхность». В этих параметрических окнах наблюдаются различные типы и формы горения: от квазидисперсного

диффузного факела с мягким распределением плотности мощности до слабо-сжатых (квази-филаментарных) состояний и режимов с локальной концентрацией энергии в приповерхностной области. Переходы между формами горения сопровождаются перестройкой потоков энергии и частиц (ионы, метастабильные атомы, активные радикалы), что непосредственно влияет на скоростные параметры нагрева и охлаждения поверхностного слоя меди, кинетику окислительно-восстановительных реакций и, как следствие, на морфологию, смачиваемость и механические свойства модифицированной зоны [5–8].

Несмотря на существенный массив работ по плазменной модификации меди, систематических исследований, увязывающих именно «карту форм горения» струйного ВЧИ-разряда пониженного давления с электрофизическими параметрами процесса и функциональными свойствами поверхности меди М1, в открытой литературе недостаточно. Чаще всего внимание сосредоточено либо на электрических характеристиках плазмы без детальной верификации свойств материала, либо, наоборот, на конечных эксплуатационных показателях без строгой референции к режимам и структуре разряда. Кроме того, в инженерной практике нередко требуется адресная локальная обработка – модификация лишь тех участков, где это функционально оправдано (краевые зоны паяных соединений, площадки под контактные пружины, зоны сопряжения с полимерными и керамическими элементами). Для таких задач критично понимать, как выбор формы горения и режима ВЧИ-разряда влияет на ширину зоны термического влияния, воспроизводимость микрорельефа, устойчивость оксидной плёнки и баланс «смачиваемость ↔ коррозионная стойкость» [9–13].

Настоящая работа нацелена на восполнение обозначенного пробела и посвящена исследованию локальной струйной обработки поверхности медной пластины марки М1 в ВЧИ-разряде пониженного давления. В фокусе – типизация и описательная характеристика форм горения, реализующихся в технологически релевантных окнах давления, мощности и расхода струи; определение электрофизических параметров процесса и их вариаций при смене формы горения; установление причин-

но-следственных связей между режимом разряда и состоянием поверхностного слоя меди по данным морфологии (электронная/конфокальная микроскопия, параметрическая шероховатость), микромеханических испытаний (микротвёрдость), мокрого контакта (краевой угол смачивания) и электрохимических тестов (коррозионная стойкость в хлоридной среде). Принципиально важным аспектом является подчеркнута локальный характер струйного воздействия: оценка ширины и градиентов свойств в переходной зоне позволяет количественно описать пространственную селективность технологии [14–16].

Научная новизна работы состоит в последовательном рассмотрении «разряд – поверхность меди» как единой системы управления свойствами: показано, что выбор формы горения и параметров ВЧИ-разряда может служить «ручкой настройки» энергетического состояния поверхности и её функциональных характеристик без макроскопического перегрева основы. Практическая значимость заключается в возможностях целенаправленной предфинишной подготовки медных деталей перед пайкой и нанесением покрытий, повышения надёжности электрических контактов, а также в расширении арсенала экологичных

технологий локальной модификации в металлообработке. Структурно статья последовательно рассматривает типы и формы горения струйного ВЧИ-разряда, характеризует диапазоны электрофизических параметров процесса, а затем сопоставляет их с результатами анализа морфологии, смачиваемости, микротвёрдости и коррозионного поведения медной поверхности М1, формируя рекомендации по выбору рабочих окон режимов для заданных целевых свойств.

Методика проведения исследований

Для зажигания и поддержания струйного ВЧИ-разряда пониженного давления разработана экспериментальная установка с рабочей камерой; функциональная схема приведена на рис. 1а, где: 1 – высокочастотный источник питания; 2 – вакуумная камера; 3 – пластинчато-роторный насос 2НВР-5ДМ; 4 – вакуумметр; 5 – клапан регулировки давления; 6 – электролитическая ячейка подачи струи электролита; 7 – основная электролитическая ячейка для стока; 8 – дополнительная электролитическая ячейка для стока; 9 – кварцевая камера; 10 – спиралевидный индуктор, 11 – обрабатываемое изделие из меди марки М1.

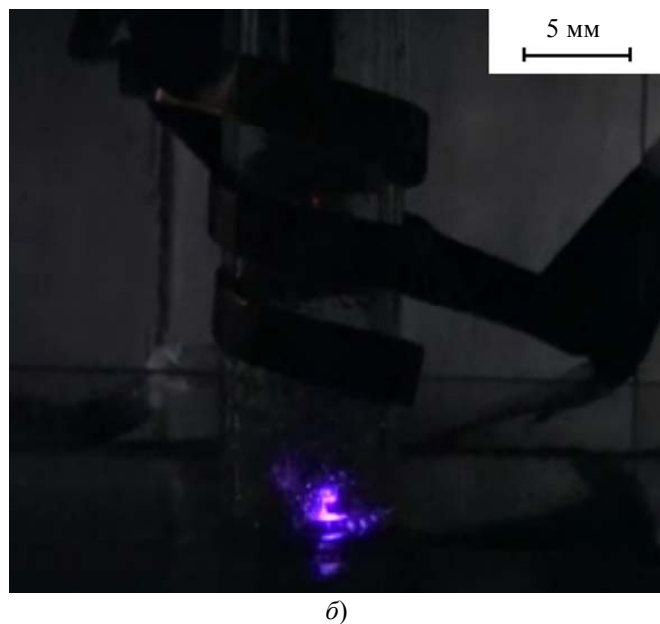
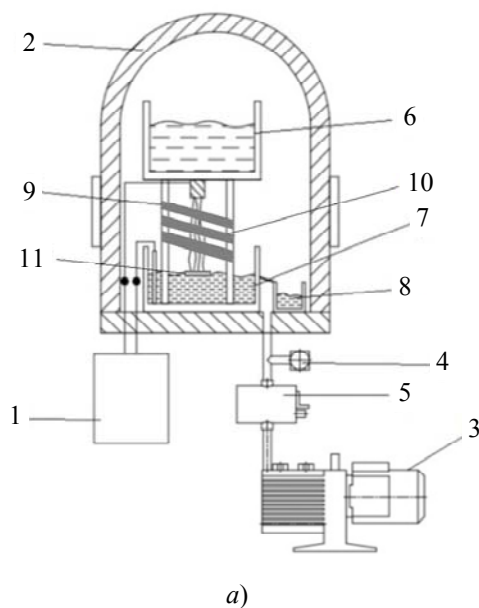


Рис. 1. Функциональная схема экспериментальной установки (а) и фотография (б) струйного ВЧИ-разряда пониженного давления в процессе обработки образца из меди марки М1
Fig. 1. Functional diagram of the experimental setup (a) and photograph (b) of a low-pressure jet RFI discharge during the processing of a sample of M1 grade copper

Конфигурация узла обеспечивает локальное воздействие на поверхность медной пластины марки М1 за счёт формируемой струи жидкой плазмообразующей среды и позиционирования факела относительно образца.

В качестве источника питания использовался высокочастотный генератор УГПН-1, подключённый к трёхфазной сети 380 В, 50 Гц (допуск $\pm 5\%$). Номинальная колебательная мощность – 5 кВт, выходная – ≥ 4 кВт на рабочей частоте 1,76 МГц. КПД генератора $\geq 50\%$, суммарный КПД стенда порядка 30%. Анодное напряжение регулировали в пределах 8–9,5 кВ при токе 0,2–1,5 А; ток сетки $\leq 1,5$ А. Стабильность анодного напряжения при колебаниях питающего напряжения $\pm 5\%$ – не хуже 8%. Охлаждение генератора – проточная водяная система (расход $\geq 0,2$ м³/ч, давление $1,5 \pm 0,2$ кгс/см²). Индуктор располагался вне рабочей зоны, обеспечивая бесконтактный ВЧ-ввод энергии в область горения струйного разряда.

Реализована замкнутая циркуляция жидкой плазмообразующей среды с термостатируемой ванной. Температуру контролировали термостатом; охлаждение обеспечивал рефрижераторный циркуляционный охладитель, что стабилизировало тепловой режим в ходе серий. Подача/отбор жидкости поддерживали постоянство состава и удаление продуктов взаимодействия; в контур включён фильтр грубой очистки. Геометрия сопла и параметры струи (диаметр, расход, длина свободной струи, зазор до поверхности) настраивались для получения воспроизводимой локальной зоны воздействия.

Откачка рабочей камеры – насос 2НВР-5ДМ (предельное давление до $6,7 \times 10^{-2}$ Па, производительность 5 л/с). Контроль остаточного давления – вакуумметр на выходе камеры; регулировка в рабочем диапазоне – дозирующим клапаном, обеспечивающим стабильность давления на протяжении эксперимента.

Материал – медные пластины М1 (типовые габариты 50×25×1 мм). Для обеспечения чистоты поверхности проводили обезжиривание (водный раствор соды → дистиллированная вода → этанол) и сушку на воздухе.

Параметры струйной обработки образца медной пластины марки М1 ВЧИ-разрядом пониженного давления представлены в таблице.

Таблица 1

Параметры обработки струйным ВЧИ-разрядом с жидкой плазмообразующей средой

№	Параметр	Значение
1.	Длина струи l_c , мм	40
2.	Диаметр струи d_c , мм	1,5
3.	Скорость струи v_c , м/с	0,8
4.	Расход электролита Q , мл/с	1,5
5.	Давление P , Па	30 000
6.	Ток анодный I_a , А	0,25
7.	Ток сеточный I_c , А	0,52
8.	Напряжение разряда U_p , кВ	0,63
9.	Ток разряда I_p , А	1,53

Для решения поставленных задач применялся современный комплекс диагностического оборудования:

1. Высокоскоростная съёмка. Casio EX-F1 (600 и 1200 к/с), дистанция ~ 300 мм; анализ в HX Link и Movavi Video Editor 14 Plus. Дополнительно наблюдали приповерхностные плазменные образования микроскопом СП-52;

2. Электрические параметры. Токи/напряжения регистрировались осциллографом АКТАКОМ АСК-2067; получали временные диаграммы, средние/пиковые значения и мгновенную мощность для сопоставления с типами и формами горения;

3. Морфология и шероховатость. Конфокальная лазерная сканирующая микроскопия (Olympus LEXT OLS4100) с 3D-топографиями. Определяли Ra и Rz, идентифицировали следы плазменного воздействия (микроплавления, кратеры, локальные каналы эрозии), оценивали ширину локальной модифицированной зоны и градиенты свойств по профилям;

4. Смачиваемость. Метод «лежащей капли» при (22 ± 2) °С на дистиллированной воде; обработка контура и усреднение по нескольким точкам на каждом образце. (Исходные и обработанные поверхности – без предварительного шлифования);

5. Микротвёрдость. Виккерс, нагрузка 0,2 кгс (HV0,2), выдержка 10–15 с; не менее 5–7 вдавливаний в модифицированной зоне и в ненарушенной области;

6. Коррозионные испытания. Трёхэлектродная ячейка без перемешивания, естественная аэрация, (22 ± 2) °С, 0,5 М NaCl (на дистиллированной воде). Образцы ($S = 10$ см²;

зона ватерлинии изолирована лаком) – после шлифования/полирования до $Ra \leq 0,40$ мкм. Электрод сравнения Ag/AgCl (ЭВЛ-1МЗ), вспомогательный Pt; потенциалы приведены относительно Ag/AgCl. Измерения на ZIVE SP2; перед регистрацией выдержка ≥ 1 ч до стабилизации $E_{OСРЕ}$ (дрейф ≤ 30 мВ за последние 30 мин).

Результаты исследований и их обсуждение

В струйной конфигурации ВЧИ-разряд пониженного давления формируется в зазоре «струя – поверхность меди М1». Индукционный ввод на частоте 1,76 МГц обеспечивает бесконтактное возбуждение плазмы; энерговыделен сосредоточен в приповерхностной области, где возникает квазистационарная светящаяся «ножка» факела. Визуально факел имеет фиолетово-лиловый оттенок. Такой цвет типичен для разрядов в воздухе/водяном паре и обычно объясняется преобладанием излучения в ближней фиолетово-синей области. При выбранном режиме (см. таблицу) факел устойчив, зона контакта сообразна диаметру струи ($\approx 1,5$ мм) и имеет слабоэллиптическую форму. Локальный характер воздействия задается сочетанием: ограниченного сечения струи, малой длины свободной струи ($l_c \approx 40$ мм) и интенсивного отвода тепла и летучих продуктов реакций вместе с потоком жидкости/пара. В прилегающих областях сохраняется исходная структура поверхности, что подтверждает минимальное тепловложение вне пятна.

Переключения между диффузной и более «сжатой» формами горения, как правило, инициируются изменениями давления и подводимой мощности: рост давления укорачивает длину свободного пробега электронов и приводит к более коллизионной, «мягкой» диффузной плазме; рост мощности усиливает ионизацию и может вызывать локальную концентрацию энерговыдела в приповерхностном слое. В нашем окне $P \approx 30$ кПа формируется устойчивый диффузный/слабо-сжатый факел с ровным контуром пятна.

На рис. 2 представлена фотография медной пластины марки М1 с отчетливо выраженной локальной зоной струйной ВЧИ-обработки.

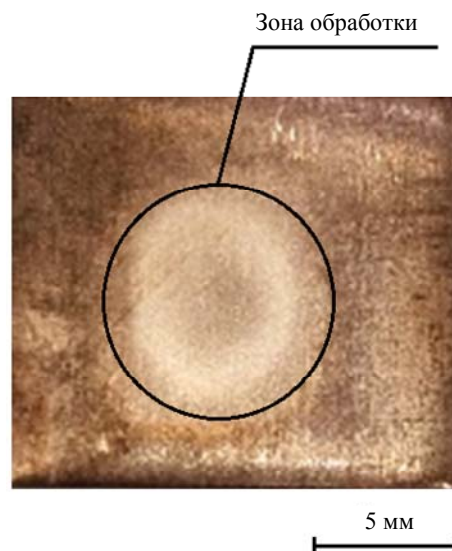


Рис. 2. Фотография медной пластины, обработанной локально струйным ВЧИ-разрядом пониженного давления

Fig. 2. Photograph of a copper plate locally treated with a low-pressure jet RFI discharge

Область воздействия выглядит светлее по сравнению с ненарушенной поверхностью. Такой оптический контраст интерпретируется как результат модификации оксидно-адсорбционной плёнки и микрорельефа в пятне разряда: удаление поверхностных загрязнений и частичное восстановление/перестройка тёмных оксидов меди (прежде всего CuO) приводят к росту зеркальной составляющей отражения и визуальному «осветлению» участка; дополнительно изменение микрорельефа (снижение доли высокодефектных участков, дегазация и снятие плёнок органики) уменьшает диффузное рассеяние. Геометрически зона обработки соизмерима с диаметром струи (порядка 1,5 мм), имеет слегка эллиптическую форму и чёткие границы с узкой переходной областью, что подтверждает локальный характер воздействия и минимальное тепловложение вне пятна. За пределами модифицированной зоны видимых признаков перегрева и потемнения не наблюдается. Отмечаем, что фиксируемое «осветление» – это качественный маркер изменения оптических свойств поверхности; его интерпретация подтверждается последующим анализом морфологии (КЛСМ), смачиваемости и микротвёрдости, приведённым в следующих подразделах.

На рис. 3 представлены изображения поверхности медной пластины М1, полученные сканирующим электронным микроскопом.

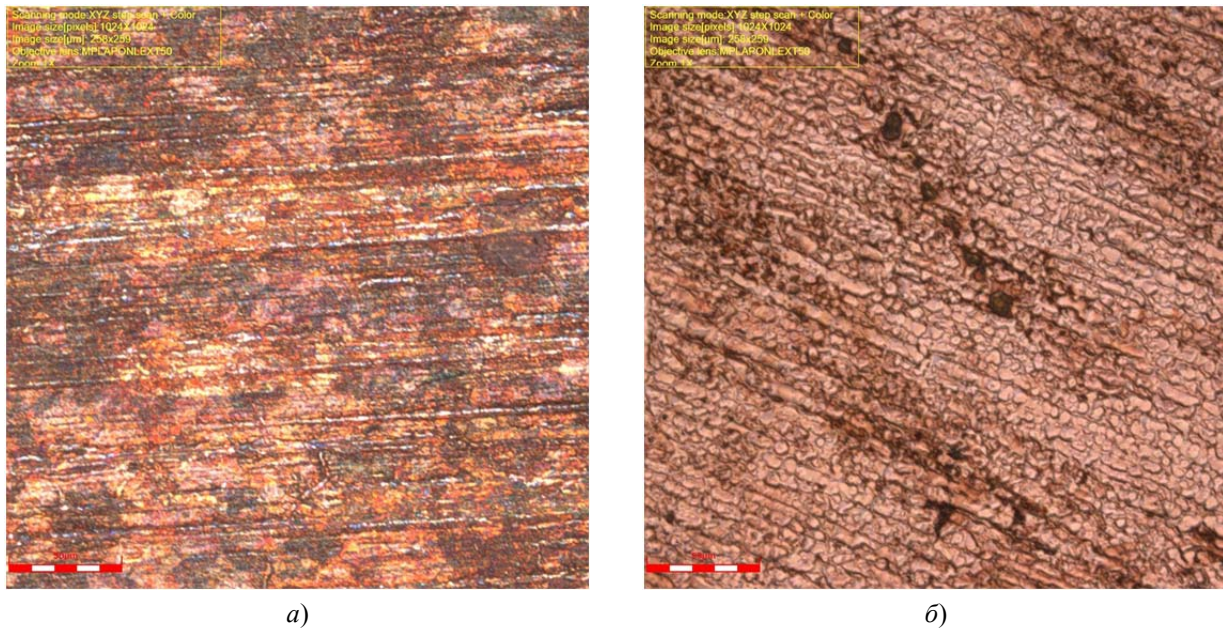


Рис. 3. СЭМ изображение поверхности образцов до (а) и после (б) струйной обработки ВЧИ-разрядом пониженного давления

Fig. 3. SEM image of the sample surface before (a) and after (b) low-pressure RFI blasting

До обработки поверхность демонстрирует выраженную анизотропную, регулярно-шероховатую структуру с продольно ориентированными «каньонами» – чередованием борозд и гребней, характерных для прокатной/механической подготовки. Профиль неровностей отличается большей долей острых вершин и крутых склонов, что формирует расширенную правоухостую высотную гистограмму и повышенную долю микропиков.

После струйной ВЧИ-обработки пониженного давления наблюдается общее сглаживание микрорельефа: вершины профиля «скругляются», глубина и крутизна борозд уменьшаются, а амплитуда неровностей снижается. На фоне выровненной поверхности видны дисперсные светлые точечные образования субмикронного–микронного масштаба. В контрасте вторичных электронов такие «точки» соответствуют локальным возвышениям/участкам с изменённой микрогеометрией и, вероятно, являются следствием быстрой переплавки-перекристаллизации/перераспределения материала в приповерхностном слое с последующим «застытием» при интенсивном конвективном отводе тепла струёй; дополнительно не исключён вклад адсорбированных продуктов плазмохимических реакций. Их равномерное распределение без образования протяжённых гребней косвенно подтверж-

дает локальный характер энерговклада в пятне разряда и отсутствие макрперегрева прилегающих зон.

Количественно фиксируется снижение параметров шероховатости: R_a уменьшается с 0,822 мкм до 0,500 мкм ($\approx -39\%$); классы шероховатости по R_a (ГОСТ 2789 / ISO 1302): до обработки – класс 7 при $R_a = 0,822$ мкм (диапазон N7: 0,8–1,6 мкм), после обработки – класс 6 при $R_a = 0,500$ мкм (диапазон N6: 0,4–0,8 мкм).

Исследована микротвёрдость поверхности методом Виккерса при нагрузке 0,2 кгс (HV0,2) и выдержке 10–15 с; отпечатки располагали в пределах локальной зоны струйной ВЧИ-обработки с шагом не менее $3d$ диагонали. Получены значения $HV_{0,2} = 58$ и $HV_{0,2} = 61$; среднее составило $HV_{0,2} = 59,5$, разброс соответствует типичной повторяемости метода на данной нагрузке (порядка 1–3 единиц HV). Если трактовать 58 как исходное значение, а 61 – как после обработки, относительное изменение микротвёрдости составляет $\Delta H \approx +5,2\%$; такой умеренный рост согласуется с локальным упрочнением приповерхностного слоя вследствие быстрого термоциклирования, возможного мелкозернистого переплавания/перекристаллизации и/или формирования тонкой оксидной плёнки.

На рис. 4 представлены результаты измерения краевого угла смачивания методом «лежачей капли» (дистиллированная вода,

$(22 \pm 2)^\circ\text{C}$) для поверхности меди М1 до и после локальной струйной ВЧИ-обработки (без предварительного шлифования).

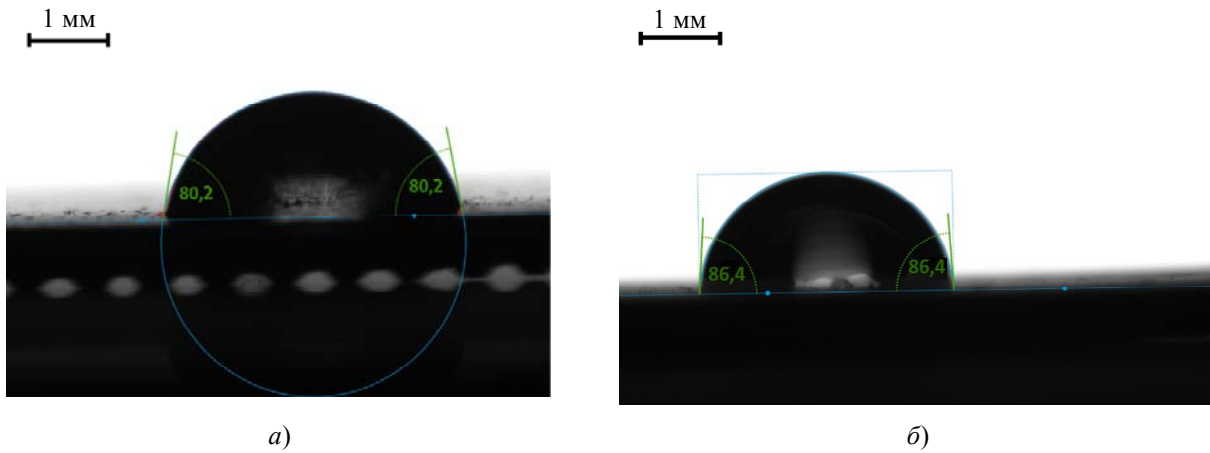


Рис. 4. Краевой угол смачивания поверхности образца меди М-1 до (а) и после (б) обработки
Fig. 4. The contact angle of the surface of copper sample M-1 before (a) and after (b) treatment

Исходный статический угол составил $80,2^\circ$, после обработки – $86,4^\circ$, то есть наблюдается увеличение на $6,2^\circ$ ($\approx 7,7\%$), что указывает на снижение смачиваемости и, соответственно, на уменьшение эффективной поверхностной энергии. Тренд согласуется с наблюдаемым сглаживанием микрорельефа (R_a : $0,822 \rightarrow 0,500$ мкм): согласно модели Вензеля для гидрофильных поверхностей ($\theta < 90^\circ$) уменьшение развитости рельефа приводит к росту наблюдаемого угла. Вероятные причины роста угла: выравнивание профиля и снижение доли капиллярных «зацеплений» на гребнях/в бороздах, плазмохимическая перестройка тонкой оксидной плёнки (возможное уменьшение доли гидроксильных/полярных групп) и частичная дегазация/очистка с формированием более

плотного, менее высокоэнергетического приповерхностного слоя.

Потенциал разомкнутой цепи (ОСР) регистрировали в $0,5\text{ M NaCl}$ при естественной аэрации; время экспозиции 30 мин оказалось достаточным для достижения квазистационарного состояния (критерий стабилизации – дрейф $|\Delta E| \leq 30$ мВ за последние 30 мин). Типичные временные кривые ОСР для исходной и локально обработанной поверхностей меди М1 приведены на рис. 5: в начале испытания наблюдается смещение потенциала в «более благородную» сторону, соответствующее формированию/уплотнению тонкой оксидно-гидроксидной плёнки меди (преимущественно Cu_2O) и выравниванию поверхностного состояния после погружения; далее потенциал выходит на плато.

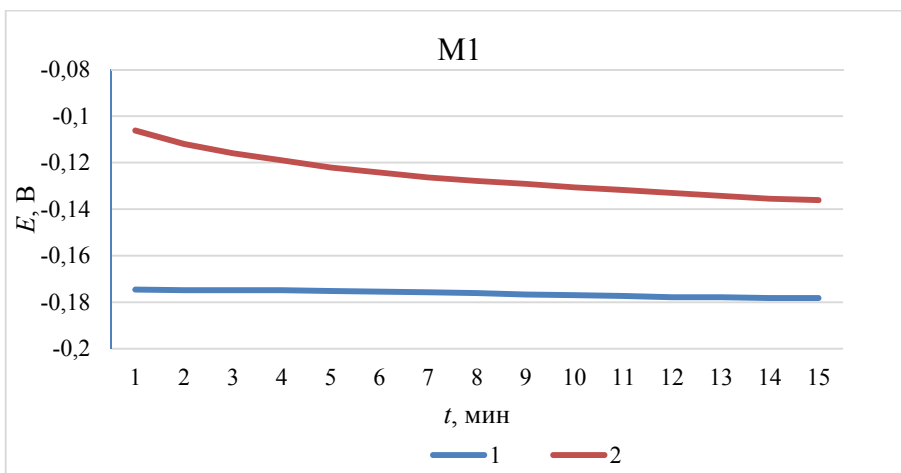


Рис. 5. Изменение потенциала разомкнутой цепи во времени у исследуемого образца меди М-1 до (1) и после (2) обработки

Fig. 5. Change in open circuit potential over time for the studied copper sample M-1 before (1) and after (2) treatment

Сопоставление стационарных значений показывает, что обработка поверхности не приводит к значимому сдвигу безтокового потенциала: $E_{\text{оср}}$ изменяется с $-0,18$ В до $-0,14$ В (относительно Ag/AgCl), то есть суммарный сдвиг порядка $+40$ мВ остаётся в пределах типичного разброса для данной системы и не может рассматриваться как надёжный признак роста коррозионной стойкости сам по себе.

Заключение

1. Реализована локальная струйная ВЧИ-обработка меди М1 при пониженном давлении: устойчивый диффузный/слабо-сжатый факел на $1,76$ МГц формирует обработанное пятно на поверхности образца.

2. Рабочий режим, обеспечивающий воспроизводимость: $P \approx 30$ кПа; $Q = 1,5$ мл/с; $d_c = 1,5$ мм; $l_c \approx 40$ мм; $U_p = 0,63$ кВ; $I_p = 1,53$ А; электрическая мощность $P \approx 0,96$ кВт. По оценке, $j \sim 8,7 \times 10^5$ А/м² в зоне пятна.

3. Параметры шероховатости: R_a снижается с $0,822$ до $0,500$ мкм, что согласуется с исчезновением острых пиков и сохранением исходной структуры вне зоны воздействия.

4. Смачиваемость уменьшается: статический угол «лежачей капли» увеличивается с $80,2^\circ$ до $86,4^\circ$ ($\sim +6,2^\circ$), что связывается с уменьшением развитости рельефа и перестройкой тонкой оксидной плёнки.

5. Микротвёрдость в зоне воздействия умеренно растёт ($\text{HV}_{0,2}$: $58 \rightarrow 61$; $\sim +5\%$).

6. По электрохимии в $0,5$ М NaCl существенного сдвига не зафиксировано: $E_{\text{оср}}$ меняется с $-0,18$ до $-0,14$ В (Ag/AgCl).

Работы выполнены за счет средств программы стратегического академического лидерства Казанского национального исследовательского

технического университета им. А. Н. Туполева – КАИ («ПРИОРИТЕТ-2030»).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Котляр Л. М., Кочнева Е. А., Шакирова Г. Ю., Заборовски Т. Е. / Физика и химия обработки материалов. 2015. № 5. С. 83–88.
2. Орлов А. М., Явтушенко И. О., Рышкова О. Г., Боднарский Д. С. / Физика и химия обработки материалов. 2016. № 2. С. 83–90.
3. Хлюстова А. В., Сироткин Н. А., Агафонов А. В., Степович М. А., Шипко М. Н. / Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2023. № 2. С. 57–62.
<https://doi.org/10.31857/S1028096023020036>.
4. Райзер Ю. П., Шнейдер М. Н., Яценко Н. Н. Высокочастотный емкостный разряд. Физика. Техника эксперимента. Приложения. – М.: Изд-во МФТИ, 1995.
5. Тазмеев Г. Х., Тазмеев А. Х., Тазмеев Х. К. / Прикладная физика. 2023. № 3. С. 33.
6. Наумова И. К., Титов В. А., Хлюстова А. В., Агафонов А. В. / Прикладная физика. 2023. № 5. С. 84–90. <https://doi.org/10.51368/1996-0948-2023-5-84-90>.
7. Баринюв Ю. А., Школьник С. М. / Журнал технической физики. 2016. Т. 86. № 11. С. 155–158.
8. Акишев Ю. С., Грушин М. Е., Каральник В. Б. и др. / Физика плазмы. 2006. Т. 32. № 12. С. 1142–1152.
9. Кашапов Р. Н., Кашапов Л. Н., Кашапов Н. Ф. и др. / Теплофизика высоких температур. 2021. Т. 59. № 6. С. 869–876.
<https://doi.org/10.31857/S0040364421060089>.
10. Сироткин Н. А., Титов В. А. / Прикладная физика. 2016. № 6. С. 25–31.
11. Гайсин А. Ф., Сон Э. Е., Петряков С. Ю. / Физика плазмы. 2017. Т. 43. № 7. С. 625–633.
12. Сон Э. Е., Суворов И. Ф., Какуров С. В. и др. / Теплофизика высоких температур. 2014. Т. 52. № 6. С. 961–964.
13. Гайсин А. Ф., Гильмутдинов А. Х., Мирханов Д. Н. / Металловедение и термическая обработка металлов. 2018. № 2. С. 69–74.
14. Гайсин А. Ф., Сон Э. Е., Ефимов А. В., Гильмутдинов А. Х. и др. / Теплофизика высоких температур. 2017. Т. 55. № 3. С. 472–475.
15. Гайсин А. Ф. / Физика и химия обработки материалов. 2016. № 3. С. 22–26.
16. Мирханов Д. Н., Гайсин А. Ф., Басыров Р. Ш., Петряков С. Ю. / Журнал технической физики. 2023. Т. 93. № 3. С. 356–364.

Jet treatment of a copper surface by a low-pressure RF inductive discharge

R. R. Kayumov, Al. F. Gaisin*, and F. M. Gaisin

Kazan National Research Technical University named after A. N. Tupolev – KAI, Kazan, 420111 Russia

*E-mail: almaz87@mail.ru

Received 8.12.2025; revised 26.02.2026; accepted 27.04.2026

The paper presents the results of an experimental study of local jet treatment of an M1-grade copper surface using a low-pressure radio-frequency inductive (RF) discharge. A stable jet RF discharge regime was implemented at a frequency of 1.76 MHz and a pressure of about 30 kPa; the main processing parameters, including discharge current and voltage as well as jet flow rate and geometry, were varied. It is shown that jet RF treatment provides the formation of a localized modified zone with a characteristic diameter of about 1.5 mm while ensuring minimal heat input to the adjacent areas. Scanning electron microscopy and confocal laser scanning microscopy reveal a smoothing of the surface microrelief: the roughness parameter R_a decreases from 0.82 to 0.50 μm . Microhardness measurements performed by the Vickers method indicate a moderate hardening of the near-surface layer (HV0.2: 58 \rightarrow 61). Contact angle measurements using the sessile drop method show an increase in the static contact angle from 80.2° to 86.4°, which indicates a reduction in the effective surface energy associated with changes in the microrelief and the state of the thin oxide film. Electrochemical tests in a 0.5 M NaCl solution do not reveal a significant change in the open-circuit potential. The obtained results demonstrate the feasibility of controlled local modification of the surface relief and functional properties of M1 copper by low-pressure jet RF inductive discharge and confirm the applicability of this method for pre-finishing treatment of copper components prior to brazing, coating deposition, and formation of electrical contacts.

Keywords: M1 copper, copper plate, local jet treatment, RF inductive discharge, reduced pressure, discharge burning modes, electrophysical parameters, surface morphology, corrosion resistance, contact angle, microhardness.

REFERENCES

1. Kotlyar L. M., Kochneva E. A., Shakirova G. Yu., and Zaborovskii T. E., *Fiz. Khim. Obrab. Mater.*, № 5, 83–88 (2015) [in Russian].
2. Orlov A. M., Yavtushenko I. O., Rynkova O. G., and Bodnarskii D. S., *Fiz. Khim. Obrab. Mater.*, № 2, 83–90 (2016) [in Russian].
3. Khlyustova A. V., Sirotkin N. A., Agafonov A. V., Stepovich M. A., and Shipko M. N., *Poverkhnost. Rentgen., Sinkhrotron. Neitron. Issled.*, № 2, 57–62 (2023) [in Russian].
4. Raizer Yu. P., Shneider M. N., and Yatsenko N. N., *High-Frequency Capacitive Discharge: Physics, Experimental Technique, Applications*. Moscow, MFTI, 1995 [in Russian].
5. Tazmeev G. Kh., Tazmeev A. Kh., and Tazmeev Kh. K., *Applied Physics*, № 3, 33 (2023) [in Russian].
6. Naumova I. K., Titov V. A., Khlyustova A. V., and Agafonov A. V., *Applied Physics*, № 5, 84–90 (2023) [in Russian].
7. Barinov Yu. A. and Shkolnik S. M., *Zh. Tekh. Fiz.* **86** (11), 155–158 (2016) [in Russian].
8. Akishev Yu. S., Grushin M. E., Karalnik V. B., et al., *Fiz. Plazmy* **32** (12), 1142–1152 (2006) [in Russian].
9. Kashapov R. N., Kashapov L. N., Kashapov N. F., et al., *Teplofiz. Vys. Temp.* **59** (6), 869–876 (2021) [in Russian].
10. Sirotkin N. A. and Titov V. A., *Applied Physics*, № 6, 25–31 (2016) [in Russian].
11. Gaisin A. F., Son E. E., and Petryakov S. Yu., *Fiz. Plazmy* **43** (7), 625–633 (2017) [in Russian].
12. Son E. E., Suvorov I. F., Kakurov S. V., et al., *Teplofiz. Vys. Temp.* **52** (6), 961–964 (2014) [in Russian].

13. Gaisin A. F., Gilmutdinov A. Kh., and Mirkhanov D. N., *Metalloved. Term. Obrab. Met.*, № 2, 69–74 (2018) [in Russian].

14. Gaisin A. F., Son E. E., Efimov A. V., Gilmutdinov A. Kh., et al., *Teplofiz. Vys. Temp.* **55** (3), 472–475 (2017) [in Russian].

15. Gaisin A. F., *Fiz. Khim. Obrab. Mater.*, № 3, 22–26 (2016) [in Russian].

16. Mirkhanov D. N., Gaisin A. F., Basyrov R. Sh., and Petryakov S. Yu., *Zh. Tekh. Fiz.* **93** (3), 356–364 (2023) [in Russian].

Об авторах

Каюмов Рушан Рашитович, к.т.н., доцент кафедры технической физики, ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технический университет им. А. Н. Туполева – КАИ» (420111, Россия, г. Казань, ул. К. Маркса, 10). E-mail: rushan_250189033@mail.ru SPIN-код: 3668-3701, AuthorID: 643040 Scopus AuthorID: 57191605400, Web Of Science: A-6732-2016

Гайсин Алмаз Фивзатович, д.т.н., доцент, заведующий кафедрой технической физики, ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технический университет им. А. Н. Туполева – КАИ» (420111, Россия, г. Казань, ул. К. Маркса, 10). E-mail: almaz87@mail.ru SPIN-код: 4517-3784, AuthorID: 614598, Scopus AuthorID: 10244279000, Orcid ID: 0000-0001-7103-1398, Web Of Science: G-6721-2012

Гайсин Фивзат Миннебаевич, д.ф.-м.н., доцент, заведующий кафедрой технической физики, ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технический университет им. А. Н. Туполева – КАИ» (420111, Россия, г. Казань, ул. К. Маркса, 10). E-mail: FMGaisin@kai.ru SPIN-код: 7317-5216, AuthorID: 27617, Scopus AuthorID: 36987392300, Orcid ID: 0000-0002-4720-3775

УДК 669.754
EDN: FQGGJF

PACS: 81.05.-t

Синтез высокочистой сурьмы квалификации 6N5 для применения в электронике© И. И. Марончук^{1,2*}, Д. Д. Саникович^{1,2}, О. Р. Парфенова², А. А. Парфенов²,
Е. В. Молодцова³¹ АО «Оптрон», Москва, 105187 Россия

* E-mail: igimar@mail.ru

² ООО «Аллойтек», Москва, 121205 Россия³ АО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет» им. Н. П. Сажина», Москва, 111524 РоссияСтатья поступила в редакцию 11.12.2025; после доработки 26.01.2026; принята к публикации 27.04.2026
Шифр научной специальности: 2.2.2; 2.2.3

Обзор содержит информацию о методах очистки сурьмы при их комплексном применении. Подобран оптимальный примесной состав для сурьмы квалификации 6N5, пригодной для использования в электронике, включающий 30 остаточных примесей количеством не более 0,00005 масс. %. Разработан новый способ и устройства получения сурьмы квалификации 6N5, основанный на использовании в одном цикле технологического процесса нескольких методов рафинирования: фильтрации расплава с его дегазацией и дополнительной очисткой через окисный слой, дистилляции с отгонкой легколетучих примесей с использованием геттерных фильтров и навесок металлов, основных второго и третьего дистилляционных процессов со сливанием материала и дальнейшей кристаллизационной очисткой, направленной кристаллизацией и/или зонной плавкой. Разработана технологическая схема процесса получения сурьмы квалификации 6N5, представлено ее описание. Проведены экспериментальные процессы очистки сурьмы марки Су0 до квалификации 6N5, осуществлен анализ элементного состава, получен продукт чистотой 99,99995 масс. %, со сквозным выходом 38 %.

Ключевые слова: сурьма, методы очистки, рафинирование, фильтрация, дистилляция, кристаллизация, примесной состав.

DOI: 10.51368/2307-4469-2026-14-2-136-148

Введение

Потребителями сурьмы (Sb) высокой степени чистоты, квалификации 6N (99,9999 масс. % по основному веществу) и выше являются отечественные и зарубежные рынки электроники, энергетики, медицины, химической, атомной и пищевой промышленности, с развитием которых спрос на Sb только растет [1]. Особенно высок интерес к ней в полупроводниковой промышленности, при изготовлении монокристаллических слитков/

пластин антимолибидов галлия и индия, используемых в качестве материала подложки в изо-периодных гетероструктурах тройных и четверных твердых растворов в системах Al-Ga-As-Sb и In-Ga-As-Sb, где крайне низкое содержание примесей является ключевым фактором для обеспечения бесперебойной, безопасной, долгосрочной работы, при эксплуатации полупроводниковых приборов широкого спектра применений со стабильными характеристиками и высокой производительностью [2–5].

Такая Sb в природе не встречается, поэтому получение ее для определенных видов применения с требуемой степенью чистоты и необходимым примесным составом – трудно решаемая задача, связанная с разделением сложного раствора, состоящего из основного вещества и большого количества содержащихся в нем примесей. Для получения Sb высокой степени чистоты существует достаточно много методов, основанных на различии физико-химических свойств как систем очищаемое вещество – примесь, так и различных соединений очищаемого вещества с сопутствующими элементами [6, 7]. Выбор технологической схемы многоступенчатой очистки Sb в основе своей зависит от степени ее загрязнения, природы примесного состава, производительности и области использования конечного продукта. Правильно выбранная комбинация методов очистки позволяет получить оптимальный результат с минимальной себестоимостью продукта. Увеличение числа технологических этапов при комбинации различных методов очистки с увеличением временного периода процессов часто приводит к загрязнению очищаемого материала, неизбежно возникающему при его перезагрузке в перекомпонованную оснастку реактора или при его перемещении от одного оборудования к другому во время перехода к следующему этапу очистки другим методом [6, 7]. Поэтому создание способа, состоящего из оптимально подобранной комбинации методов очистки при ее проведении в едином технологическом процессе на одном устройстве при разовой загрузке очищаемой исходной Sb в реактор является весьма перспективным.

Целью данной работы является разработка нового метода и устройства с созданием опытного оборудования и получением образцов высокочистой Sb не хуже квалификации 6N5 с заданным химическим составом по 30 остаточным примесям, из Sb марки Су0, а также исследование полученных образцов на элементный состав.

Выбор комбинации методов очистки сурьмы и ее остаточного примесного состава

Существует множество методов получения веществ высокой степени чистоты, в от-

крытом доступе есть большое количество литературы, описывающей сущность этих методов, их классификацию (которая носит порой противоречивый характер) и теоретические основы, выпускается учебно-методическая литература для подготовки студентов [8]. Поэтому мы не будем заострять на этом внимание, а перейдем к краткой оценке методов получения Sb высокой степени чистоты из металлургических марок, что является задачей, решаемой в данной работе.

Согласно литературным данным, основными методами получения Sb высокой степени чистоты из металлургических марок являются: дистилляционные [9, 10], ректификационные [11], кристаллизационные [12, 13]. Используются схемы с различной степенью комбинации этих методов, в зависимости от требований к чистоте получаемого материала и экономических показателей необходимого результата.

Приоритет использования дистилляционных и кристаллизационных методов для изготовления Sb высокой степени чистоты определяется ее небольшой температурой плавления и большой упругостью паров над расплавом [14].

При однократном или многократном использовании дистилляционных процессов с применением различных технологических параметров, как правило, получают Sb, имеющую степень чистоты от 99,993 до 99,9994 масс. %, соответственно, при этом выход готового продукта, в зависимости от получаемой чистоты, может меняться от 70 до 40 % [10]. Редко используют более трех дистилляционных процессов при очистке Sb в связи со значительным уменьшением степени дальнейшей очистки из-за присутствия примесей с коэффициентами разделения близкими к 1, которые лимитируют чистоту получаемых дистиллятов. Кроме того, примесной спектр содержит как легколетучую, так и труднолетучую составляющую, что требует разных методологических подходов при дистилляции. Поэтому увеличение дистилляционных циклов приводит к непропорциональному росту соотношения цены к качеству, базовому значению экономических показателей процесса очистки (себестоимости общего процесса) [6].

Увеличения степени очистки при дистилляционных процессах добиваются введением дополнительных усовершенствований. Используют навески металлов, связывающих ряд элементов из примесного состава очищаемого вещества, с образованием соединения (интерметаллического соединения с достаточно прочной межатомной связью), имеющего более низкое или высокое давление паров [6], например: навеска Al, для очистки Sb от повышенного содержания примеси As [15] или навеска Zn для очистки от Se [16]. Прием позволяет получить Sb с чистотой 99,9995 масс. % после однократной дистилляции. Дополнительную очистку могут дать усовершенствования, позволяющие в комплексе получать вещества с чистотой до 99,99995 масс. %, к ним можно отнести: термохимические [17] и гидротермические [9] методы; применение геттерных фильтров, способствующих адсорбции газообразных примесей и легколетучих окислов металлов [18]; метод, использующий подогрев поверхности конденсатора [19].

Одним из важнейших методов перед процессами рафинирования является предварительное фильтрование (фильтрация) расплава с отгонкой с развитой поверхности легколетучих примесей [18], а при комбинированных методах очистки продолжением доочистки тигельных остатков может стать использование барьерного окисного слоя [20].

Использование ректификации при очистке Sb позволяет получать материал, чистотой вплоть до 99,99995 масс. %, однако процесс сложен в аппаратном оформлении, проходит при высоких температурах, что способствует загрязнению очищаемого материала элементами из материала ректификационных колон, поэтому метод не вышел за пределы лабораторных исследований [11].

Получение высокочистой Sb обычно требует комплексного использования нескольких методов очистки, особенно, для обеспечения эффективного удаления примесей на конечной стадии, используют кристаллизационные методы рафинирования, позволяющие в комплексе очищать материалы вплоть до квалификации 7N5 [12, 13]. К распространенным кристаллизационным методам можно отнести вертикальную и горизонтальную направленную кристаллизацию, выращивание кристаллов из расплава на затравку методом Чохраль-

ского, горизонтальную и вертикальную зонную плавку.

Наиболее используемыми кристаллизационными методами при очистке Sb являются: горизонтальные направленная кристаллизация и зонная плавка [15, 21]. Если сравнивать зависимости распределения примеси по длине очищаемого слитка Sb для данных методов, увидим, что степень очистки за один цикл при зонной плавке меньше, чем при направленной кристаллизации, примерно в четыре раза [8].

Необходимостью является использование водорода для получения Sb высокой степени чистоты, который находит широкое применение при производстве полупроводниковых материалов [9, 22] в качестве восстановительной среды, обеспечивающей стерильные условия технологических процессов.

Как следует из выше цитируемых источников и других работ [23], одной из трудноудаляемых примесей при очистке Te и Sb методами дистилляции и кристаллизации является Se. Данный элемент имеет близкое к основному компоненту давление насыщенных паров, что затрудняет разделение компонентов при дистилляции. В системе «жидкость-кристалл» коэффициент его распределения также близок к единице, снижая эффект сегрегации примеси при кристаллизации. Известно [24], что элементарный Se при температуре около 400–500 °C способен вступать в реакцию с газообразным водородом с образованием крайне летучего газообразного соединения – селеноводорода H_2Se , который может быть выведен из реактора с расплавом Sb, обеспечив очистку от Se без введения загрязняющих расплав реагентов. Аналогичная реакция в тех же тепловых условиях протекает и с S. Таким образом, введение водорода в технологический процесс рафинирования Sb представляется целесообразным.

С учётом того, что акты взаимодействия водорода с Se и S должны происходить на границе раздела фаз «жидкость (расплав) – газовая среда», следует учитывать наличие диффузионной составляющей процесса их удаления. Речь идёт о том, что в результате вывода Se и S в приповерхностном слое их концентрация уменьшится, вызвав снижение массопереноса в газовую фазу. Обеспечение массодоставки из объёма расплава к поверхности в отсутствие принудительного перемешивания может быть достигнуто за счёт диф-

фузии и при наличии температурных градиентов – за счёт конвективных потоков.

В разрабатываемом нами технологическом процессе возможны следующие варианты применения водорода: процессы направленной кристаллизации, зонной плавки и дистилляции в потоке водорода.

На основании проведенного выше обзора нами определены методы, которые использованы в комплексе при выполнении данной работы, в которой разработаны принципиально новые способ и устройство для глубокой очистки веществ, в частности Sb. Новизна состоит в использовании в одном технологическом процессе при разовой загрузке исходного материала в горизонтальный реактор комбинации ряда методов для проведения технологического процесса очистки, включающих в себя: фильтрацию расплава с его дегазацией и дополнительной очисткой через окисный слой, дистилляцию с отгонкой легколетучих примесей с использованием геттерных фильтров и навесок металлов, основные второй и третий дистилляционные процессы со сливанием материала и дальнейшей кристаллизационной очисткой сначала направленной кристаллизацией, а затем, при необходимости, нужным количеством проходов зонной плавкой, что и легло в основу поданных нами заявок на изобретение [25, 26].

Ранее нами осуществлена подобная работа по получению металлов Cd, Zn и Te высокой степени чистоты путем многоступенчатой очистки в едином технологическом процессе, однако процесс осуществляли в вертикальном варианте, и было затруднительно дополнительно использовать методы кристаллизационной очистки [27–29].

Необходимо уделить несколько слов требованиям к примесному составу Sb квалификации 6N5. В настоящее время, на отечественном рынке отсутствует четкая нормативная база по оценке технических характеристик (требований к элементному составу) Sb чистотой 6N5 и выше. Действующим является ГОСТ 1089-82 «Сурьма. Технические условия» [30]. В марке Су00000, применимой для использования в электронной технике (согласно стандарту) с чистотой 99,9999 масс. % доля примесей состоит из четырнадцати элементов (Pb, As, Fe, S, Sn, Si, Zn, Bi, Au, Ni, Cu, Cd, Mn, Ag). Марка Су0000П приме-

нимая для полупроводниковой и электронной техники (согласно стандарту) с чистотой 99,9995 масс. %, регламентируется восемнадцатью остаточными примесями (дополнительно: Se, Mg, Na, Te). Это не соответствует постоянно растущим требованиям рынка к электронным материалам.

Поэтому, в каждом отдельном случае, требования к содержанию той или иной примеси и ее количественная оценка в Sb квалификации 6N5 и выше (требования к элементному составу) определяются требованиями и назначением изделий на основе Sb, и формулируются производителем совместно с заказчиком. Для Sb квалификации 6N5, получаемой в данной работе, нами определен примесной состав в 30 остаточных примесей общим количеством не более 0,00005 масс. %: Ag, Sn, Al, Ti, Au, Na, Be, Ca, Cu, Cr, Fe, In, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Tl, Ga, Co, Te, Pd, Si, Bi, W, S, Cd, Zn, As, Se. Вышеописанный примесной состав выбран в соответствии с требованиями к монокристаллам антимонидов Ga и In, применяемым в электронике, где Sb является основным компонентом [31]. Данные примеси относятся к пяти группам, влияющим на структурные и электрофизические свойства антимонидов Ga и In: мелкие акцепторы и доноры в зависимости от позиции, более глубокие акцепторы, мелкие доноры, глубокие уровни, изоэлектронные примеси [31]. Кроме того, элементы VI группы влияют на прецизионные изменения периода решетки в монокристаллах антимонидов Ga и In [31].

Разработка способа и устройства для очистки сурьмы

Задачей, на решение которой направлено выполнение данной работы, является создание конкурентоспособного, недорогого, воспроизводимого и надежного способа глубокой очистки Sb, основанного на технологически простом оборудовании с высокой производительностью и эксплуатационными свойствами и обеспечивающего получение материала заданной чистоты, не хуже квалификации 6N5 с контролируемым примесным составом, с низкой затратной стоимостью относительно известных мировых аналогов и, как следствие, более привлекательной продажной ценой конечного продукта.

Разработанный способ [25] глубокой очистки Sb применим к цветным, редким, редкоземельным металлам и/или переходным и легким металлам, полуметаллам. Может быть использован для широкого спектра веществ, например, кадмия, цинка, теллура, висмута, ограничиваясь температурой рафинирования, не превышающей 1250 °С, что связано с эксплуатационными возможностями конструкции устройства [26], используемого при реализации способа.

Способ включает в себя возможность использования (комбинирования) в одном цикле технологического процесса при разовой загрузке материала в реактор (без вскрытия реактора и его перезагрузки), нескольких основных методов вакуумного и кристаллизационного рафинирования. Способ реализуется в устройстве с вариантом горизонтального расположения рабочего реактора с оснасткой, исключающей необходимость использования дополнительного охлаждения. Во время технологического процесса реактор размещается в многозонной резистивной печи с меняющимся вдоль ее оси, в процессе проведения этапов очистки, температурным профилем.

Схематическое изображение реакторной части с оснасткой, устройства очистки по способу (с введенной кварцевой трубкой газовой подачи) представлено на рисунке 1. Способ осуществляется в реакторе 3 из кварцевого стекла, помещенного в корундовый муфель 2 печного блока 1 с 6 зонными нагревательными элементами 11, с использованием контейнеров и кристаллизаторов (разделенных кварцевыми вставками 9, которые выполняют не только свои основные функции, но также служат температурным экраном, разделяя реакторную часть на технологические и температурные зоны.

Загрузочный контейнер 4, первый 22 и второй 12 кристаллизаторы выполнены из материалов, исключающих их смачивание расплавами очищаемых металлов, но смачиваемых их окислами. Загрузочная емкость 5 загрузочного контейнера 4 снабжена сбросным отверстием 8, что позволяет кроме основного процесса фильтрации и вакуумной дегазации с удалением легколетучих примесей и газовых включений в течение всего техно-

логического процесса осуществлять дополнительный процесс очистки исходного материала через окисный слой. Емкость первой дистилляции 7 загрузочного контейнера 4 оснащена дистилляционным отверстием 15, позволяющим осуществлять массоперенос очищаемого вещества в вакууме. Загрузочная емкость 5 и емкость первой дистилляции 7 загрузочного контейнера 4 разделены технологической перегородкой 6, имеющей пирамидальный скос со стороны загрузочной емкости, понижающийся к центру, с фильтрационными отверстиями в нижней части. Первый 22 и второй 12 кристаллизаторы являются сборными и состоят из верхней и нижней частей, что позволяет осуществлять выемку тигельных остатков и готовой продукции. По оси первого 22 и второго 12 кристаллизаторов имеются технологические отверстия 23, позволяющие осуществлять массоперенос очищаемого вещества в вакууме, осуществлять газообмен в системе. В кристаллизационной емкости 18 второго 12 кристаллизатора имеется затравочная область 24, представляющая собой обрезанный конус. Кристаллизация расплава осуществляется с узкого носика, позволяющего в начальный момент закристаллизовать зерно с определенным кристаллографическим направлением и разрачивать его как затравку, получая монокристаллические или крупноблочные слитки как методом зонной плавки (очистки), так и методом горизонтальной направленной кристаллизации, прием не новый, но это существенно улучшит качество рафинирования вещества.

Первая дистилляция, самая короткая по времени предпочтительно проводится при более низкой температуре, чем вторая и третья. Вторая дистилляция предпочтительно проводится при более высокой температуре, чем третья, проводимая дольше и при меньшей температуре.

Перед началом процесса в емкость первой дистилляции 7 загрузочного тигля 4 устройства могут загружать навеску металла, способствующую образованию интерметаллического соединения с достаточно прочной межатомной связью с некоторыми трудноудаляемыми примесями.

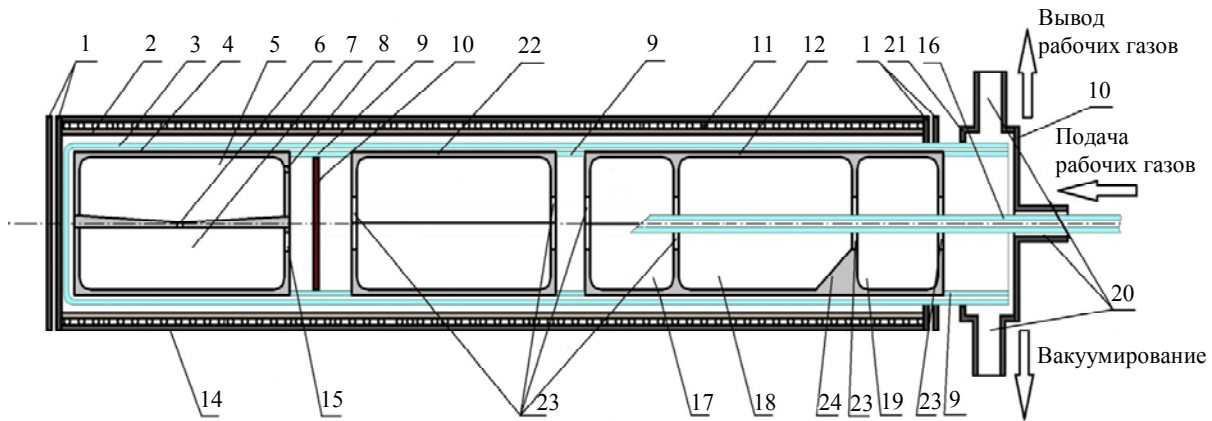


Рис. 1. Схематическое изображение реакторной (рабочей) части с оснасткой, устройства очистки веществ, с введенной кварцевой трубкой газовой подачи: 1 – тепловые экраны печного блока, 2 – корундовый муфель, 3 – кварцевая реакторная колба (реактор), 4 – загрузочный контейнер, 5 – ёмкость для загрузки, 6 – технологическая перегородка с фильтрационными отверстиями, 7 – ёмкость первой дистилляции, 8 – сбросное отверстие, 9 – кварцевая вставка, 10 – геттерный фильтр, 11 – нагревательные элементы, 12 – второй кристаллизатор, 13 – крышка фланца, 14 – кожух печного блока, 15 – дистилляционное отверстие, 16 – кварцевая трубка, 17 – конденсационная емкость для тяжёлых примесей, 18 – кристаллизационная емкость, 19 – конденсационная емкость для легких примесей, 20 – патрубки газовых и вакуумной линии, 21 – фланец с подсоединением к газовой и вакуумной линиям, 22 – первый кристаллизатор, 23 – технологическое отверстие, 24 – затравочная область

Fig. 1. Schematic representation of the reactor section with equipment, a substance purification device, with an inserted quartz gas supply tube: 1 – furnace block heat shields, 2 – corundum muffle, 3 – quartz reactor flask (reactor), 4 – loading container, 5 – loading tank, 6 – process partition with filter holes, 7 – first distillation tank, 8 – discharge hole, 9 – quartz insert, 10 – getter filter, 11 – heating elements, 12 – second crystallizer, 13 – flange cover, 14 – furnace block casing, 15 – distillation hole, 16 – quartz tube, 17 – condensation tank for heavy impurities, 18 – crystallization tank, 19 – condensation tank for light impurities, 20 – gas and vacuum line pipes, 21 – flange with connection to gas and vacuum lines, 22 – first crystallizer, 23 – process hole, 24 – seed area

Часть выделяемых в процессе дистилляции газообразных примесей и легколетучих окислов металлов могут поглощать дополнительно установленным геттерным фильтром 10, а часть оседает в конденсационной емкости 19 для легких примесей.

Процессы первой, второй и третьей дистилляции, проходящие в атмосфере высокого вакуума, прерывают отсечением герметичного реактора от вакуумной линии с последующим заполнением его особо чистым инертным газом до остаточного давления равного атмосферному.

Сливание дистиллята после окончания четвертого и пятого этапа проводят в первом 22 и втором 12 кристаллизаторах, соответственно, в атмосфере инертного газа.

Процессы направленной кристаллизации и зонной плавки проводят в среде/потоках особо чистых инертного газа или водорода, предварительно переведя кварцевую трубку для подачи рабочих газов 16 в нужное положение.

Затем охлаждают устройство, вскрывают и разбирают его, извлекая полученный мате-

риал и тигельные остатки, осуществляя их взвешивание, отбор проб и упаковку.

Для реализации технологического процесса получения опытных образцов, нами разработана технологическая схема процесса изготовления опытных образцов Sb квалификации 6N5, представленная на рисунке 2. Условно, исходя из функционала проводимых работ, схему можно разбить на четыре технологических группы:

- подготовка основных и второстепенных материалов, реактора и оснасток, технологического и обслуживающего оборудования к процессу очистки Sb;

- входящий контроль основных и второстепенных материалов, материалов полученных в результате технологического процесса очистки Sb;

- осуществление технологического процесса очистки Sb;

- разбраковка полученных материалов, их упаковка и действия по возврату обратного материала в производственный цикл.

К первой технологической группе можно отнести серию работ по подготовке основных

и второстепенных материалов к процессу очистки, включающих: распаковку исходной Sb марки Су0, цинка марки Ц0А и алюминий марки не хуже А 95; механическое дробление материалов или розлив в вакуумном шкафу на слитки заданного размера; обезжиривание с использованием ЛВЖ и/или химическое травление материалов с целью снятия поверхностных загрязнений, тщательную отмывку, сушку, взвешивание и подготовка навесок к процессу

очистки. В этот же пункт входят процессы химической подготовки и отжига кварцевого реактора и оснасток, подготовка к процессу путем механической, химической обработки и отжигом в водороде графитовых оснасток. Предварительную подготовку к процессу газовой и вакуумной линии установки, включение и тестирование измерительных приборов, подготовку оборотной воды, запуск необходимого дополнительного оборудования.

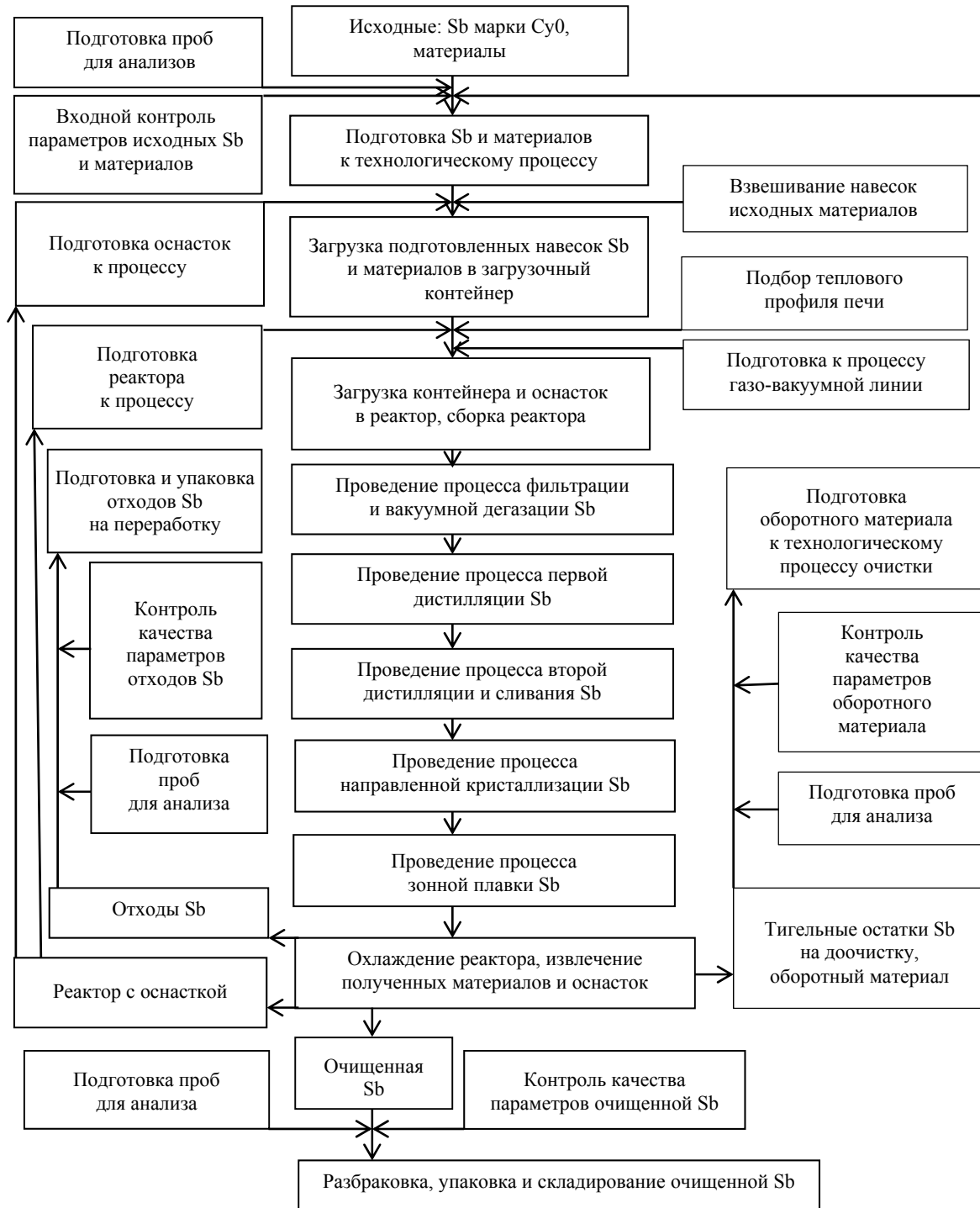


Рис. 2. Технологическая схема процесса изготовления опытных образцов Sb квалификации 6N5
 Fig. 2. Technological flow chart of the manufacturing process of Sb experimental samples, 6N5 qualifications

В первую же группу можно отнести работы по подбору тепловых полей с замером температурного профиля на печном блоке установки с реактором и оснастками для различных технологических этапов процесса с использованием специальной оснастки и термомпары. Проведение работ по загрузке материалов и сборке реакторной части, проверку герметичности реактора перед процессом на избыточное давление и/или натекание после вакуумной откачки.

Ко второй технологической группе можно отнести все действия, связанные с метрологическим контролем. В частности, входной контроль качества исходных и очищенных материалов, тигельных остатков (содержащих как материал на утилизацию, так и оборотный материал, возвращаемый в технологический процесс), включающий отбор проб, их подготовку к исследованиям и аналитические исследования на качественный и количественный примесный состав. Осуществление контроля подготовки реактора и оснасток к технологическому процессу.

В третью технологическую группу входит технологический процесс с поэтапной очисткой исходного материала, включающий: процесс фильтрации и вакуумной дегазации исходной Sb с частичной очисткой тигельного остатка после фильтрации через окисный слой; процесс первой дистилляции с образованием фракции с повышенным содержанием легколетучих примесей (отгонкой легколетучих примесей), с параллельной очисткой от газовых примесей и окислов металлов с применением геттерного фильтра и с использованием навесок металлов Zn для связывания Se и/или Al для связывания в тигельном остатке As; вторую дистилляцию с разделением дистиллята на три фракции в кристаллизаторе, с повышенным содержанием тяжелолетучих примесей, легколетучих и основной очищенной фракцией для дальнейших этапов (операций) очистки; сливание фракций с окончательным их разделением по расплавам; процесс очистки основной фракции в кристаллизаторе направленной кристаллизацией с организацией перемещения фронта от затравочной части емкости; зонную плавку, осуществляемую от затравочной части основной фракции в кристаллизаторе и имеющей определенное количество проходов, обусловлен-

ное степенью загрязнения очищаемого материала.

К четвертой технологической группе можно отнести работы по извлечению оснасток полученного очищенного материала и тигельных остатков из реактора. Удаление (откальвание) «хвостов» от слитка очищенного материала. Работы по разбраковке материала, «хвостов» и тигельных остатков по свойствам, после получения данных с этапа технологического контроля, осуществляемого во второй технологической схеме. Упаковку и складирование материалов по группам: готовая продукция, тигельные остатки на утилизацию, тигельные остатки и «хвосты» на оборотную очистку. Тигельные остатки на утилизацию передаются в стороннюю организацию, тигельные остатки и «хвосты» на оборотную очистку попадают в первую технологическую группу на повторную доочистку, смешиваясь с исходной Sb.

Экспериментальная часть

На основе описанного устройства разработана конструкторская документация и изготовлена опытная установка, включающая: герметичный реактор горизонтального расположения, с металлическим фланцем и оснасткой комбинированного типа; вакуумно-газовую линию с системой контроля; подвижную (относительно реактора) печь с шестью независимыми, отдельно управляемыми зонами нагрева, обеспечивающими необходимые для реализации этапов очистки температурные профили с поддержкой температурных значений $\pm 0,5^\circ$. Реактор с оснасткой состоит из: реакторной колбы, кварцевых вставок, и трубки для подачи газов выполненных из труб кварцевого стекла по ГОСТ 15177-70; загрузочного контейнера, первого и второго кристаллизатора, изготовленных из графита марки МПГ-8 по ТУ1915-051-0020085102005. В нижней части технологической перегородки выполнено одно фильтрационное отверстие диаметром 0,8 мм. Оборудование разработано и изготовлено под максимальную загрузку исходной сурьмы массой 2200 г.

В соответствии со способом и технологической схемой (см. рис. 2) осуществили серию экспериментов по глубокой очистке исходной

Sb марки Су0, произведенной в соответствии с ГОСТ 1089-82 «Сурьма, Технические условия» [30].

Процессы проводили без использования геттерного фильтра. В качестве навесок металла для более эффективного удаления в процессе очистки примеси As, использовали Al высокой чистоты марки А95 по ГОСТ 11069-2019 «Алюминий первичный. Марки», масса которого составляла 4 % от загрузки исходной Sb, масса которой при проведении процессов очистки составляла 2000 г.

При проведении технологического процесса экспериментально были определены скорости первого, второго и третьего дистилляционных процессов, осуществляемых после проведения процесса фильтрации, составившие 105, 120 и 100 г в час, при перегреве от температуры плавления сурьмы в 35°, 70° и 30°, соответственно, при остаточном давлении в реакторе 5×10^{-4} мм рт. ст.

После осуществления дистилляционных процессов, очистку проводили в потоке технического водорода марки А по ГОСТ 3022-80 с применением: одного цикла направленной кристаллизации при перегреве расплава на 12° выше точки плавления при скорости кристаллизации 25 мм в час и градиенте на фронте кристаллизации 4° на см; и двух проходов зонной плавки при $660 + 5$ °С, создавая расплавленную зону не более 30 мм, при скорости кристаллизации 35 мм в час.

Результаты экспериментов и их обсуждение

После осуществления технологических процессов очистки реактор освобождали от печного блока, охлаждали до комнатной температуры и разбирали, извлекая из загрузочной ёмкости 5, ёмкости первой дистилляции 7, ёмкости первого кристаллизатора 22 и ёмкостей 17 и 19 второго кристаллизатора 12 – тигельные остатки. Из ёмкости 18 извлекали

слиток, от которого откалывали сегмент противоположной затравочной части, размером ~ 20 % от общего слитка. Проводили отбор проб на элементный состав. Результаты усредненного материального баланса представлены в таблице 1.

Проценты по сквозному выходу готового продукта и тигельным остаткам вполне соответствуют заявленному способу [25]. В таблице отдельным столбцом выделены «отходы в оборот», куда внесены тигельные остатки после первого и второго дистилляционного процесса и остаток после кристаллизационной очистки. Исходя из имеющегося опыта работ [32], считаем, что при дальнейшей отработке вышеописанного технологического процесса, в соответствии с разработанной технологической схемой (см. рис. 2) данные отходы будут возвращены в технологический цикл, что позволит (исходя из сведенного в таблице 1 материального баланса) увеличить выход годного продукта до 47 %. Исследования элементного состава по этапам очистки с корректировкой технологических режимов для дополнительного контролируемого удаления необходимых примесей будем проводить в дальнейшей работе.

От исходной Sb и готового продукта были отобраны технологические пробы для исследования на элементный состав. Исследования на элементный состав исходного материала (входной контроль) и готового продукта проводили в ООО «АРМОЛЕД» на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой NexION, и дублировали в испытательном центре АО «Гиредмет» методом искровой масс-спектрометрии на масс-спектрометре с двойной фокусировкой JMS-01-BM2 (для сравнения результатов и определения содержания S, которая не определяется предыдущим методом). После рассмотрения протоколов исследований результаты по остаточному содержанию оговоренных 30 примесей представили в таблице 2.

Таблица 1

Результаты общего материального баланса получения (изготовления) Sb квалификации 6N5 из марки Су0

Процесс	Начальная загрузка, г/%	Готовый продукт, г/%	Пробы на элементный состав, г/%	Отходы, г/%	Отходы в оборот, г/%	Технические потери, г/%
Получение Sb квалификации 6N5	2080,0/100,0	790,4/38,0	4,2/0,2	769,6/37,0	499,2/24,0	16,6/0,8

Таблица 2

**Элементный состав исходной Sb марки Cu0
и очищенной до квалификации 6N5**

№ п/п	Примесь	Содержание примеси, масс. %	
		Cu0	Очищенная Sb
1.	Li	2×10^{-6}	$< 1 \times 10^{-6}$
2.	Na	3×10^{-4}	$< 1 \times 10^{-6}$
3.	Mg	2×10^{-5}	$< 1 \times 10^{-6}$
4.	Al	6×10^{-5}	$< 1 \times 10^{-6}$
5.	Si	1×10^{-4}	$< 1 \times 10^{-6}$
6.	K	2×10^{-4}	$< 1 \times 10^{-6}$
7.	Ca	2×10^{-4}	$< 1 \times 10^{-6}$
8.	Ti	1×10^{-5}	$< 1 \times 10^{-6}$
9.	V	4×10^{-5}	$< 1 \times 10^{-6}$
10.	Cr	2×10^{-6}	$< 1 \times 10^{-6}$
11.	Mn	$< 1 \times 10^{-6}$	$< 1 \times 10^{-6}$
12.	Fe	9×10^{-4}	4×10^{-6}
13.	Co	2×10^{-4}	$< 1 \times 10^{-6}$
14.	Ni	3×10^{-3}	$< 1 \times 10^{-6}$
15.	Cu	4×10^{-3}	$< 1 \times 10^{-6}$
16.	Zn	2×10^{-5}	$< 1 \times 10^{-6}$
17.	As	9×10^{-3}	4×10^{-6}
18.	Se	7×10^{-5}	2×10^{-6}
19.	Mo	1×10^{-5}	$< 2 \times 10^{-6}$
20.	Ag	1×10^{-3}	$< 6 \times 10^{-7}$
21.	Cd	5×10^{-5}	$< 6 \times 10^{-7}$
22.	In	$< 3 \times 10^{-6}$	$< 3 \times 10^{-6}$
23.	Sn	5×10^{-5}	$< 3 \times 10^{-6}$
24.	Te	6×10^{-5}	$< 3 \times 10^{-6}$
25.	Ga	3×10^{-6}	$< 1 \times 10^{-7}$
26.	Au	5×10^{-3}	$< 2 \times 10^{-6}$
27.	Tl	2×10^{-4}	$< 9 \times 10^{-6}$
28.	Pb	3×10^{-4}	$< 5 \times 10^{-6}$
29.	Bi	$< 5 \times 10^{-6}$	$< 5 \times 10^{-6}$
30.	S	6×10^{-3}	$< 1 \times 10^{-6}$
Итого по Sb		99,969194	99,9999425

Рассмотрев полученные протоколы исследования элементного состава вышеописанных проб, можно сказать, что исходная Sb марки Cu0, значительно лучше по качеству примесного состава, чем указана в стандарте. Проведенные мероприятия по рафинированию Sb имеют положительный результат как по степени очистки, так и по выходу готового продукта (см. таблицу 1 и 2). На наш взгляд, очищенная Sb соответствует квалификации 99,99995 масс. %, поскольку только четыре примеси из тридцати не входят в предел обнаружения метода измерения.

Заключение

В результате проведенных исследований осуществлен литературный обзор методов очистки и их комплексного использования при получении Sb высокой степени чистоты, выбраны необходимые методы для рафинирования Sb марки Cu0 до квалификации 6N5. Определен оптимальный примесной состав для Sb квалификации 6N5 и выше, пригодной для использования в электронике, включающий 30 остаточных примесей общим количеством не более 0,00005 масс. %.

При проведении работы осуществлена разработка принципиально нового способа получения Sb квалификации не хуже 6N5 и устройства для его реализации, основанных на возможности использования (комбинирования) в одном цикле технологического процесса при разовой загрузке материала в реактор (без вскрытия реактора и его перезагрузки), нескольких основных методов вакуумного и кристаллизационного рафинирования Sb, включающих в себя: фильтрацию расплава с его дегазацией и дополнительной очисткой через окисный слой, дистилляцию с отгонкой легколетучих примесей с использованием геттерных фильтров и навесок металлов, основные второй и третий дистилляционные процессы со сливанием материала и дальнейшей кристаллизационной очисткой сначала направленной кристаллизацией, а затем, при необходимости, нужным количеством проходов зонной плавкой.

Для реализации технологического процесса получения опытных образцов разработана технологическая схема процесса изготовления опытных образцов Sb квалификации 6N5, представлено описание ее реализации.

На основе вышеописанных исследований осуществлены экспериментальные процессы глубокой очистки Sb марки Су0 с получением продукта квалификации 6N5, составлен общий материальный баланс, сквозной выход готового продукта составил 38 %. Проведен анализ элементного состава полученного материала масс-спектральными методами исследований, показавший соответствие полученной Sb чистоте 99,99995 масс. % по основному веществу.

Дальнейшие исследования предполагают отработку вышеописанного технологического процесса, в соответствии с разработанной технологической схемой, с целями: корректировки технологических режимов, поэтапно, в процессе очистки для дополнительного контролируемого уменьшения остаточного примесного состава; возвращения оборотного материала в технологический цикл, что позволит (исходя из материального баланса) увеличить выход годного продукта до 47 %.

Исследование выполнено за счет гранта Фонда содействия инновациям, проект № 102438.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dupont D., Arnout S., Jones P. T., Binnemans K. / Journal of Sustainable Metallurgy. 2016. Vol. 2 № 1. P. 79–103.
2. Schwarz-Schampera U. Antimony. – Hoboken: New Jersey John Wiley & Sons. Ltd. 2014. P. 70–98.
3. Xu Q., Cao Y., Chen B., Zhou J., Xue F. / Materials Science and Engineering A. 2024. Vol. 895. P. 146252.
4. Yu Kun., Li S., Chen Li., Zhao W., Li P. / Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 2012. Vol. 22. № 6. P. 1412–1417.
5. Ежлов В. С., Мильвидская А. Г., Молодцова Е. В., Меженный М. В. / Известия ВУЗов. Материалы электронной техники. 2013. № 4. С. 13–17.
6. Тихинский Г. Ф., Ковтун Г. П., Ажжажа В. М. Получение сверхчистых редких металлов. – М.: Металлургия, 1986.
7. Мельников С. М., Розловский А. А., Шуклин А. М., Байбородова П. П., Колбин Н. А. и др. Сурьма. – М.: Металлургия, 1977.
8. Гришин О. М. Физико-химия рафинирования металлов: учебное пособие. – Днепропетровск: НМетАУ, 2016.
9. Калашник О. Н., Нисельсон Н. А. / Высокочистые вещества. 1987. № 2. С. 74–79.
10. Zhou Z. T., Dong Z. W., Xie H. X., Jiang W. L., et al. / Separation and Purification Technology. 2022. Vol. 300. P. 121935.
11. Wang A. H., He M. C., Ouyang W., Lin C., Liu X. / Science of the Total Environment. 2021. Vol. 789. P. 148073.
12. Пфанн В. Зонная плавка. – М.: Металлургия, 1960.
13. Zhang X., Friedrich S., Liu B., Huang T., Friedrich B. / Journal of Materials Research and Technology. 2020. Vol. 9. № 2. P. 1221–1230.
14. Свойства элементов. Справочник / Под ред. Г. В. Самсонова. – М.: Металлургия, 1976.
15. Zhang X., Friedrich S., Friedrich B. / Journal of Materials Research and Technology. 2020. Vol. 9. № 3. P. 4386–4398.
16. Гришечкин М. Б., Хомяков А. В., Можевитова Е. Н., Аветисов И. Х. Способ получения высокочистого теллура методом дистилляции с пониженным содержанием селена. Патент № RU 2687403 от 13.05.2019.
17. Керножицкий В. К., Макарова А. Н., Сыромятникова А. С. / Цветные металлы. 1976. № 11. С. 20–22.
18. Ковтун Г. П., Щербань А. П., Солопихин Д. А. и др. / Технология и конструирование в электронной аппаратуре. 2017. № 1–2. С. 55–60.
19. Александров Б. Н., Дьяков И. Г. / ФММ. 1962. Т. 14. № 4. С. 569–573.
20. Чурбанов М. Ф., Карпов Ю. А., Зломанов П. В., Фёдоров В. А. – М.: Научный мир, 2018.
21. Wang B., Xie F., Luo X., Zhou J. / Journal of Materials Research and Technology. 2016. Vol. 5. № 4. P. 333–338.
22. Беляев А. И. Физико-химические основы очистки металлов и полупроводниковых материалов. – М.: Металлургия, 1973.

23. Гришечкин М. Б., Можевитина Е. Н., Хомяков А. В., Зыкова М. П., Аветисов Р. И., Аветисов И. Х. / Известия ВУЗов. Материалы электронной техники. 2016. Т. 19. № 4. С. 235–240.

24. Химическая энциклопедия: В 5 т.: Т. 4. Редкол.: Зефирова Н. С. (гл. ред.) и др. – М.: Большая Российская энцикл., 1995.

25. Марончук И. И., Саникович Д. Д., Парфенова О. Р., Парфенов А. А. Способ глубокой очистки металлов Заявка на патент № RU 2025114738 от 29.05.2025.

26. Марончук И. И., Саникович Д. Д., Парфенова О. Р., Парфенов А. А. Устройство для глубокой очистки металлов. Патент № RU 2852018 от 02.12.2025.

27. Давыдова Е. В., Егоров М. А., Марончук И. И., Саникович Д. Д. Способ глубокой очистки металлов. Патент РФ № RU 2776574 от 22.07.2022.

28. Давыдова Е. В., Егоров М. А., Марончук И. И., Саникович Д. Д. Устройство для глубокой очистки металлов. Патент № RU 2777064 от 01.08.2022.

29. Марончук И. И., Абрютин В. Н., Потолоков В. Н., Саникович Д. Д., Черкашина Н. И. / Известия ВУЗов. Материалы электронной техники. 2022. Т. 25. № 3. С. 214–226.

30. ГОСТ 1089-82 Сурьма. Технические условия: межгосударственный стандарт: дата введения 1983-01-01. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2002.

31. Мильвидский М. Г., Освенский В. Б. Структурные дефекты в монокристаллах полупроводников. – М.: Металлургия, 1983.

32. Марончук И. И., Абрютин В. Н., Давыдова Е. В., Егоров М. А., Саникович Д. Д. / Известия ВУЗов. Материалы электронной техники. 2022. Т. 25. № 2. С. 164–174.

PACS: 81.05.-t

Synthesis of high-purity antimony grade 6N5 for use in electronics

I. I. Maronchuk^{1,2*}, D. D. Sanikovich^{1,2}, O. R. Parfenova², A. A. Parfenov², and E. V. Molodtsova³

¹ Optron, JSC, Moscow, 105187 Russia

* E-mail: igimar@mail.ru

² Allotech, LLC, Moscow, 121205 Russia

³ Giredmet, JSC, Moscow, 111524 Russia

Received 11.12.2025; revised 26.01.2026; accepted 27.04.2026

The paper presents a literature review, identifies the necessary antimony purification methods and their comprehensive application, and selects the optimal impurity composition for grade 6N5 antimony suitable for use in electronics, comprising 30 residual impurities in an amount of no more than 0.00005 wt. %. A new method and device for producing grade 6N5 antimony have been developed, based on the use of several refining methods in a single process cycle: melt filtration with its degassing and additional purification through an oxide layer, distillation with the removal of volatile impurities using getter filters and metal samples, the main second and third distillation processes with draining of the material and subsequent crystallization purification by directional crystallization and/or zone melting. A process flow diagram for producing grade 6N5 antimony has been developed and described. Experimental processes of purification of antimony grade Su0 to 6N5 qualification were carried out, an analysis of the elemental composition was carried out, a product with a purity of 99.99995 wt. % was obtained, with a through yield of 38 %.

Keywords: antimony, purification methods, refining, filtration, distillation, crystallization, impurity composition.

REFERENCES

1. Dupont D., Arnout S., Jones P. T., and Binne-mans K., Journal of Sustainable Metallurgy **2** (1), 79–103 (2016).

2. Schwarz-Schampera U. Antimony. Hoboken, New Jersey John Wiley & Sons. Ltd. 70–98 (2014).

3. Xu Q., Cao Y., Chen B., Zhou J., and Xue F., Materials Science and Engineering A. **895**, 146252 (2024).

4. Yu Kun, Li S., Chen Li., Zhao W., and Li P., Transactions of Nonferrous Metals Society of China **22** (6), 1412–1417 (2012).

5. Ezhlov V. S., Milvidskaya A. G., Molodtsova E. V., and Mezheny M. V., *Izvestiya VUZov. Materialy elektronnoi tekhniki*, № 4, 13–17 (2013) [in Russian].
6. Tikhinsky G. F., Kovtun G. P., and Azhazha V. M. *Polucheniye sverkhchistykh redkikh metallov*. Moscow: Metallurgiya, 1986 [in Russian].
7. Melnikov S. M., Rozlovsky A. A., Shuklin A. M., Bayborodova P. P., Kolbin N. A., et al. *Sur'ma*. Moscow: Metallurgiya, 1977 [in Russian].
8. Grishin O. M. *Fiziko-khimiya rafinirovaniya metallov: Uchebnoye posobiye*. Dnepropetrovsk: NMetAU, 2016 [in Russian].
9. Kalashnik O. N. and Nisel'son N. A., *Vysokochistyye veshchestva*, № 2, 74–79 (1987) [in Russian].
10. Zhou Z. T., Dong Z. W., Xie H. X., Jiang W. L., et al., *Separation and Purification Technology* **300**, 121935 (2022).
11. Wang A. H., He M. C., Ouyang W., Lin C., and Liu X., *Science of the Total Environment* **789**, 148073 (2021).
12. Pfann V. *Zonnaya plavka*. Moscow: Metallurizdat, 1960 [in Russian].
13. Zhang X., Friedrich S., Liu B., Huang T., and Friedrich B., *Journal of Materials Research and Technology* **9** (2), 1221–1230 (2020).
14. *Svoystva elementov. Spravochnik / Pod red. G. V. Samsonova*. Moscow: Metallurgiya, 1976 [in Russian].
15. Zhang X., Friedrich S., and Friedrich B., *Journal of Materials Research and Technology* **9** (3), 4386–4398, (2020).
16. Grishechkin M. B., Khomyakov A. V., Mozhevitova Ye. N., and Avetisov I. KH. *Sposob polucheniya vysokochistogo tellura metodom distillyatsii s ponizhenym soderzhaniyem selena*. Patent № RU 2687403, 13.05.2019 [in Russian].
17. Kernozhitskiy V. K., Makarova A. N., and Syromyatnikova A. S., *Tsvetnyye metally*, № 11, 20–22, (1976) [in Russian].
18. Kovtun G. P., Shcherban A. P., and Solopikhin D. A., *Tekhnologiya i konstruirovaniye v elektronnoy apparature*, № 1–2, 55–60 (2017) [in Russian].
19. Aleksandrov B. N. and D'yakov I. G., *FMM* **14** (4), 569–573 (1962) [in Russian].
20. Churbanov M. F., Karpov YU. A., Zlomarov P. V., and Fodorov V. A. Moscow: Nauchnyy mir, 2018 [in Russian].
21. Wang B., Xie F., Luo X., and Zhou J., *Journal of Materials Research and Technology* **5** (4), 333–338 (2016).
22. Belyayev A. I. *Fiziko-khimicheskiye osnovy ochistki metallov i poluprovodnikovyykh materialov*. Moscow: Metallurgiya, 1973 [in Russian].
23. Grishechkin M. B., Mozhevitina Ye. N., Khomyakov A. V., Zykova M. P., Avetisov R. I., and Avetisov I. KH., *Izvestiya VUZov. Materialy elektronnoy tekhniki* **19** (4), 235–240 2016 [in Russian].
24. *Khimicheskaya entsiklopediya: V 5 t.: T. 4. Redkol.: Zefirov N. S. (gl. red.) i dr.* Moscow: Bol'shaya Rossiyskaya entsikl, 1995 [in Russian].
25. Maronchuk I. I., Sanikovich D. D., Parfenova O. R., and Parfenov A. A. *Sposob glubokoy ochistki metallov Zayavka na patent № RU 2025114738, 29.05.2025* [in Russian].
26. Maronchuk I. I., Sanikovich D. D., Parfenova O. R., and Parfenov A. A. *Ustroystvo dlya glubokoy ochistki metallov. Patent № RU 2852018, 02.12.2025* [in Russian].
27. Davydova Ye. V., Yegorov M. A., Maronchuk I. I., and Sanikovich D. D. *Sposob glubokoy ochistki metallov. Patent RF № RU 2776574, 22.07.2022* [in Russian].
28. Davydova Ye. V., Yegorov M. A., Maronchuk I. I., and Sanikovich D. D. *Ustroystvo dlya glubokoy ochistki metallov. Patent № RU 2777064, 01.08.2022* [in Russian].
29. Maronchuk I. I., Abryutin V. N., Potolokov V. N., Sanikovich D. D., and Cherkashina N. I., *Izvestiya VUZov. Materialy elektronnoy tekhniki* **25** (3), 214–226 (2022) [in Russian].
30. GOST 1089-82 *Sur'ma. Tekhnicheskiye usloviya: mezhgosudarstvennyy standart: data vvedeniya 1983-01-01*. Moscow: IPK Izdatel'stvo standartov, 2002 [in Russian].
31. Milvidskiy M. G. and Osvenskiy V. B. *Strukturnyye defekty v monokristallakh poluprovodnikov*. Moscow: Metallurgiya, 1983 [in Russian].
32. Maronchuk I. I., Abryutin V. N., Davydova Ye. V., Yegorov M. A., and Sanikovich D. D., *Izvestiya VUZov. Materialy elektronnoy tekhniki* **25** (2), 164–174, (2022) [in Russian].

Об авторах

Марончук Игорь Игоревич, к.т.н., начальник лаборатории, АО «Оптрон» (105187, Россия, Москва, ул. Щербаковская, д. 53); ООО «Аллойтек» (121205, Россия, Москва, территория инновационного центра «Сколково», Большой б-р, д. 30, стр. 1). E-mail: igimar@mail.ru SPIN-код: 8523-0768, AuthorID: 171298

Саникович Дарья Дмитриевна, инженер 1-й категории, АО «Оптрон» (105187, Россия, Москва, ул. Щербаковская, д. 53); ООО «Аллойтек» (121205, Россия, Москва, территория инновационного центра «Сколково», Большой б-р, д. 30, стр. 1). E-mail: sanikovichd@mail.ru SPIN-код: 8597-0161, AuthorID: 962823

Парфенова Ольга Робертовна, к.т.н., генеральный директор, ООО «Аллойтек» (121205, Россия, Москва, территория инновационного центра «Сколково», Большой б-р, д. 30, стр. 1).

Парфенов Алексей Александрович, заместитель генерального директора по производству, ООО «Аллойтек» (121205, Россия, Москва, территория инновационного центра «Сколково», Большой б-р, д. 30, стр. 1).

Молодцова Елена Владимировна, к.т.н., ведущий научный сотрудник, АО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет» им. Н. П. Сажина» (111524, Россия, Москва, ул. Электродная, д. 2. стр. 1).

УДК 544.225
EDN: GRGFEN

PACS: 68.55.ag

Влияние стехиометрии на структуру, фазовый состав и оптические свойства новых полупроводниковых соединений $Cu_{2-\delta}ASnS_4$ ($A = Mg, Ca, Sr, Ba$) (Обзор)© Е. Н. Кольцов^{1,2}, М. В. Гапанович^{1,2,3*}¹ *Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, Московская обл., г. Черноголовка, 142432 Россия*** E-mail: gmw1@mail.ru*² *Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), Московская обл., г. Долгопрудный, 141701 Россия*³ *Факультет фундаментальной физико-химической инженерии МГУ им. М. В. Ломоносова, Москва, 119991 Россия**Статья поступила в редакцию 12.01.2026; после доработки 21.01.2026; принята к публикации 27.04.2026
Шифр научной специальности: 1.3.11*

В обзоре представлены результаты исследований влияния состава на структуру, ширину запрещенной зоны, а также на времена жизни фотогенерированных носителей тока в новых полупроводниковых соединениях – $Cu_{2-\delta}ASnS_4$ ($A = Mg, Ca, Sr, Ba$), полученных методом твердофазного синтеза в замкнутом объеме. Установлено, что наиболее стабильными являются $Cu_{2-\delta}SrSnS_4$ и $Cu_{2-\delta}BaSnS_4$ с тригональной структурой (P3₁). При этом наибольшие из времен жизни фотогенерированных носителей тока характерны для $Cu_{2-\delta}SrSnS_4$.

Ключевые слова: солнечные элементы, четверные соединения меди, фазовый состав, ширина запрещенной зоны.

DOI: 10.51368/2307-4469-2026-14-2-149-172

1. Введение

В последние годы в мире возрастает интерес к альтернативным источникам электроэнергии, в частности, к солнечным батареям [1–3, 4]. При этом наиболее распространенными являются устройства на основе кристаллического и аморфного кремния. Первые имеют высокий КПД (до 27 % у лабораторных устройств) [5], однако их производство сопряжено с рядом трудностей, поскольку при очистке кремния используется взрывоопасный и токсичный газ хлорсилан, кроме того, имеются повышенные требования к чистоте производства. Вторые более просты в изготовлении, могут изготавливаться на гибкой основе, однако КПД их сравнительно невысок (около 14 %) [5], кроме того, со временем

данные устройства деградируют вследствие эффекта Стеблера-Вронского [5].

Стабильной альтернативой солнечным батареям на основе кремния являются устройства на основе CdTe (КПД – 23,1 %, гарантийный срок эксплуатации – более 20 лет [6]), однако производство и утилизация таких устройств достаточно вредны из-за токсичности кадмия [5].

Другой альтернативой являются фотоэлектрические преобразователи на основе халькопиритов $Cu_{1-\delta}In_{1-x}Ga_xSe_2$ (CIGS), имеющие максимальный КПД 23,6 % [4], однако содержащийся в них индий достаточно редкий и имеет конкурирующую область применения – производство сенсорных экранов для смартфонов и других устройств [7].

Перспективной заменой CIGS являются четверные соединения меди, имеющие общую формулу $\text{Cu}_{2-\delta}\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) со структурой кестерита или станнита. Однако КПД таких устройств сравнительно не высок – рекордное значение для лабораторных образцов чуть более 14 % [8, 9]. Как предполагается авторами ряда работ, одна из причин этого – близость ионных радиусов меди (Cu^+) и цинка (Zn^{2+}), что приводит к образованию большого количества антиструктурных дефектов, что и ухудшению электрофизических свойств материала.

Поэтому перспективной представляется замена цинка в структуре другими двухвалентными ионами, например – катионами элементов II-й группы периодической системы элементов Д. И. Менделеева [10–13], однако работ, посвящённых данным соединениям, мало и они достаточно противоречивы.

Ионные радиусы данных катионов, а также Cu^+ и Zn^{2+} представлены в табл. 1.

Таблица 1

Радиусы различных двухвалентных катионов

Ион	Радиус	Источник
Cu^+	0,91 Å	[10]
Zn^{2+}	0,88 Å	[10]
Mg^{2+}	0,91 Å	[14]
Ca^{2+}	1,04 Å	[14]
Sr^{2+}	1,32 Å	[15]
Ba^{2+}	1,49 Å	[15]

Как видно из таблицы, у всех ионов, кроме Mg^{2+} , радиусы заметно отличаются у такового для Cu^+ . Однако данные по синтезу и свойствам $\text{Cu}_{2-\delta}\text{MgSnS}_4$ авторы также посчитали целесообразным для включения в данный обзор, чтобы максимально полно описать замещение цинка в CZTS элементами II-й группы периодической системы Д. И. Менделеева.

В настоящее время опубликовано не так много работ, посвящённых соединениям $\text{Cu}_{2-\delta}\text{ASnS}_4$ ($A = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$). При этом, в основном, описаны пленки, которые получают методом жидкофазного осаждения [16–28, 29–31, 32–34, 35] или магнетронного напыления [36, 37–41].

Соединения $\text{Cu}_2\text{MgSnS}_4$ (CMTS) в большинстве экспериментальных работ получают

в виде плёнок при помощи золь-гель метода, спрей-пиролиза или химического жидкофазного осаждения (CBD). В качестве прекурсоров используются хлориды металлов и тиомочевина в качестве источника серы. Как правило, реакции происходят в спиртовом (этанол/метанол) [17–20] или в водном растворе [21–24], но имеются также работы, в которых в качестве растворителя используется 2-метоксиэтанол [25] или смесь 2-метоксиэтанола с моноэтаноламином [26]. Раствор прекурсоров наносится на горячую подложку с температурой в диапазоне 150–400 °С с последующим высушиванием при температурах от 180 до 400 °С в течение 10 минут [17, 19–21, 23–25, 27].

В [22] для синтеза плёнок CMTS использовался золь-гель метод с последующей сушкой при температуре 30 °С в течение 40 часов и пятичасовым отжигом при $T = 800$ °С.

В источнике [23] авторы получили плёнки $\text{Cu}_2\text{MgSnS}_4$ с использованием различных концентраций раствора прекурсоров путем нанесения его на нагретую до 400 °С подложку.

В других работах исследователи установили, что дополнительный отжиг после нанесения на горячую подложку позволяет уменьшить количество примесных фаз. Например, в работе [27] сообщается об улучшениях образцов при отжиге плёнок при $T = 300\text{--}375$ °С. Также, в [19] описано улучшение полученных плёнок CMTS при $T = 450$ °С в течение часа.

Кроме того, описан жидкофазный синтез наночастиц CMTS методом горячей инъекции серы в раствор хлоридом металлов в вакуумной при помощи линии Шленка или в инертной атмосфере аргона [28].

Также применяется метод термического вакуумного напыления. В работе [36] перед напылением были синтезированы порошки из элементных навесок, помещённых в кварцевую трубку для герметизации в вакууме под давлением (10^{-5} Торр). Смесь нагревалась в программируемой печи при следующих условиях: от 200 до 600 (20 °С в течение часа), потом 600 в течении 24 часов, далее 600–1000 (26 °С в час), потом 1000 – в течение 48 часов, после – период остывания до 700 (10 °С в час), после чего следовало остывание до комнатной температуры. Полученный кристалл растирался и использовался для синтеза плёнок

термическим методом вакуумного напыления при давлении 10^{-5} Торр. Для различных образцов напыление проводилось при разных углах наклона подложки относительно потока испаряемого вещества.

По структуре и свойствам $\text{Cu}_2\text{CaSnS}_4$ имеются лишь теоретические работы [42, 43].

При этом существует лишь несколько работ, в которых описан синтез пленок $\text{Cu}_{2-x}\text{SrSnS}_4$ (CSTS).

Так, в работе [29] химическим методом в нагретом растворе синтезировали наночастицы CSTS. Процесс является многостадийным с применением автоклава (200°C 24 часа), вакуумной сушки (80°C 3 часа). Из полученных наночастиц получили гранулы путём спекания под давлением 60 МПа (500°C , 1 час), которые далее исследовались.

В других работах пленки CSTS получали методом CBD на стеклянных подложках с применением хлор и ацетат-содержащих соединений металлов и тиомочевину в качестве прекурсоров [30, 31] с последующей сульфурризацией при $400\text{--}600^\circ\text{C}$ в течение 40 минут [30] либо, как в работе [31] – с последующим отжигом при различных температурах ($200\text{--}600^\circ\text{C}$) в течение 30 минут. В данной статье авторы сообщили о наличии SrS_3 , SnS и аморфной модификации меди для ряда образцов ($T = 200, 300, 400^\circ\text{C}$). Для плёнок, синтезированных при $T = 500^\circ\text{C}$ наблюдались фазы Cu_2SnS_3 и SrS , а при $T = 600^\circ\text{C}$ – только $\text{Cu}_2\text{SrSnS}_4$ [31].

Кроме того, пленки $\text{Cu}_2\text{SrSnS}_4$ также синтезируют методом магнетронного напыления [37, 44] из металлических (Cu, Sn, Sr) мишеней, иногда применяя сульфурризацию в инертной атмосфере при 520°C 5 минут, нагревая до 540°C в течение 30 минут со скоростью $5^\circ\text{C}/\text{мин}$ с последующим охлаждением с той же скоростью [44].

Элементный анализ показал, что состав полученных данных авторами пленок оказался далёк от стехиометричной формулы $\text{Cu}_2\text{SrSnS}_4$.

Что касается соединений $\text{Cu}_2\text{BaSnS}_4$ (CBTS), то работ, посвящённых синтезу при помощи магнетронного напыления несколько больше. Как правило, используют элементные мишени (Cu, Sn) в качестве прекурсоров, либо их сульфиды, при этом в качестве прекурсора бария большинстве работ используют BaS [38–41].

В работе [38] для напыления плёнки CBTS также использовались мишени из меди, олова и сульфида бария. Кроме того, авторами были синтезированы порошки, синтезированные в вакуумированных кварцевых ампулах. Порошки сульфидов металлов спрессовывались и отжигались в динамическом вакууме. После смесь гомогенизировалась в инертной среде, вновь прессовалась и запаивалась под вакуумом в кварцевых ампулах. Далее смесь нагревали до 650°C в течение 5–6 часов, после выдерживали 10–15 часов, а потом охлаждали до комнатной температуры.

Во всех описанных выше работах по синтезу пленок $\text{Cu}_2\text{BaSnS}_4$ сульфуризация при температуре около 570°C 5–10 минут [38, 39], 60 минут [39] или 30 минут [41].

Также известны способы получения пленок CBTS методом химического жидкофазного осаждения, в которых в качестве прекурсоров используются хлориды металлов либо соли органических кислот и тиомочевина [37, 30–32]. Подложки с нанесёнными на них растворами прекурсоров подвергали отжигам при различных температурах, иногда (например, в работе [32]) с последующим нагреванием образцов в аргоновой атмосфере, содержащей избыток серы ($T = 550^\circ\text{C}$) с целью поиска оптимальных условий синтеза плёнок для улучшения характеристик фотоэлемента.

По данным описанных выше работ, оптические, структурные и электрофизические свойства $\text{Cu}_{2-x}\text{ASnS}_4$ ($A = \text{Mg, Ca, Sr, Ba}$) у разных авторов отличаются существенным образом. Например, для CMTS ширина запрещенной зоны варьируется в диапазоне от 1,33 до 2,5 эВ (см. табл. 12), структура как кестеритная, так и станнитная (см. табл. 4), а для CBTS и CSTS $E_g = 1,5\text{--}2,626$ и $1,49\text{--}2,06$, соответственно (см. табл. 12).

Такое противоречие может быть обусловлено недостатками применимых авторами методом синтеза пленок данных четверных соединений: структуру и состав и стехиометрию пленок, получаемых жидкофазными и магнетронными методами трудно контролировать. Поэтому для фундаментальных исследований свойств такие образцы не подходят. Кроме того, как известно из [45–50], характеристики солнечных элементов на основе четверных соединений меди существенно могут зависеть от стехиометрии. Однако применительно к

$\text{Cu}_{2-x}\text{ASnS}_4$ ($A = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) таких данных мало.

При этом для синтеза порошков таких материалов с заданной стехиометрией оптимально подходит твердофазный метод синтеза из элементов в кварцевых ампулах, запаянных под вакуумом.

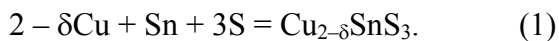
В данной работе описаны результаты исследований состава, структуры, оптических свойств, а также времен жизни фотогенерированных носителей тока в $\text{Cu}_{2-x}\text{ASnS}_4$ ($A = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) в зависимости от их стехиометрии.

2. Методы и подходы

2.1. Синтез

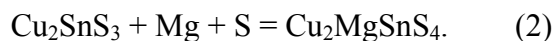
2.1.1. $\text{Cu}_{2-\delta}\text{MgSnS}_4$

В ходе исследования были синтезированы образцы с брутто-формулой $\text{Cu}_{2-\delta}\text{ASnS}_4$ ($A = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Sr}$) ($0 \leq \delta \leq 0,4$) в вакуумированных кварцевых ампулах (2×10^{-3} мм.рт.ст.). На первом этапе были синтезированы прекурсоры тройного соединения по следующей схеме:



Для осуществления схемы (1) были использованы элементные вещества: медь (99,99 %, Alfa Aesar™), олово (99,99 %, Alfa Aesar™), сера (99,99 %, Alfa Aesar™). Элементные навески помещались в вакуумированные кварцевые ампулы, которые отжигались в печи при температуре 850 °C в течение 48 часов. После этого ампулы вскрывались, содержимое перетиралось в агатовой ступе и вновь отжигалось в ампулах при 750 °C в течение 100 часов. Полученные таким образом тройные соединения использовались при синтезе четверных.

Соединения $\text{Cu}_2\text{MgSnS}_4$ получали по схеме (2), используя магний (99,7 % CAS 7439-95-4):



Данная реакция проводилась следующим образом: навеска тройного соединения запаивалась в вакуумированной кварцевой ампуле вместе с элементной навеской магния и серы для отжига. После образец извлекался из ампулы, гомогенизировался в агатовой ступе и заново запаивался в вакуумированную ампулу

малого объема. Отжиги проводились при разных температурах для разных серий образцов:

Серия 1: плавление при $T = 750$ °C в течение 100 часов, далее следовал отжиг при $T = 850$ °C в течении 200 часов;

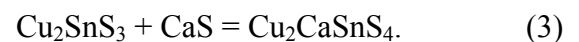
Серия 2: плавление при $T = 1100$ °C в течение 48 часов далее следовал отжиг при $T = 750$ °C в течение 100 часов, после производился отжиг при $T = 820$ °C в течении 200 часов;

Серия 3: двухстадийный отжиг (при $T = 750$ °C в течение 100 часов, при $T = 1000$ °C с шагом нагрева до нужной температуры 1 °C в минуту, при $T = 750$ °C в течение 300 часов);

Серия 4: плавление при $T = 850$ °C в течение 240 часов с последующим отжигом при $T = 650$ °C в течение 300 часов.

2.1.2. $\text{Cu}_{2-\delta}\text{CaSnS}_4$

$\text{Cu}_2\text{CaSnS}_4$ и $\text{Cu}_{1,9}\text{CaSnS}_4$ (CCaTS) получали по схеме (3), в ходе которой был использован сульфид кальция (99,9 %, Alfa Aesar™):



Данная реакция проводилась при температуре 1100 °C в течение 75 часов.

2.1.3. $\text{Cu}_{2-\delta}\text{BaSnS}_4$

Для синтеза $\text{Cu}_{2-\delta}\text{BaSnS}_4$ применялась схема (4) с использованием BaS (99,9 %, Alfa Aesar™):



Навески прекурсоров аналогично предыдущим стадиям запаивались в вакуумированные кварцевые ампулы и отжигались при температуре 1000 °C в течение 48 часов, далее, после гомогенизации и повторной запайки в ампулы, производился отжиг при 750 °C в течение 300 часов.

2.1.4. $\text{Cu}_{2-\delta}\text{SrSnS}_4$

Для синтеза соединений состава $\text{Cu}_{2-\delta}\text{SrSnS}_4$ использовался сульфид стронция SrS (99,9 %, Alfa Aesar™) и тройное соединение в качестве прекурсора. Реакция синтеза осуществлялась по схеме (5):



Прекурсоры запаивались в вакууммированных кварцевых ампулах и отжигались при температуре 1100 °С в течение 10 часов, далее, после гомогенизации и повторного запаивания в кварцевые ампулы производился отжиг при температуре 620 °С в течение 600 часов.

Для удаления возможной примеси сверхстехиометрической серы сульфид стронция предварительно отжигался в динамическом вакууме при температуре около 750 °С.

2.2. Структурные свойства

Фазовый состав определялся методом РФА (PANalytical дифрактометр AERIS, Cu-K α излучение¹) и рамановской спектроскопией (BrukerSenterra micro-Raman system, 532 нм²).

Для уточнения структуры полученных образцов, исходя из данных РФА, были рассчитаны параметры решётки при помощи программы WinXrow^R.

2.3. Оптические свойства

Для определения ширины запрещённой зоны использовались спектры отражения, измеренные при помощи спектрофотометра Shimadzu UV3101 PC в диапазоне длин волн 300–2000 нм при комнатной температуре. Из полученных данных были построены спектры поглощения в координатах Тауца (зависимость $(\alpha hv)^2$ от hv), где α рассчитывается по формуле Кубелки–Мунка (6):

$$Y(hv) = \frac{(1-R)^2}{2R} \sim \alpha, \quad (6)$$

где R – коэффициент отражения, α – коэффициент поглощения.

2.4. Времена жизни фотогенерированных носителей тока

При помощи уникальной научной установки «Установка для измерения времени жизни фотогенерируемого тока носители методом микроволновой фотопроводимости в

диапазоне частот 36 ГГц». Заряды возбуждались азотным лазером ЛГИ-505 ($\lambda = 337$ нм, длительность импульса = 8 нс). Максимальная плотность светового потока составляла 10^{16} фотон/см² на импульс. Временное разрешение регистрирующей схемы порядка 5 нс [51–53]. В том случае, если образцы были однофазными, но при комнатных температурах не наблюдалось спадов СВЧ-фотопроводимости, дополнительно проводились измерения при $T = -130$ °С.

3. Результаты и обсуждения

3.1. Cu_{2- δ} MgSnS₄

Существуют различные теоретические работы, в которых авторы при помощи различных методов – таких, как метод первых принципов (First-principles) и функционала плотности (Density functional theory, DFT), рассчитывали свойства четверных соединений меди.

В работе [54] использовалась теория функционала плотности (DFT) в рамках метода линеаризованной расширенной плоской волны с полным потенциалом и локальными орбиталями (FP-LAPW+lo) в рамках обобщенного градиентного приближения, основанного на функционале Perdew 2008 (GGA-PBEsol). Модель предполагает рассмотрение распределения плотности заряда, потенциала и функции плотности внутри элементарной ячейки. Авторами предполагалось, что основные состояния имеют сферическую симметричную плотность заряда. Для построения модели были выбраны следующие величины радиусов маффин-тин (muffin-tin) орбиталей: 2,1, 1,85, 2,38 и 1,9 боровских радиусов для Cu, Mg, Sn и S, соответственно. Расчёты для разных фаз (станнит, кестерит, примитивно-смешанный CuAu, вюрцит станнит и вюрцит кестерит) показывают наиболее устойчивую станнитную фазу. Расчётными методами определялась структура и оптические свойства Cu₂MgSnS₄. Исходя из энергетических вычислений, авторы установили, что наиболее стабильной является станнитная структура. Были рассчитаны параметры кристаллической решётки для разных типов структур (табл. 2).

¹ Авторы благодарят к.х.н. Корчагина Д. В. и к.ф.-м.н. Шилова Г. В., ФИЦ ПХФ и МХ РАН за запись рентгенограмм.

² Авторы благодарят к.ф.-м.н. Седловец Д. М., ИПТМ РАН, за запись рамановских спектров.

Таблица 2

Параметры решётки для $\text{Cu}_2\text{MgSnS}_4$,
рассчитанные теоретически [54]

Структура	$A = B, \text{Å}$	$C, \text{Å}$
Кестерит	5,436	11,019
Станнит	5,505	10,757

Ниже на рис. 1 приведены структуры кестерита (а) и станнита (б).

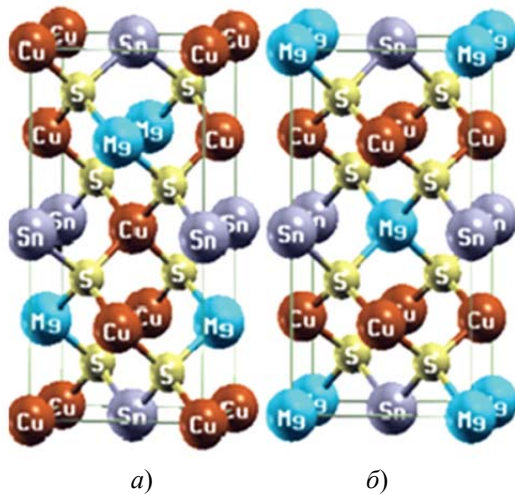


Рис. 1. Структура соединения $\text{Cu}_2\text{MgSnS}_4$ типа кестерит и станнит [54]

Fig. 1. The structure of $\text{Cu}_2\text{MgSnS}_4$ compounds of the kesterite and stannite types [54]

В данных структурах каждый атом аниона окружен двумя атомами Cu, одним атомом Sn (связанный с четырьмя атомами серы) и одним атомом Mg, что даёт им сходную геометрическую структуру тетраэдрических связей. Структура кестерита (а) характеризуется чередованием катионных слоев CuSn, CuMg,

CuSn и CuMg. В станнитной структуре (б) слои MgSn чередуются со слоями Cu_2 . В обеих структурах Sn расположен в одном и том же структурном узле.

В работе [55] авторы использовали аналогичные методы расчёта (полнофункциональный линейаризованный метод расширенных плоских волн, приближение локализованной плотности (Full potential linearized augmented plane-wave method) и обобщенное градиентное приближение, модифицированный потенциал Бекке–Джонсона (Modified Becke–Johnson potential) с новой параметризацией для полупроводников), взяв в качестве радиусов сфер потенциалов (muffin-tin radii) следующие значения: 2,32, 2,19, 2,41 и 1,90 боровских радиусов Cu, Mg, Sn и S, соответственно. Также были рассчитаны параметры решётки различными методами (приближение локализованной плотности (LDA) и обобщенное градиентное приближение (GGA)), приведённые в табл. 3 для станнитной и кестеритной структуры.

Авторы также выделяют станнитную структуру как наиболее устойчивую, однако отмечают, что разница между энергиями кестеритной и станнитной структуры невелика (13 МэВ на элементарную ячейку). Авторы также утверждают, что такое соединение может существовать. Радиусы потенциальных ям кристаллической решётки были установлены равными 2,32; 2,19; 2,41 и 1,90 Боровских радиусов (Å) для атомы Cu, Mg, Sn и S в CMTS.

В табл. 4 приведены данные по возможным структурам данного соединения в ряде экспериментальных имеющихся работ.

Таблица 3

Параметры решётки для соединения $\text{Cu}_2\text{MgSnS}_4$ [55]

Структура	$A = B, \text{Å}$	$C, \text{Å}$
Кестерит	5,441 (LDA) 5,581 (GGA)	10,851 (LDA) 11,087 (GGA)
Станнит	5,427 (LDA) 5,560 (GGA)	10,877 (LDA) 11,132 (GGA)

Таблица 4

Литературные данные о структуре $\text{Cu}_2\text{MgSnS}_4$, полученные экспериментально

Структура	Источник
Тетрагональная ($I-42m$) кестеритная	[18, 19, 21, 23–25, 36]
Гранецентрированная кубическая кестеритная ($F-43m$)	[26]
Тетрагональная Станнитная ($I-4$)	[22]

Как можно видеть, экспериментальные данные также противоречивы. Это может быть связано с тем, что авторы данных работ исследовали пленки, на рентгенограммах которых линий мало, что затрудняет точную идентификацию структуры. Во всех перечисленных работах количество пиков на рентгенограммах не превышало четырёх (чаще три), что недостаточно для точной идентификации структуры данного соединения, так как линии

могут относиться к разным другим соединениям, имеющих сходную структуру (например, Cu_2SnS_3) [18, 19, 21, 23, 25, 36].

Как следует из полученных нами данных (табл. 5, в качестве эталонов взяты имеющиеся в литературе рентгенограммы $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ввиду близости ионных радиусов Zn^{2+} и Mg^{2+}), структура $\text{Cu}_2\text{MgSnS}_4$ не является ни станнитной, ни кестеритной).

Таблица 5

Сопоставление пиков малой интенсивности кестеритного и станнитного соединения ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$) и полученного нами $\text{Cu}_2\text{MgSnS}_4$

PDF Number 01-082-9163 Кестерит $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$		PDF Number 04-003-8816 Станнит $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$		Наши образцы	
2 θ , град	Интенсивность, %	2 θ , град.	Интенсивность, %	2 θ , град.	I, %
16,3	2	16,336	2,1	–	–
18,195	6,8	18,244	6,3	17,877	8,1
23,06	2	23,124	2,5	–	–
28,369	100	28,444	100	28,197	100
29,587	2,7	29,659	2,5	–	–
–	–	–	–	32,421	6,41
32,839	9	32,933	9,2	–	–
32,942	5,1	33,017	5,6	–	–
–	–	–	–	34,437	4,68
36,87	1,3	36,971	1,8	–	–
37,796	2,7	37,904	2,3	–	–
40,596	0,8	40,697	1,2	–	–
44,781	1,4	44,903	0,0013	–	–
44,86	1	44,903	0,0013	–	–
–	–	–	–	46,641	7,23
47,202	0,0372	47,327	0,0389	46,989	17,26
47,202	0,0372	47,327	0,0389	–	–
50,194	0,4	50,339	0,5	49,593	6,35
50,339	0,2	50,458	0,3	–	–
50,921	0,6	51,071	0,5	–	–
53,095	0,3	53,253	0,5	–	–
–	0	–	0	55,19	9,62
55,924	21,7	56,089	22,4	–	–
56,059	11,9	56,2	12,7	56,169	6,86
56,7	0,7	56,852	0,0007	–	–
58,694	2,6	56,852	0,0007	–	–
61,416	0,2	58,86	2,6	–	–
61,928	0,4	61,579	0,1	61,7	4

PDF Number 01-082-9163 Кестерит $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$		PDF Number 04-003-8816 Станнит $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$		Наши образцы	
2 θ , град	Интенсивность, %	2 θ , град.	Интенсивность, %	2 θ , град.	I, %
62,117	0,2	62,117	0,3	–	–
63,915	0,4	62,273	0,2	–	–
67,033	0,0006	64,101	0,5	–	–
67,033	0,0006	67,237	0,0005	–	–
68,852	4	67,237	0,0005	–	–
69,091	2,1	69,069	4,1	69,501	6,79
71,302	0,1	69,265	2,1	–	–
71,419	0,2	71,526	0,2	–	–
71,894	0,3	71,623	0,3	–	–
72,07	0,3	72,123	0,3	–	–
73,688	0,1	72,268	0,3	–	–
73,92	0,1	73,925	0,1	–	–
76,073	3,8	74,116	0,2	75,777	4,76
76,188	6,6	76,413	0,0067	–	–
76,737	0,5	76,413	0,0067	–	–
78,463	0,0012	76,972	0,0004	–	–
78,463	0,0012	76,972	0,0004	–	–
78,634	0,8	78,711	0,0013	–	–
80,748	0,2	78,711	0,0013	–	–
81,486	0,1	78,852	0,9	–	–
81,599	0,1	81,015	0,3	–	–
–	–	81,727	0,1	–	–
–	–	81,82	0,1	–	–
83,103	0,1	83,373	0,1	82,95	3,49

Из таблицы видно, что несмотря на близкое к $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ положение пиков, интенсивность многих из них существенно отличается от эталонов.

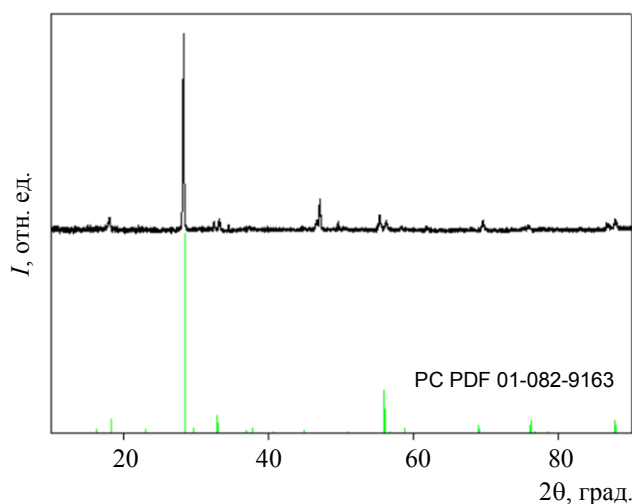
Детальный анализ структуры при помощи алгоритма Лауэ (DICVOL) при помощи комплекса программного обеспечения WinXpow^R, показал, что полученный нами $\text{Cu}_2\text{MgSnS}_4$ орторомбический, пространственная группа

$\text{Pmn}2_1$ (рис. 2в). Это согласуется с рядом теоретических расчётов в работе [54].

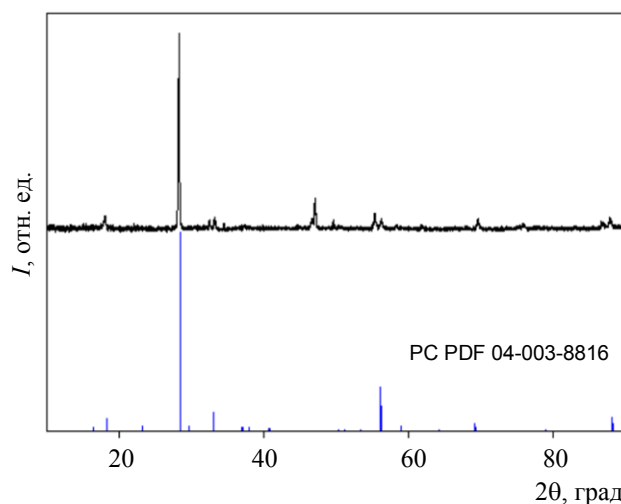
Таким образом, несмотря на близость ионных радиусов Zn^{2+} , Mg^{2+} и Cu^{2+} (см. табл. 1), структура $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ и $\text{Cu}_2\text{MgSnS}_4$ отличается существенным образом.

В ходе данной работы также варьировались и условия синтеза $\text{Cu}_2\text{MgSnS}_4$.

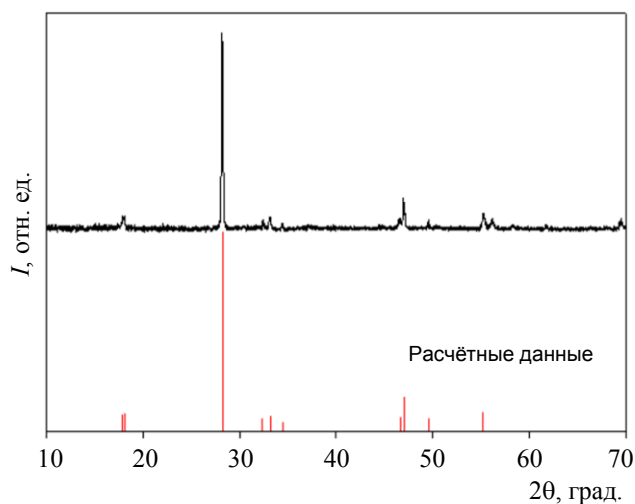
На рис. 3 показаны данные РФА в зависимости от данных условий.



а) Сравнение с эталоном кестеритной структуры
а) Comparison with the X-ray reference pattern of the kesterite structure



б) Сравнение с эталоном различной стannитной структуры
b) Comparison with the X-ray reference pattern of the stannite structure



в) Сравнение с эталоном орторомбической структуры
c) Comparison with the orthorhombic X-ray reference pattern

Рис. 2. Сравнение рентгенограмм синтезированного нами соединения с эталонами различной структуры: кестерит (а), стannит (б), орторомбической (в)
Fig. 2. Comparison of the X-ray diffraction data of the compound synthesized by us with standards of various structures: kesterite (a), stannite (b), orthorhombic (c)

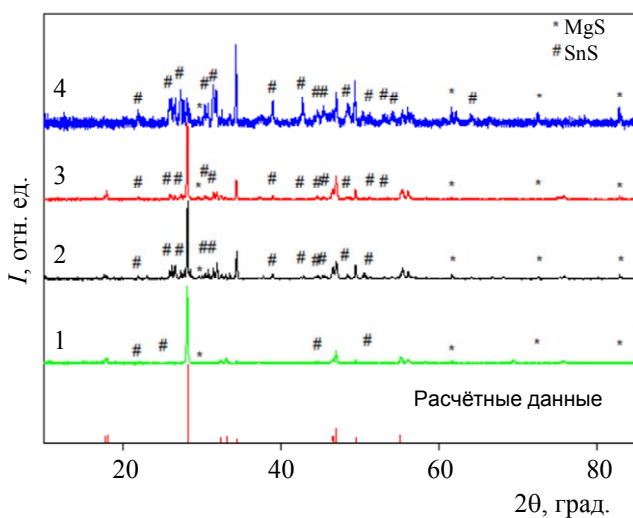


Рис. 3. Данные РФА для разных серий образцов $\text{Cu}_2\text{MgSnS}_4$ (серия 1 (1), серия 2 (2), серия 3 (3), серия 4 (4)). Красным цветом помечена рассчитанная орторомбическая структура)
Fig. 3. X-ray data for different series of $\text{Cu}_2\text{MgSnS}_4$ samples (Series 1 (1), Series 2 (2), Series 3 (3), Series 4 (4)). The calculated orthorhombic structure is marked in red

Как видно из графиков, в качестве примесных фаз можно выделить MgS и SnS. Наименее интенсивные пики примесных фаз наблюдаются для образца, синтезированного при $T = 750\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 100 часов с последующим отжигом при $T = 850\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 200 часов. Наибольшее количество примесных фаз наблюдалось в следующих условиях: отжиг при $T = 850\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 240 часов с последующим стабилизацией при $T = 650\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 300 часов. Из полученных рентгенограмм можно сделать вывод о том, что наиболее оптимальная температура первой стадии синтеза $750\text{ }^\circ\text{C}$ (серия 1, серия 3). При повышении температуры и/или увеличении времени отжига количество примесей возрастало. Таким образом, можно заключить, что соединение

$\text{Cu}_2\text{MgSnS}_4$ является недостаточно стабильным при длительном его нагреве.

Для образцов с минимальным содержанием примесных фаз были рассчитаны параметры кристаллической решетки (табл. 6).

Из таблицы видно, что параметры решетки для разных серий синтеза отличаются заметным образом. Это также может свидетельствовать о термической нестабильности соединения.

Ниже на рис. 4 приведены данные РФА для $\text{Cu}_{2-\delta}\text{MgSnS}_4$ в зависимости от δ .

Из рисунка видно, что уже при небольших значениях δ наблюдается образование заметных количеств примесных фаз.

Для образцов $\text{Cu}_2\text{MgSnS}_4$ и $\text{Cu}_{1,9}\text{MgSnS}_4$ были посчитаны параметры решётки для орторомбической (табл. 7).

Таблица 6

Параметры решётки для образцов $\text{Cu}_2\text{MgSnS}_4$, синтезированных при различных условиях. Структура орторомбическая, $\text{Rmm}2_1$

Условия синтеза	$A, \text{ \AA}$	$B, \text{ \AA}$	$C, \text{ \AA}$	Объём, \AA^3
Серия 1	12,37468 (00430)	8,30352 (00364)	6,10206 (00161)	627,01
Серия 3	12,5 (1212377)	8,5 (3239230)	6,0 (575497)	633,9

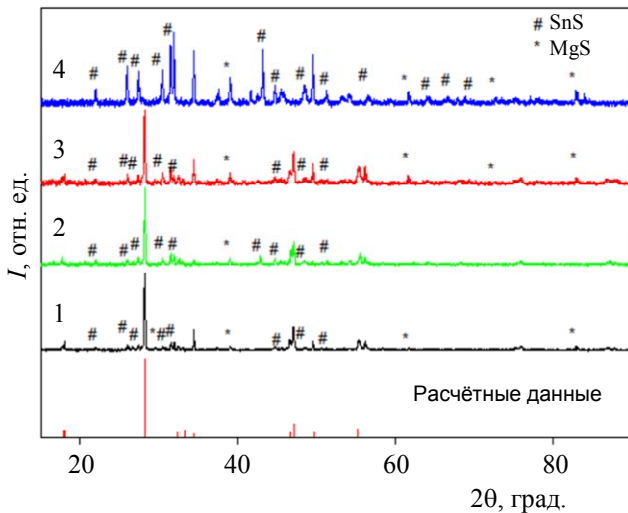


Рис. 4. Данные РФА для $\text{Cu}_2\text{MgSnS}_4$ (1), $\text{Cu}_{1,9}\text{MgSnS}_4$ (2), $\text{Cu}_{1,8}\text{MgSnS}_4$ (3) и $\text{Cu}_{1,7}\text{MgSnS}_4$ (4)

Fig. 4. X-ray data for $\text{Cu}_2\text{MgSnS}_4$ (1), $\text{Cu}_{1,9}\text{MgSnS}_4$ (2), $\text{Cu}_{1,8}\text{MgSnS}_4$ (3) and $\text{Cu}_{1,7}\text{MgSnS}_4$ (4)

Таблица 7

Параметры кристаллической решётки для $\text{Cu}_2\text{MgSnS}_4$ и $\text{Cu}_{1,9}\text{MgSnS}_4$

δ	$A, \text{ \AA}$	$B, \text{ \AA}$	$C, \text{ \AA}$	Объём, \AA^3
0	12,5 (1212377)	8,30352 (00364)	6,0 (575497)	633,9
0,1	12,51 (889441)	8,5 (1463118)	6,0 (1158380)	632,0

Стоит отметить, что полученные нами значения параметров кристаллической решетки для $\text{Cu}_2\text{MgSnS}_4$ отличаются от таковых, полученных авторами теоретической работы [54]. В указанной работе $A = 7,749 \text{ \AA}$, $B = 6,633 \text{ \AA}$, $C = 6,339 \text{ \AA}$.

На рис. 5 приведён рамановский спектр для образца серии 1.

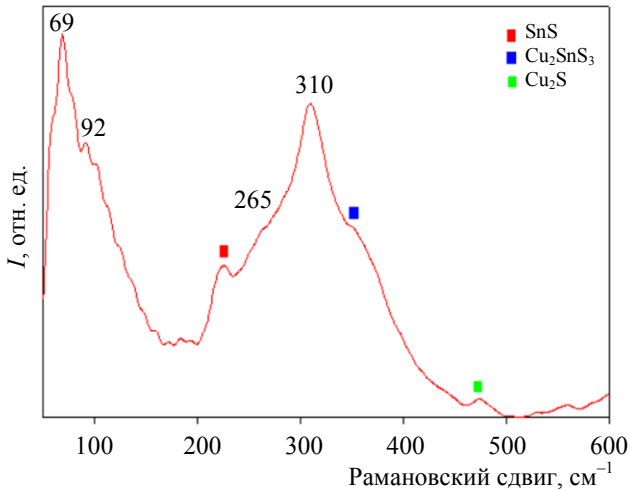


Рис. 5. Рамановский спектр для $\text{Cu}_2\text{MgSnS}_4$, серии 1
Fig. 5. Raman spectra for $\text{Cu}_2\text{MgSnS}_4$, Series 1

Наиболее яркие пики на спектре (69 cm^{-1} , 92 cm^{-1} , 310 cm^{-1} , 265 cm^{-1}) можно отнести к четверному соединению $\text{Cu}_2\text{MgSnS}_4$. Однако некоторые слабые относятся к примесным фазам SnS (226 cm^{-1}) [56], Cu_2SnS_3 (350 cm^{-1}) [57], Cu_2S (474 cm^{-1}) [58].

Наличие примесных фаз также свидетельствует о некоторой термической нестабильности данного соединения.

Стоит отметить, что полученный нами рамановский спектр отличается от таковых в работах [17–28, 36]. В указанных источниках авторы относят к СМТС пики с максимумом около 331 cm^{-1} [19–21, 23, 25, 28], 330 cm^{-1} [23], 286 cm^{-1} [17] или 271 и 331 cm^{-1} [36]. Однако в данных работах, как уже нами отмечалось выше, достоверно не подтверждено образование именно СМТС ввиду того, что на рентгенограммах образцов наблюдалось всего лишь 3–4 линии. Поэтому рамановские пики могут относиться и к другим соединениям, например – к MgS (433 и 425 cm^{-1} , 335 и 327 cm^{-1}) [35]. Как правило, данные работы ссылаются на статью [28], в которой был произведён синтез наночастиц СМТС. Однако рентгенограммы в данной работе также неинформативны. Рамановские спектры же в работе [59] с мак-

симумами около 338 и 351 cm^{-1} полностью совпадают с таковыми для Cu_2SnS_3 .

На рис. 6 приведены спектры поглощения для серии 1 в координатах Таунца для прямозонных полупроводников, рассчитанные из спектров отражения с использованием формулы Кубелки–Мунка.

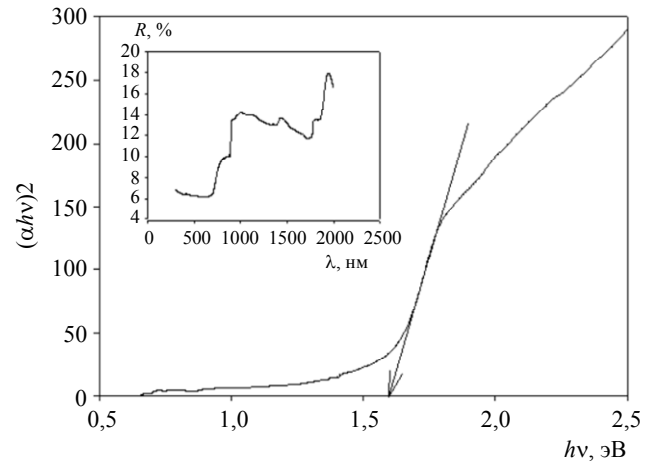


Рис. 6. Спектры отражения и пересчитанные по ним в координатах Таунца спектры поглощения для соединения $\text{Cu}_2\text{MgSnS}_4$

Fig. 6. Reflection spectra and absorption spectra recalculated from them in Tauc coordinates for the $\text{Cu}_2\text{MgSnS}_4$ compound

Полученное значение ширины запрещённой зоны оказалось $E_g = 1,6 \text{ эВ}$. В табл. 12 приведено сравнение полученного E_g с литературными данными. Как видно из таблицы, данное значение попадает в диапазоны большинства источников, однако в литературных данных указаны очень широкие диапазоны, которые нуждаются в уточнении.

Исследование кинетики гибели фотогенерированных носителей тока и времен жизни носителей тока исследуемых образцов методом времязрешенной микроволновой фотопроводимости в широком диапазоне температур ($+30 \text{ }^\circ\text{C}$ – $-130 \text{ }^\circ\text{C}$) показало, что фотоотклик не наблюдался. Это может говорить о том, что либо времена жизни фотогенерированных носителей тока в исследованных образцах ниже разрешающего времени установки (5 нс), либо амплитуда фотоотклика меньше чувствительности прибора.

3.2. $\text{Cu}_{2-\delta}\text{CaSnS}_4$

Работ, связанных с синтезом данного соединения немного, и все они теоретические. В них, используя теорию функционала плот-

ности (DFT), моделируют различные структуры данного соединения.

В работе [42] авторы исследовали структуру соединения, используя формализм плоских расширенных волн (DFT), при помощи программного пакета VASP определяли основную фазу при помощи релаксации кристаллической решётки с учётом кулоновского взаимодействия, взяв за основу тетрагональную структуру. Была выбрана пространственная группа C_3^2 . Станнитная фаза оказалась стабильнее кестеритной. Разность межфазной энергии для Cu_2CaSnS_4 составила 479 МэВ, тогда как для Cu_2ZnSnS_4 она составила 50 МэВ. Для $CCaTS$ тригональная структура по сведениям данных авторов имеет меньшую энергию образования, однако даже она нестабильна и разлагается на составные части.

В работе [43] рассматривались различные типы кристаллической решётки, стабильность которых оценивали методом выпуклой оболочки (convex-hull approach), используя базис-

ный набор плоских волн (plane-wave basis set). Расчёты происходили в среде моделирования ASE в программе GPAW, также используя функционал PBEsol. В ходе вычислений исходили из равенства нулю взвешенных сумм степеней окисления. Наиболее стабильными оказались фазы с пространственными группами $Rmn2_1$ (орторомбическая), $I42m$ (тетрагональная), $I4$ (тетрагональная), $P1n1$ (моноклинная) по сравнению с другими (Ama_2 (орторомбическая) и $P3_1$ (тригональная)).

Ниже (рис. 7) приведены рентгенограммы для полученных нами образцов.

Как видно из приведённых рисунков, на рентгенограммах присутствуют лишь линии, относящиеся к тройному соединению меди Cu_2SnS_3 (PC PDF2 C27-198) и сульфиду кальция (PC PDF2 C8-464). Линий нового соединения не наблюдается. Таким образом, можно заключить, что химическое соединение Cu_2CaSnS_4 не существует или является нестабильным. Это соответствует данным теоретической работы [42].

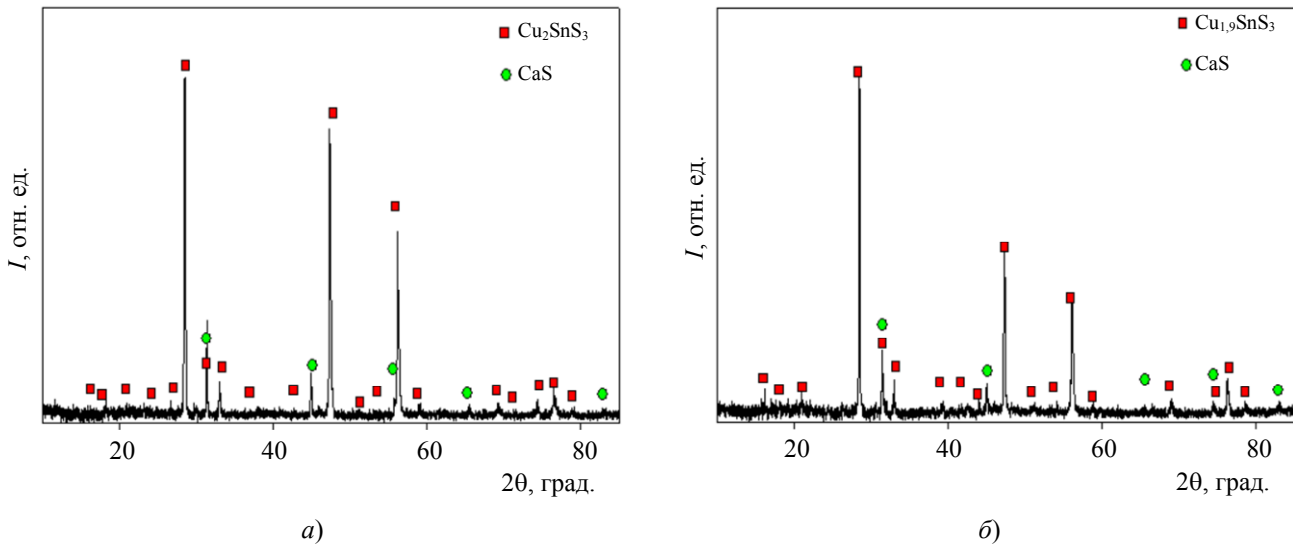


Рис. 7. Данные РФА для синтеза Cu_2CaSnS_4 (а) и $Cu_{1,9}CaSnS_4$ (б)
 Fig. 7. X-ray data for Cu_2CaSnS_4 (a) and $Cu_{1,9}CaSnS_4$ (b) compounds

3.3. $Cu_{2-\delta}SrSnS_4$

Существует ряд теоретических работ, в которых рассчитывают структуру и параметры решётки для соединения Cu_2SrSnS_4 . В работе [60], взяв за основу тригональную структуру (рис. 8), пространственная группа $P3_1$ автор при помощи метода DFT смоделировал кристаллическую структуру и рассчитал оп-

тические свойства поглощающего слоя солнечного элемента на основе Cu_2SrSnS_4 .

Теоретически рассчитанные параметры элементарной ячейки были $a = 6,300 \text{ \AA}$ и $c = 15,495 \text{ \AA}$ (взяв за исходные $a = 6,25 \text{ \AA}$, $c = 15,57 \text{ \AA}$). Авторы утверждают, что рассчитанные значения хорошо согласуются с экспериментальными данными работы [61].

В работе [62] авторы, взяв в качестве пространственной группы соединения $\text{Cu}_2\text{SrSnS}_4$ тригональную $R\bar{3}_1$ структуру, используя метод PVEsol, рассчитали параметры решётки, получили значения $6,245 \text{ \AA}$ ($a = b$), $15,357 \text{ \AA}$ (c). Также в теоретических работах производится симуляция солнечных элементов [63, 64], КПД которых имел значение в диапазоне от 17,71 до 35,6 в зависимости от буферного слоя.

На рис. 9 приведены рентгенограммы синтезированных нами порошков по сравнению с эталоном, (PC PDF4 404 – 009 0385). Более подробно полученные нами результаты представлены в работе [65].

Из рисунка видно, что все образцы получились однофазными, линий примесей не наблюдалось. Структура образцов была тригональной, пространственная группа $R\bar{3}_1$.

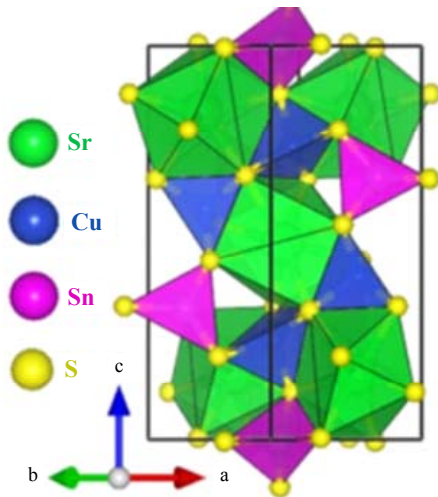


Рис. 8. Тригональная кристаллическая структура $\text{Cu}_2\text{SrSnS}_4$, созданная с помощью программы VESTA-ver.3.5.7. [60]

Fig. 8. The trigonal crystal structure of $\text{Cu}_2\text{SrSnS}_4$, created by the VESTA-ver program.3.5.7. [60]

По данным РФА были рассчитаны параметры решётки для $\text{Cu}_{2-\delta}\text{SrSnS}_4$ в зависимости от δ (рис. 10).

Из рисунка видно, что параметры кристаллической решётки в зависимости от δ меняются нелинейно, что может свидетельствовать о наличии малых примесных фаз, а также вакансий либо других дефектов. Значения, приведённые в табл. 8, согласуются с литературными теоретическими [60, 62] и экспериментальной работой [61], в которой были рассчитаны параметры решётки для соединения $\text{Cu}_2\text{SrSnS}_4$, синтезированного из бинарных сульфидов, нагретых до $T = 620\text{--}700 \text{ }^\circ\text{C}$ в токе сероводорода.

Точные значения указанных параметров приведены в табл. 8.

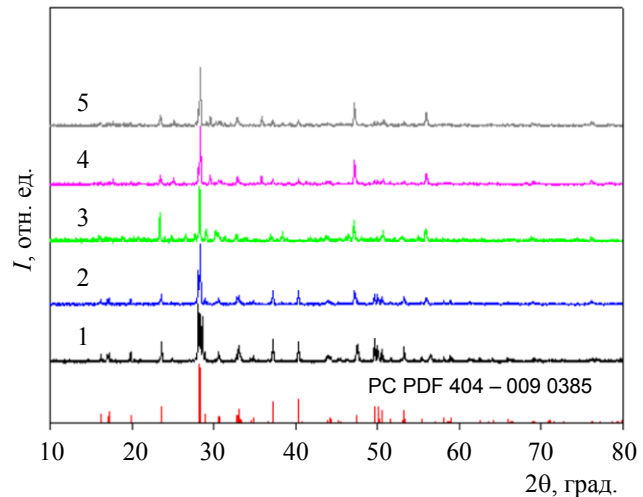


Рис. 9. Данные РФА для соединений $\text{Cu}_2\text{SrSnS}_4$ (1), $\text{Cu}_{1,9}\text{SrSnS}_4$ (2), $\text{Cu}_{1,8}\text{SrSnS}_4$ (3), $\text{Cu}_{1,7}\text{SrSnS}_4$ (4), $\text{Cu}_{1,6}\text{SrSnS}_4$ (5) [65]

Fig. 9. X-ray data for $\text{Cu}_2\text{SrSnS}_4$ (1). $\text{Cu}_{1,9}\text{SrSnS}_4$ (2). $\text{Cu}_{1,8}\text{SrSnS}_4$ (3). $\text{Cu}_{1,7}\text{SrSnS}_4$ (4). $\text{Cu}_{1,6}\text{SrSnS}_4$ (5) compounds [65]

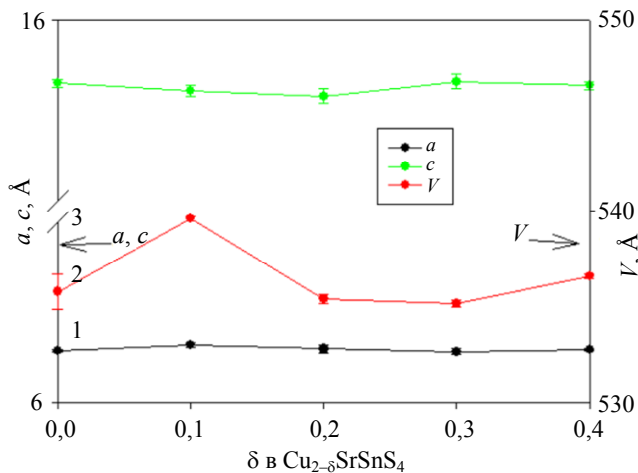


Рис. 10. Параметры кристаллической решётки соединений $\text{Cu}_{2-\delta}\text{SrSnS}_4$ ($0 \leq \delta \leq 0,4$) [65]

Fig. 10. Crystal lattice parameters of $\text{Cu}_{2-\delta}\text{SrSnS}_4$ ($0 \leq \delta \leq 0.4$) compounds [65]

Таблица 8

Параметры решётки для соединений $\text{Cu}_{2-\delta}\text{SrSnS}_4$ ($0 \leq \delta \leq 0,4$)

δ	a , Å	c , Å	Объём, Å ³
0,0	6,287(8)	15,651(21)	535,8(9)
0,1	6,317(12)	15,61(3)	539,6(14)
0,2	6,298(22)	15,58(4)	535,4(26)
0,3	6,283(16)	15,66(4)	535,2(19)
0,4	6,295(9)	15,637(21)	536,6(11)

На рис. 11 ниже приведены рамановские спектры для $\text{Cu}_{2-\delta}\text{SrSnS}_4$ в зависимости от δ .

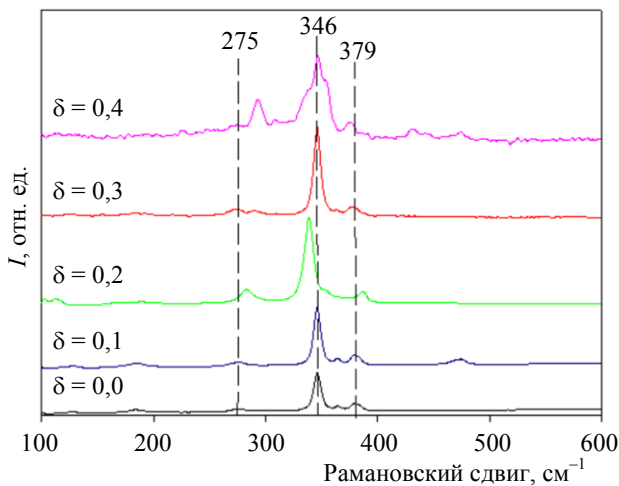


Рис. 11. Рамановский спектр соединений $\text{Cu}_{2-\delta}\text{SrSnS}_4$ ($0 \leq \delta \leq 0,4$) [65]

Fig. 11. Raman spectra for $\text{Cu}_{2-\delta}\text{SrSnS}_4$ ($0 \leq \delta \leq 0.4$) compounds [65]

Из рисунка видно, что для $\delta > 0,1$ появляются линии примесных фаз. Таким образом данное значение δ , как и в случае $\text{Cu}_{2-\delta}\text{MgSnS}_4$ близко к предельно допустимому значению отклонения от стехиометрии.

По данным работ [29, 30] примесными фазами для больших значений δ являются Cu_xS ($471\text{--}475\text{ см}^{-1}$), Sr_2SnS_4 ($409\text{--}410\text{ см}^{-1}$), Cu_2SnS_3 ($290; 318; 348\text{ см}^{-1}$), Cu_{2-x}S ($275; 315; 475\text{ см}^{-1}$).

В работе [37] теоретически посчитанные главные пики соединения $\text{Cu}_2\text{SrSnS}_4$ находящиеся в диапазоне $270\text{--}280\text{ см}^{-1}$ и $340\text{--}365\text{ см}^{-1}$. Также в экспериментальных работах встречаются пики 345 см^{-1} , 272 см^{-1} , 376 см^{-1} и 341 см^{-1} [29, 30].

На рис. 12 ниже приведены спектры поглощения для $\text{Cu}_2\text{SrSnS}_4$ и $\text{Cu}_{1,9}\text{SrSnS}_4$ в координатах Тауца для прямозонных полупровод-

ников, рассчитанные из спектров отражения с использованием формулы Кубелки-Мунка.

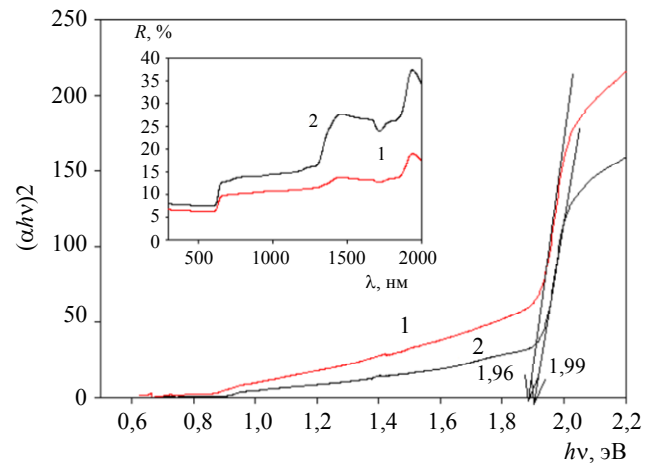


Рис. 12. Спектры отражения (вставка) и пересчитанные по ним в координатах Таунца спектры поглощения для соединений $\text{Cu}_2\text{SrSnS}_4$ (1), $\text{Cu}_{1,9}\text{SrSnS}_4$ (2) [65]

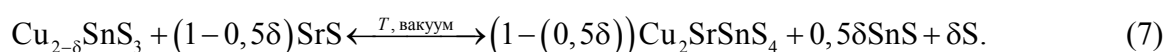
Fig. 12. Reflection spectra (insert) and absorption spectra recalculated from them in Taut coordinates for $\text{Cu}_2\text{SrSnS}_4$ (1), $\text{Cu}_{1,9}\text{SrSnS}_4$ (2) compounds [65]

Значения ширины запрещённой зоны для $\text{Cu}_2\text{SrSnS}_4$ (1,96) и $\text{Cu}_{1,9}\text{SrSnS}_4$ (1,99) оказались равными $E_g = 1,96$ и $1,99$ эВ, соответственно, что близко к значениям, приведённым в ряде работ, однако сильно отличается от [29, 31].

В табл. 12 приведено сравнение с литературными данными.

В работе [65] нами были определены характерные времена спада фотопроводимости для CSTS. Для соединения $\text{Cu}_2\text{SrSnS}_4$ время спада микроволновой фотопроводимости состояло из 2х компонент (11 и 50 нс) (рис. 13а), а для $\text{Cu}_{1,9}\text{SrSnS}_4$ кривые спада состояли из одной компоненты (8 нс).

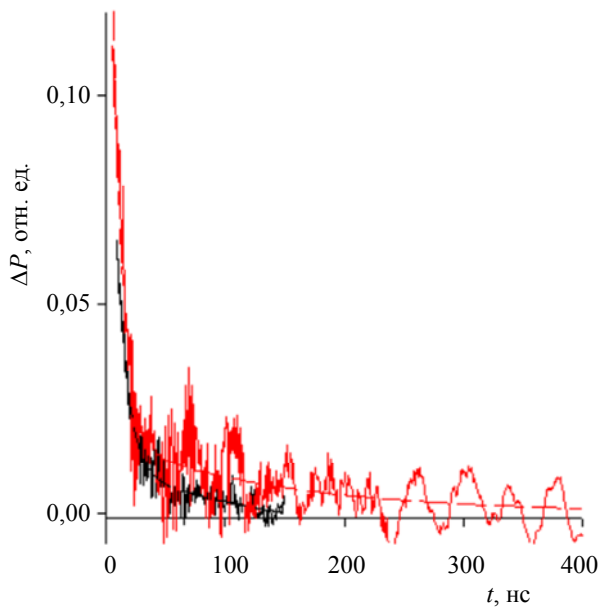
Предполагается, что нестабильность образцов с $\delta \geq 0,1$ связана с возможным протеканием следующей реакции:



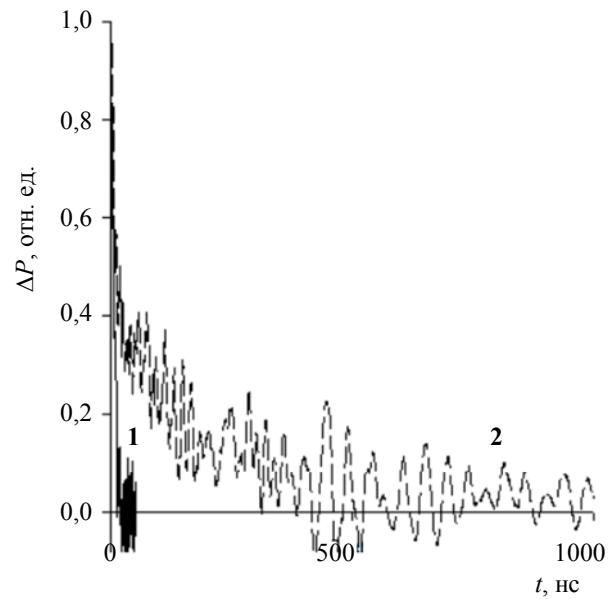
Сместить равновесие в сторону образования нужного продукта и тем самым стабилизировать соединение можно при помощи дополнительного отжига в парах SnS_2 – например при $T = 750^\circ\text{C}$ в течение 100 часов, что отражено в нашей работе [65], в которой были увеличены времена жизни фотогенерированных носителей тока для соединений $\text{Cu}_{2-\delta}\text{SrSnS}_4$ ($0 \leq \delta \leq 0,4$). В этой же статье показано, что время спада увеличивается при двукратном отжиге в парах SnS_2 (рис. 13б).

Стоит отметить, что увеличение времени

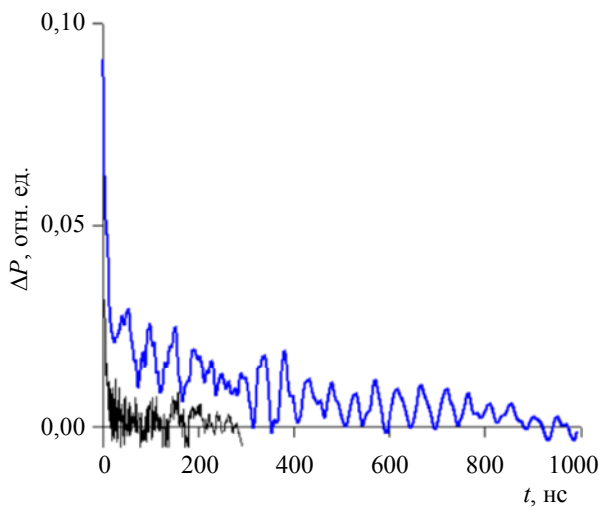
жизни фотогенерированных носителей тока возможно и без отжига в присутствии SnS_2 путем увеличения длительности стабилизирующего отжига, как было показано нами в работе [66] (рис. 13). Это можно объяснить тем, что скорость гетерогенной реакции (7) должно зависеть от парциального давления газообразных компонентов, каковыми являются SnS и S при использованных нами температурах синтеза. Поэтому отжиг в присутствии SnS_2 не только смещает равновесие (7) влево, но и ускорят его наступление.



а) $\text{Cu}_2\text{SrSnS}_4$ до (чёрный) и после (красный) отжига [65]
 а) $\text{Cu}_2\text{SrSnS}_4$ before (black) and after (red) annealing [65]



б) $\text{Cu}_{1,9}\text{SrSnS}_4$ при однократном (1) и двукратном (2) отжиге в парах SnS_2 [65]
 б) $\text{Cu}_{1,9}\text{SrSnS}_4$ during single (1) and double (2) annealing in SnS_2 [65]



в) $\text{Cu}_2\text{SrSnS}_4$ (чёрный) и $\text{Cu}_{1,9}\text{SrSnS}_4$ (синий) после длительного отжига [66]
 в) $\text{Cu}_2\text{SrSnS}_4$ (black) and $\text{Cu}_{1,9}\text{SrSnS}_4$ (blue) after prolonged annealing [66]

Рис. 13. Кривые спадов микроволновой фотопроводимости для соединений $\text{Cu}_2\text{SrSnS}_4$ до (чёрный) и после (красный) отжига в течение 100 часов (а), для соединения $\text{Cu}_{1,9}\text{SrSnS}_4$ при однократном (1) и двукратном (2) отжиге в парах SnS_2 (б), [65] $\text{Cu}_2\text{SrSnS}_4$ (чёрный) и $\text{Cu}_{1,9}\text{SrSnS}_4$ (синий) после отжига в течение 1944 часов (в) [66]

Fig. 13. Microwave photoconductivity decay curves for $\text{Cu}_2\text{SrSnS}_4$ compounds before (black) and after (red) annealing during 100 hours (a), for $\text{Cu}_{1,9}\text{SrSnS}_4$ compounds during single (1) and double (2) annealing in SnS_2 vapor (b), [65] $\text{Cu}_2\text{SrSnS}_4$ (black) and $\text{Cu}_{1,9}\text{SrSnS}_4$ (blue) after annealing during 1944 hours (c) [66]

Стоит отметить, что полученные нами наибольшие времена жизни фотогенерированных носителей тока существенно выше, чем описано в [31] для плёнок $\text{Cu}_2\text{SrSnS}_4$, (2,06 нс).

Таким образом, нами было показано, что данное соединение представляется перспективным для фотовольтаики. При этом ключевую роль здесь будет играть усовершенствование методик синтеза пленок.

3.4. $\text{Cu}_{2-\delta}\text{BaSnS}_4$

В работе [67] для расчёта из первых принципов были использованы метод обобщенной градиентной аппроксимации (GGA), метод ультрамягкого псевдопотенциала Вандербиля (Vanderbilt ultrasoft pseudopotential), метод Монкхорста-Пака (Monkhorst-Pack method). В качестве пространственной группы взяли $P3_1$ (тригональная структура). У данных авторов параметры решётки для соединения $\text{Cu}_2\text{BaSnS}_4$ оказались $a = 6,4474$, $c = 15,8779$, $V = 571,601$, что отличается от других работ [16, 37, 68] на 1 %. Также была предоставлена модель кристаллической решётки (рис. 14) со следующими координатами атомов: Cu (0; 0; 0), Ba (0; 0; 0,5), Sn (0,2577; 0,25; 0,125).

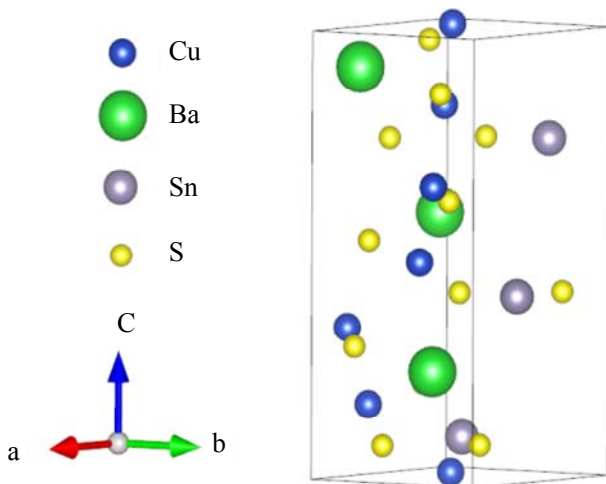


Рис. 14. Структура соединения $\text{Cu}_2\text{BaSnS}_4$ [67]

Fig. 14. The structure of the $\text{Cu}_2\text{BaSnS}_4$ compound [67]

Однако большинство теоретических работ посвящено расчётам КПД и свойств солнечных элементов [69, 70, 71].

Свойства синтезированных нами порошков $\text{Cu}_{2-\delta}\text{BaSnS}_4$ ($0 \leq \delta \leq 0,4$) более подробно описаны в работе [72].

На рис. 15 показаны данные РФА по сравнению с эталоном ($\text{Cu}_2\text{BaSnS}_4$ PC PDF4 C00-030-0123).

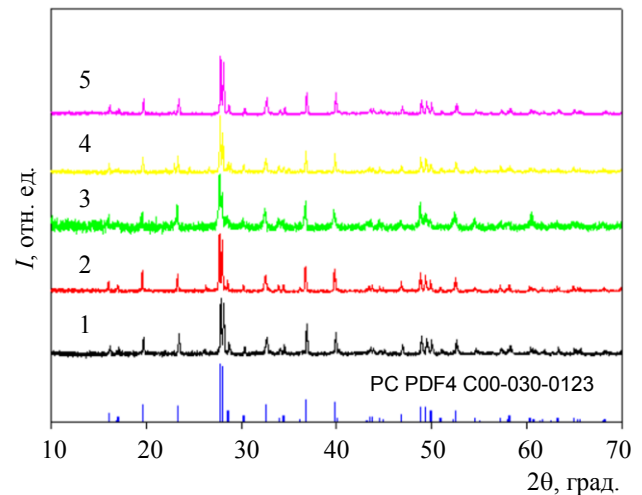


Рис. 15. Данные РФА для соединений $\text{Cu}_2\text{BaSnS}_4$ (1), $\text{Cu}_{1,9}\text{BaSnS}_4$ (2), $\text{Cu}_{1,8}\text{BaSnS}_4$ (3), $\text{Cu}_{1,7}\text{BaSnS}_4$ (4), $\text{Cu}_{1,6}\text{BaSnS}_4$ (5) [72]

Fig. 15. X-ray data for $\text{Cu}_2\text{BaSnS}_4$ (1), $\text{Cu}_{1,9}\text{BaSnS}_4$ (2), $\text{Cu}_{1,8}\text{BaSnS}_4$ (3), $\text{Cu}_{1,7}\text{BaSnS}_4$ (4), $\text{Cu}_{1,6}\text{BaSnS}_4$ (5) compounds [72]

Из рисунка видно, что все образцы однофазные, структура тригональная, пространственная группа $P3_1$.

По данным РФА были рассчитаны параметры решётки, данные которых приведены на рис. 16.

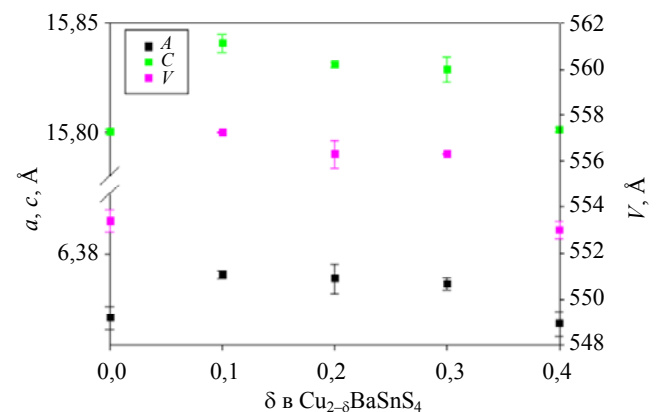


Рис. 16. Параметры кристаллической решётки соединений $\text{Cu}_2\text{BaSnS}_4$ (1), $\text{Cu}_{1,9}\text{BaSnS}_4$ (2), $\text{Cu}_{1,8}\text{BaSnS}_4$ (3), $\text{Cu}_{1,7}\text{BaSnS}_4$ (4), $\text{Cu}_{1,6}\text{BaSnS}_4$ (5) [72]

Fig. 16. Crystal lattice parameters for $\text{Cu}_2\text{BaSnS}_4$ (1), $\text{Cu}_{1,9}\text{BaSnS}_4$ (2), $\text{Cu}_{1,8}\text{BaSnS}_4$ (3), $\text{Cu}_{1,7}\text{BaSnS}_4$ (4), $\text{Cu}_{1,6}\text{BaSnS}_4$ (5) compounds [72]

Как видно из графика, размеры кристаллической ячейки и её объём меняется нелинейно, что может свидетельствовать о наличии

вакансий либо других дефектов. Для наглядности, данные параметры приведены в табл. 9. Данные схожи с литературными.

Таблица 9

Параметры решётки для соединений $\text{Cu}_{2-\delta}\text{BaSnS}_4$ ($0 \leq \delta \leq 0,4$)

δ	$A, \text{Å}$	$C, \text{Å}$	Объём, Å^3
0,0	6,3590 (4)	15,8000 (11)	553,40 (50)
0,1	6,3733 (15)	15,8410 (4)	557,24 (17)
0,2	6,3720 (5)	15,8310 (14)	556,30 (60)
0,3	6,3702 (21)	15,8290 (6)	556,29 (23)
0,4	6,3570 (4)	15,8010 (11)	553,00 (40)

Кроме того, в ряде работ были посчитаны параметры кристаллической решётки (табл. 10) тригональной структуры пространственной группы $P3_1$, имеющие схожие значения с полученными нами.

Таблица 10

Параметры кристаллической решётки $\text{Cu}_2\text{BaSnS}_4$, взятые из литературы

$a = b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	Источник
6,3662(1)	15,8287(2)	[38]
6,343(1)	15,830(2)	[73]
6,367	15,833	[40]
6,35	15,81	[29]

В работах [32, 40] найденные параметры решётки получились близкими к нашим, однако в данных работах, при помощи энергодисперсной рентгеновской спектроскопии, были установлены элементарные соотношения, отличные от стехиометрических.

На рис. 17 приведены рамановские спектры синтезированных нами образцов.

По данным графикам видно, что основные пики имеют значение около 340 см^{-1} , а также наблюдается пик величиной 370 см^{-1} . Как бы-

ло подробно показано в нашей работе [72], образцы получились однофазными для всех δ .

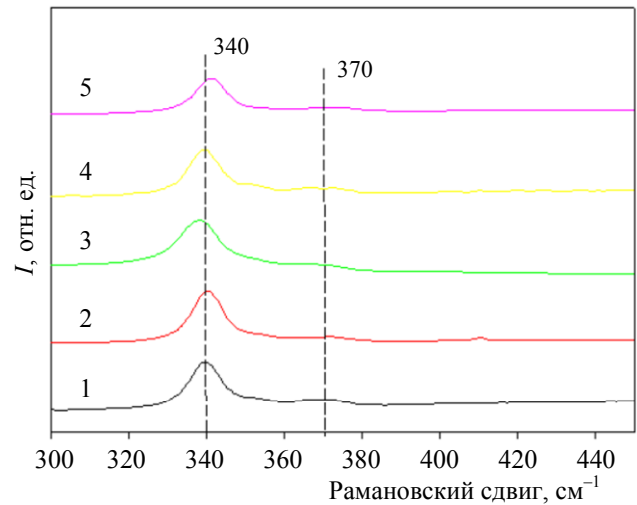
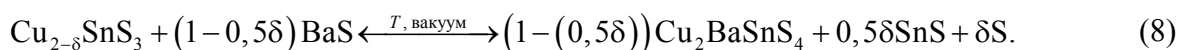


Рис. 17. Рамановский спектр соединений $\text{Cu}_2\text{BaSnS}_4$ (1), $\text{Cu}_{1,9}\text{BaSnS}_4$ (2), $\text{Cu}_{1,8}\text{BaSnS}_4$ (3), $\text{Cu}_{1,7}\text{BaSnS}_4$ (4), $\text{Cu}_{1,6}\text{BaSnS}_4$ (5) [72]

Fig. 17. Raman spectra for $\text{Cu}_2\text{BaSnS}_4$ (1), $\text{Cu}_{1,9}\text{BaSnS}_4$ (2), $\text{Cu}_{1,8}\text{BaSnS}_4$ (3), $\text{Cu}_{1,7}\text{BaSnS}_4$ (4), $\text{Cu}_{1,6}\text{BaSnS}_4$ (5) compounds [72]

В работе [37] теоретически посчитанный пик оказался равен 343 см^{-1} . В экспериментальных работах, таких как [39, 40, 74] главный доминирующий пик имеет значение $341\text{--}345 \text{ см}^{-1}$. Также в некоторых экспериментальных измерениях встречается пик в диапазоне $367\text{--}370 \text{ см}^{-1}$ [37, 39]. Также в работах встречаются различные побочные пики, свидетельствующие о неточностях методов приготовления.

Для уточнения изменений фазового состава в зависимости от стехиометрии в нашей работе [72] был проведён XPS анализ. Было установлено, что для всех стехиометрий ион меди находится в степени окисления +1, однако для $\delta = 0,4$ степень окисления олова меняется с +4 на +2. Возможно, с повышением δ происходит реакция дипропорционирования, аналогичная случаю с CSTS:



Таким образом, SnS может оседать на стенках ампулы либо на поверхности порошка.

Также были сняты спектры отражения и пересчитанные по ним в координатах Тауца

спектры поглощения для синтезированных нами соединений. По данным кривым, приведённым на рис. 18 были посчитаны значения ширины запрещённой зоны, указанные в табл. 11.

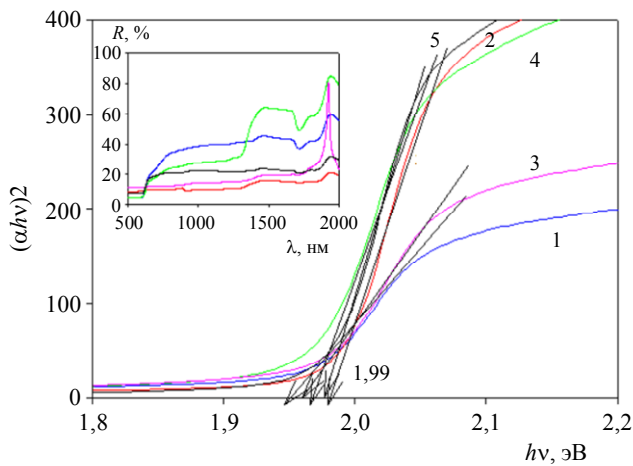


Рис. 18. Спектры отражения и пересчитанные по ним в координатах Таунца спектры поглощения для соединений $\text{Cu}_2\text{BaSnS}_4$ (1), $\text{Cu}_{1,9}\text{BaSnS}_4$ (2), $\text{Cu}_{1,8}\text{BaSnS}_4$ (3), $\text{Cu}_{1,7}\text{BaSnS}_4$ (4), $\text{Cu}_{1,6}\text{BaSnS}_4$ (5)

Fig. 18. Reflection spectra and absorption spectra recalculated from them in Taut coordinates for $\text{Cu}_2\text{BaSnS}_4$ (1), $\text{Cu}_{1,9}\text{BaSnS}_4$ (2), $\text{Cu}_{1,8}\text{BaSnS}_4$ (3), $\text{Cu}_{1,7}\text{BaSnS}_4$ (4), $\text{Cu}_{1,6}\text{BaSnS}_4$ (5) compounds

Таблица 11

Значение ширины запрещённой зоны в зависимости от стехиометрического состава для синтезированных соединений $\text{Cu}_{2-\delta}\text{BaSnS}_4$ ($0 \leq \delta \leq 0,4$)

Соединение	E_g , эВ
$\text{Cu}_2\text{BaSnS}_4$	1,96
$\text{Cu}_{1,9}\text{BaSnS}_4$	1,99
$\text{Cu}_{1,8}\text{BaSnS}_4$	1,96
$\text{Cu}_{1,7}\text{BaSnS}_4$	1,98
$\text{Cu}_{1,6}\text{BaSnS}_4$	1,98

Как видно из таблицы, значения ширины запрещённой зоны для CBTS сходна со значением для соединений CSTS, что в целом сходится с литературными данными, однако есть и отличия (например, [32]). В табл. 12 приведены сравнения с литературными данными.

Аналогично соединениям $\text{Cu}_{2-\delta}\text{SrSnS}_4$ в работе [72] нами были определены характерные времена спада фотопроводимости для соединений $\text{Cu}_{2-\delta}\text{BaSnS}_4$ ($0 \leq \delta \leq 0,4$), изображённые на рис. 19.

При помощи данных кривых методом экспоненциальной аппроксимации были определены времена спада микроволновой фотопроводимости, состоящие из двух компонент (быстрой и медленной). Для соединений $\text{Cu}_{2-\delta}\text{BaSnS}_4$ отсутствовал сигнал при комнатной температуре, поэтому, образцы охлажда-

лись при помощи жидкого азота до температуры -130°C , однако для соединения $\text{Cu}_{1,6}\text{BaSnS}_4$ не было сигнала даже при низких температурах. Характерное время спадов составляет порядка 10 нс. Исходя из кинетических расчётов, приведённых в работе [72], низкие значения времён жизни фотогенерированных носителей тока можно объяснить как величиной (0,02 нс), лежащей за пределами чувствительности прибора, так и их рекомбинацией и захватом ловушками, возникающих при наличии дефектов кристаллической решётки.

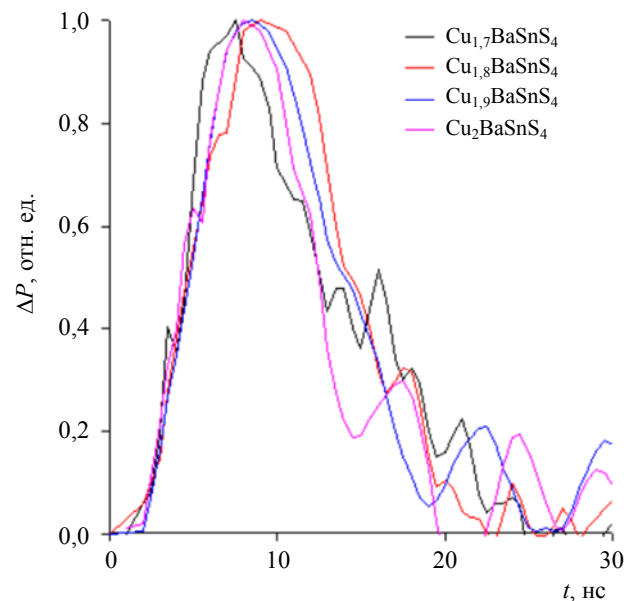


Рис. 19. Кривые спадов микроволновой фотопроводимости для соединений $\text{Cu}_{2-\delta}\text{BaSnS}_4$ ($0 \leq \delta \leq 0,3$) [72]

Рис. 19. Microwave photoconductivity decay curves for $\text{Cu}_{2-\delta}\text{BaSnS}_4$ ($0 \leq \delta \leq 0.3$) compounds [72]

Таким образом, в $\text{Cu}_{2-\delta}\text{BaSnS}_4$ времена жизни фотогенерированных носителей тока меньше, чем $\text{Cu}_{2-\delta}\text{SrSnS}_4$, что можно связать с большим количеством дефектов, служащих ловушками для неравновесных носителей заряда.

3.5. Обобщение результатов

В приведённых выше экспериментальных работах авторами были определены значения ширины запрещённой зоны (табл. 12).

Из данной таблицы видно, что значения ширины запрещённой зоны у различных авторов разное, что говорит в пользу предположения о трудности контроля стехиометрического

и фазового состава в случае классических методов синтеза.

Полученные в ходе исследований данные для различных образцов приведены в табл. 13.

Таблица 12

Сравнение значения ширины запрещённой зоны для различных четверных соединений меди для наших измерений и полученных из литературы

Соединение	Ширина запрещённой зоны, эВ	Источник	Наши значения, эВ
Cu ₂ MgSnS ₄	1,43–1,67	[26]	1,6
	1,33–1,44	[21]	
	1,775–1,999	[25]	
	2,02–2,5	[27]	
	1,2–1,63	[17]	
	1,67–1,71	[22]	
	1,50–1,89	[18]	
	1,32–1,64	[19]	
	1,68–1,83	[23]	
	1,51–1,52	[20]	
	1,55–1,79	[24]	
1,648–1,926	[36]		
Cu ₂ BaSnS ₄	1,6–2,0	[38]	1,96–1,99
	2,0	[73]	
	1,94–1,88	[39]	
	2,04–2,07	[40]	
	1,94	[74]	
	2,01	[75]	
	1,6–1,8	[32]	
	2,0	[44]	
	1,5–1,61	[44]	
	2,04–2,626	[16]	
Cu ₂ SrSnS ₄	1,95–1,98	[44]	1,96–1,99
	1,93	[30]	
	2,06	[37]	
	1,78	[31]	
	1,49	[29]	

Таблица 13

Сводная таблица значений различных параметров соединений Cu_{2-δ}ASnS₄ (A = Mg, Ca, Sr, Ba, 0 ≤ δ ≤ 0,4)

Соединение	Параметры решётки			Пространственная структура	E _g , эВ	Времена жизни	
	a	b	c			τ _б , нс	τ _м , нс
Cu ₂ MgSnS ₄	12,37468	8,30352	6,10206	Орторомбическая (Pmn2 ₁)	1,6	≤ 5	–
Cu _{2-δ} CaSnS ₄	–	–	–	–	–	–	–
Cu ₂ BaSnS ₄	6,3590	6,3590	15,8000	Тригональная	1,96	≈ 10	–
Cu _{1,9} BaSnS ₄	6,3733	6,3733	15,8410		1,99	≈ 10	–
Cu _{1,8} BaSnS ₄	6,3720	6,3720	15,8310		1,96	≈ 10	–
Cu _{1,7} BaSnS ₄	6,3702	6,3702	15,8290		1,98	≈ 10	–
Cu _{1,6} BaSnS ₄	6,3570	6,3570	15,8010		1,98	≤ 5	–
Cu ₂ SrSnS ₄	6,2870	6,2870	15,6510		Тригональная	1,96	> 10
Cu _{1,9} SrSnS ₄	6,3170	6,3170	15,6100	1,99		> 50	> 200

Таким образом, можно предположить, что наиболее перспективными для применения в фотовольтаике из исследованной нами группы соединения являются соединения $\text{Cu}_{2-\delta}\text{SrSnS}_4$ и $\text{Cu}_{2-\delta}\text{BaSnS}_4$, поскольку они наиболее стабильны, к тому же первое показывает лучшие значения времён жизни фотогенерированных носителей тока (особенно при дополнительном отжиге).

Заключение

Исследовано влияние стехиометрии на стабильность, структуру и свойства новых полупроводниковых соединений $\text{Cu}_{2-\delta}\text{ASnS}_4$ ($A = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$). Уточнены данные о ширине их запрещенной зоны.

Показано, что для $\text{Cu}_{2-\delta}\text{MgSnS}_4$ характерна орторомбическая структура ($\text{Pmn}2_1$), а для $\text{Cu}_{2-\delta}\text{SrSnS}_4$ и $\text{Cu}_{2-\delta}\text{BaSnS}_4$ – тригональная ($\text{P}\bar{3}_1$). При этом стабильность полученных соединений различается существенным образом: $\text{Cu}_{2-\delta}\text{CaSnS}_4$ не существует, $\text{Cu}_{2-\delta}\text{MgSnS}_4$ является малостабильным, в отличие от $\text{Cu}_{2-\delta}\text{SrSnS}_4$ и $\text{Cu}_{2-\delta}\text{BaSnS}_4$. Увеличение же δ в $\text{Cu}_{2-\delta}\text{ASnS}_4$ способствует их диспропорционированию.

Установлено, на времена жизни фотогенерированных носителей тока в них влияет главным образом их стабильность и, как следствие, дефектная структура. Прямого влияния радиуса иона A^{2+} на данную характеристику не обнаружено.

Наибольшие времена фотогенерированных носителей тока характерны для $\text{Cu}_{2-\delta}\text{SrSnS}_4$ и $\text{Cu}_{2-\delta}\text{BaSnS}_4$. При этом для первого характерно увеличение данной характеристики при росте δ . Кроме того, для первого показано, что отжиг в присутствии SnS_2 улучшает указанную характеристику.

Исходя из вышеперечисленного можно сделать вывод о том, что среди исследованных соединений наиболее перспективны для фотовольтаики являются $\text{Cu}_{2-\delta}\text{SrSnS}_4$ и $\text{Cu}_{2-\delta}\text{BaSnS}_4$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Holmes-Gentle I., Tembhurne S., Suter C., Haussener S. / Nature Energy. 2023. Vol. 8. P. 586–596.
2. Firozjaji M. K., Nematollahi O., Mijani N., Shorabeh S. N., Firozjaji H. K., Toomanian A. / Renewable Energy. 2019. Vol. 136. P. 1130–1146.
3. Davis S. J., et al. / Science. 2018. Vol. 360. P. 1–9.
4. Luque Antonio, Hegedus Steven. Handbook of Photovoltaic Science and Engineering. – West Sussex, United Kingdom: John Wiley & Sons, 2011.
5. Green M. A., Dunlop E. D., Yoshita M., Kopidakis N., Bothe K., Siefert G., Hao X., Yajie Jiang, J. / Progress in photovoltaics. 2025. Vol. 33. № 7. P. 795–810.
6. Fthenakis V., Leccisi E., Sinha P. / 50th Photovoltaic Specialists Conference (PVSC). San Juan. 2023. P. 1–6.
7. Гасанов А., Наумов А. / ЭЛЕКТРОНИКА наука, технология, бизнес. 2018. Т. 4. С. 156–162.
8. Li Y., Cui C., Wei H., Shao Z., Wu Z., Zhang S., Wang X., Pang S., Cui G. / Advanced Materials. 2024. Vol. 36. № 25. P. 1–8.
9. Zhou J., Xu X., Wu H., Wang J., Lou L., Yin K., Gong Y., Shi J., Luo Y., Li D., Xin H., Meng Q. / Nature Energy. 2023. Vol. 8. P. 526–535.
10. Chen S., Walsh A., Gong X-G., Wei S-H. / Advanced Materials. 2013. Vol. 25. № 11. P. 1522–1539.
11. Gapanovich M. V., Rakitin V. V., Novikov G. F. / Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2022. Vol. 67. P. 1–27.
12. Ракутин В. В., Новиков Г. Ф. / Успехи химии. 2017. Т. 86. № 2. С. 99–112
13. Suresh Kumara M., Sreejith Madhusudanan P., Sudip Batabyal K. / Solar Energy Materials and Solar Cells. 2018. Vol. 185. P. 287–299.
14. Рабинович В. А., Хавин З. Я. Краткий химический справочник. – Л.: Химия, 1978.
15. Hong F., Lin W., Meng W., Yan Y. / Phys. Chem. Chem. Phys. 2016. Vol. 18. P. 4828–4834.
16. Sharma A., Sahoo P., Singha A., Padhan S., Thangavel R. / Materials Science in Semiconductor Processing. 2021. Vol. 121. P. 1–12.
17. Hammoud A., Souli M., Kouki F., Ajili L., Bouricha B., Kamoun N. / Journal of Materials Science: Materials in Electronics. 2022. Vol. 33. P. 6926–6941.
18. Hammoud A., Jrad A., Yahmadi B., Souli M., Kouki F., Ajili L., Kamoun-Turki N. / Optical Materials. 2022. Vol. 127. P. 1–12.
19. Souli M., Engazou R., Ajili L., Kamoun-Turki N. / Superlattices and Microstructures. 2020. Vol. 147. P. 1–15.
20. Hammoud A., Souli M., Fethi Diouani M., Alhalaili B., Vidu R., Kamoun-Turki N. / Nanomaterials. 2022. Vol. 12. № 19. P. 1–17.
21. Hammoud A., Yahmadi B., Souli M., Ahmed S. A., Ajili L., Kamoun-Turki N. / The European Physical Journal Plus. 2022. Vol. 137. № 232. P. 1–12.
22. Ibraheem A. S., Rzaiz J. M., Md. Arshad M. K. / Journal of Electronic Materials. 2023. Vol. 52. P. 414–421.
23. Abdullah R. A., Bakr N. A., Diwate K. D. / Chalcogenide Letters. 2022. Vol. 19. № 10. P. 691–699.
24. Hammoud A., Jrad A., Souli M., Kamoun N. / The European Physical Journal Plus. 2023. Vol. 138. № 1008. P. 1–15.

25. Sharma A., Sahoo P., Singha A., Padhan S., Udayabhanu G., Thangavel R. / *Solar Energy*. 2020. Vol. 203. P. 284–295.
26. Yang G., Zhai X., Li Y., Yao B., Ding Z., Deng R., Zhao H., Zhang L., Zhang Z. / *Materials Letters*. 2019. Vol. 242. P. 58–61.
27. Aravind N., Roy R., Kathir K., Jose E., Santhosh Kumar M. C. / *Semiconductor Science and Technology*. 2024. Vol. 39. P. 125017.
28. Wei M., Du Q., Wang R., Jiang G., Liu W., Zhu C. / *Chemistry Letters*. 2014. Vol. 43. № 7. P. 1149–1150.
29. Hao G., Shen J. Y., Sun Y. L., Xu K., Wang Y. F. / *Chalcogenide Letters*. 2024. Vol. 21. № 10. P. 765–770.
30. Xiao H., Chen Z., Sun K., Yan C., Xiao J., Jiang L., Hao X., Lai Y., Liu F. / *Thin Solid Films*. 2020. Vol. 697. № 1. P. 1–12.
31. Tong Z., Yuan J., Chen J., Wu A., Huang W., Han C., Cai Q., Ma C., Liu Y., Fang L., Liu Z. / *Materials Letters*. 2019. Vol. 237. № 15. P. 130–133.
32. Kadari A. S., Ech-Chergui A. N., Ghediya P. R., Guendouz A., Guezoul M., Khouja O. E., Bocirnea A. E., Driss-Khodja K., Amrani B., Galca A. C. / *Materialia*. 2024. Vol. 36. P. 1–12.
33. Jyoti B. C. Mohanty / *Journal of Alloys and Compounds*. 2024. Vol. 986. № 30. P. 1–8.
34. Ziti A., Hartiti B., Smairi S., Labrim H., Nouri Y., Tchognia Nkuissi H. J., Belafhaili A., Fadili S., Tahri M., Thevenin P. / *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2022. Vol. 33. P. 24477–24492.
35. Bradford C., Prior K. A., Cavenett B. C. / *Physical Review B*. 2001. Vol. 64. P. 1–4.
36. Khebir C., Bousselmi G., Chaffar Akkari F., Galas B., Kanzari M. / *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2023. Vol. 34. № 2208. P. 1–19.
37. Crovetto A., Xing Z., Fischer M., Nielsen R., Savory C. N., Rindzevicius T., Stenger N., Scanlon D. O., Peter I. C., Vesborg C. K. / *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2019. Vol. 12. № 45. P. 50446–50454.
38. Shin D., Saparov B., Zhu T., Huhn W. P., Blum V., Mitzi D. B. / *Chem. Mater.* 2017. Vol. 28. P. 4771–4780.
39. Guo H., Ma C., Chen Z., Jia X., Cang Q., Yuan N., Ding J. / *Solar Energy*. 2019. Vol. 181. P. 301–307.
40. Ge J., Koirala P., Grice C. R., Roland P. J., Yu Y., Tan X., Ellingson R. J., Collins R. W., Yan Y. / *Adv. Energy Mater.* 2017. Vol. 7. № 6. P. 1–10.
41. Ge J., Yan Y. / *Journal of Materials Chemistry*. 2017. Vol. 5. P. 6406–6419.
42. Chen R., Persson C. / *Journal of Applied Physics*. 2017. Vol. 121. № 20. P. 1–9.
43. Pandey M., Jacobsen K. W. / *Physical Review Materials*. 2018. Vol. 2. P. 1–12.
44. Crovetto A., Nielsen R., Stamate E., Hansen O., Seger B., Chorkendorff I., Vesborg P. C. K. / *Appl. Energy Mater.* 2019. Vol. 2. № 10. P. 7340–7344.
45. Todorov T. K., Reuter K. B., Mitzi D. B. / *Advanced Materials*. 2010. Vol. 22. P. 156–159.
46. Barkhouse D., Gunawan O., Gokmen T., Todorov T., Mitzi D. / *Progress in Photovoltaics*. 2012. Vol. 20. № 6. P. 6–11.
47. Repins I., Beall C., Vora N., DeHart C., Kuciauskas D., Dippo P., To B., Mann J., Hsu W.-C., Goodrich A. / *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2012. Vol. 101. P. 154–159.
48. Shin B., Gunawan O., Zhu Y., Bojarczuk N. A., Chey S. J., Guha S. / *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*. 2013. Vol. 21. P. 72–76.
49. Todorov T., Gunawan O., Chey S. J., de Monsabert T. G., Prabhakar A., Mitzi D. B. / *Thin Solid Films*. 2011. Vol. 519. P. 7378–7381.
50. Ericson T., Scragg J., Kubart T., Törndahl T., Platzer-Björkman C. / *Thin Solid Films*. 2013. Vol. 535. P. 22–26.
51. Novikov G. F. / *Renew. J. Sustain. Energy*. 2015. Vol. 7. P. 1–11.
52. Gapanovich M. V., Varseev D. N., Rabenok E. V., Golovanov B. I., Novikov G. F. / *High Energy Chemistry*. 2019. Vol. 53. P. 429–434.
53. Novikov G. F., Marinin A. A., Rabenok E. V. / *Instrum. Exp. Tech.* 2010. Vol. 53. P. 233–239.
54. Belmorsli B., Kadda A., Keurti E. M. / *Chinese Physics B*. 2021. Vol. 26. № 7. P. 1–11.
55. Sharma S., Kumar P. / *Journal of Physics Communications*. 2017. Vol. 1. № 4. P. 1–8.
56. Matyszczyk G., Józwiak P., Polesiak E., Sobieska M., Krawczyk K., Jastrzębski C., Płociński T. / *Ultrasonics Sonochemistry*. 2021. Vol. 75. P. 1–10.
57. Chalapathi U., Jayasree Y., Uthanna S., Sundara Raja V. / *Phys. Status Solidi*. 2013. Vol. 210. № 11. P. 2384–2390.
58. Xuemin S., Wenzhong S., Zhaoyang H., Sanmin K., Chunlong X., Cheng J. / *Nanoscale Research Letters*. 2014. Vol. 9. № 513. P. 1–7.
59. Guo Y., Cheng W., Jiang J., Zuo S., Shi F., Chu J. / *Materials Letters*. 2016. Vol. 172. № 1. P. 68–71.
60. Dzade N. Y. / *Scientific Reports*. 2021. Vol. 11. P. 1–11.
61. Teske C. L., *Anorg. Z.* 1976. Vol. 419. P. 67–76.
62. Ramkumar S. P., Tambade P. / *Material science research India*. 2020. Vol. 17. № 1. P. 34–46.
63. Kumar Yadav A., Ramawat S., Kukreti S., Dixit A. / *Applied Physics A*. 2024. Vol. 130. № 28. P. 1–19.
64. Mebrek H., Zaidi B., Mekhaznia N., Al-Dmour H., Barkhordari A. / *Scientific Reports*. 2025. Vol. 15. P. 1–10.
65. Gapanovich M. V., Koltsov E. N., Rabenok E. V., Kalimullina D. R., Rakin V. V., Lutsenko D. S., Golovanov B. I., Korchagin D. V., Shilov G. V., Sedlovets D. M. / *High Energy Chem.* 2025. Vol. 59. P. 459–465.
66. Gapanovich M. V., Rabenok E. V., Chikin F. K., Golovanov B. I., Odin I. N., Rakin V. V., Sedlovets D. M., Korchagin D. V., Shilov G. V. / *Mendeleev Communications*. 2023. Vol. 33. № 2. P. 264–266.
67. Pu L. M., Pei S. G., Tang X. H., Yin Z. F., Hou H. J., Guo H. L. / *Chalcogenide Letters*. 2024. Vol. 21. № 10. P. 829–839.
68. Teske C. L., Vetter O., *Anorg. Z.* 1976. Vol. 426. P. 281–287.
69. Hong F., Lin W., Meng W., Yan Y. / *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2016. Vol. 18. P. 4828–4834.
70. Khattak Y. H., Baig F., Soucase B. M., Beg S. / *American Scientific Publisher*. 2018. Vol. 7. P. 1–8.

71. Jyoti Mohanty B. C. / Optika. 2023. Vol. 295. P. 1–11.

72. Gapanovich M. V., Rabenok E. V., Rakitin V. V., Koltsov E. N., Protasova S. G., Sedlovets D. M., Shilov G. V., Stanchik A. V., Gremenok V. F., Sayyed M. I., Tishkevich D. I., Trukhanov A. V. / Journal of Solid-State Chemistry. 2024. Vol. 339. P. 1–7.

73. Shin D., Zhu T., Huang X., Gunawan O., Blum V., Mitzi D. B. / Adv. Mater. 2017. Vol. 29. P. 1–7.

74. Luo H., Chen J., Zhang X., Wang S., Gu H., Wang W., Li H. / Materials Letters. 2020. Vol. 270. № 1. P. 1–4.

75. Chen Z., Sun K., Su Z., Liu F., Tang D., Xiao H., Shi L., Jiang L., Hao X., Lai Y. / ACS Appl. Energy Mater. 2018. Vol. 1. № 7. P. 3420–3427.

PACS: 68.55.ag

Effect of stoichiometry on the structure, phase composition, and optical properties of new $\text{Cu}_{2-\delta}\text{ASnS}_4$ semiconductor compounds (A = Mg, Ca, Sr, Ba) (a review)

E. N. Koltsov^{1,2} and M. V. Gapanovich^{1,2,3*}

¹ Federal Research Center on Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia

* E-mail: gmw1@mail.ru

² Moscow Institute of Physics and Technology, Dolgoprudnyi, Moscow oblast, 141701 Russia

³ Faculty of Fundamental Physical and Chemical Engineering, Moscow State University, Moscow, 119991 Russia

Received 12.01.2026; revised 21.01.2026; accepted 27.04.2026

The paper describes the results of studies of the composition, structure, band gap, and lifetimes of photogenerated current carriers in new semiconductor compounds, $\text{Cu}_{2-\delta}\text{ASnS}_4$ (A = Mg, Ca, Sr, Ba), obtained by solid-phase synthesis in a closed volume. It was found that $\text{Cu}_{2-\delta}\text{SrSnS}_4$ and $\text{Cu}_{2-\delta}\text{BaSnS}_4$ with a trigonal structure (P3₁) are the most stable. Moreover, the longest lifetimes of photogenerated current carriers are characteristic of $\text{Cu}_{2-\delta}\text{SrSnS}_4$.

Keywords: solar cells, quadruple copper compounds, phase composition, band gap.

REFERENCES

1. Holmes-Gentle I., Tembhurne S., Suter C., and Haussener S., Nature Energy **8**, 586–596 (2023).

2. Firozjaei M. K., Nematollahi O., Mijani N., Shorabeh S. N., Firozjaei H. K., and Toomanian A., Renewable Energy **136**, 1130–1146 (2019).

3. Davis S. J., et al., Science **360**, 1–9 (2018).

4. Luque Antonio and Hegedus Steven. Handbook of Photovoltaic Science and Engineering – West Sussex, United Kingdom: John Wiley & Sons, 2011.

5. Green M. A., Dunlop E. D., Yoshita M., Kopidakis N., Bothe K., Siefert G., Hao X., and Yajie Jiang J., Progress in photovoltaics **33** (7), 795–810 (2025).

6. Fthenakis V., Leccisi E., and Sinha P. 50th Photovoltaic Specialists Conference (PVSC). San Juan. 2023, pp. 1–6.

7. Gasanov A. and Naumov A., Alectronica nauka, tehnologiya, biznes **4**, 156–162 (2018) [in Russian].

8. Li Y., Cui C., Wei H., Shao Z., Wu Z., Zhang S., Wang X., Pang S., and Cui G., Advanced Materials **36** (25), 1–8 (2024).

9. Zhou J., Xu X., Wu H., Wang J., Lou L., Yin K., Gong Y., Shi J., Luo Y., Li D., Xin H., and Meng Q., Nature Energy **8**, 526–535 (2023).

10. Chen S., Walsh A., Gong X-G., and Wei S-H., Advanced Materials **25** (11), 1522–1539 (2013).

11. Gapanovich M. V., Rakitin V. V., and Novikov G. F., Russian Journal of Inorganic Chemistry **67**, 1–27 (2022).

12. Rakitin V. V. and Novikov G. F., Russ. Chem. Rev. **86** (2), 99–112 (2017).

13. Suresh Kumara M., Sreejith Madhusudanan P., and Sudip Batabyal K., Solar Energy Materials and Solar Cells **185**, 287–299 (2018).

14. Kratky himicheskoy spravochnik / ed. Rabonovich V. A., Havin Z. Y. Leningrad: Himia, 1978 [in Russian].

15. Hong F., Lin W., Meng W., and Yan Y., Phys. Chem. Chem. Phys. **18**, 4828–4834 (2016).

16. Sharma A., Sahoo P., Singha A., Padhan S., and Thangavel R., Materials Science in Semiconductor Processing **121**, 1–12 (2021).

17. Hammoud A., Souli M., Kouki F., Ajili L., Bouricha B., and Kamoun N., *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **33**, 6926–6941 (2022).
18. Hammoud A., Jrad A., Yahmadi B., Souli M., Kouki F., Ajili L., and Kamoun-Turki N., *Optical Materials* **127**, 1–12 (2022).
19. Souli M., Engazou R., Ajili L., and Kamoun-Turki N., *Superlattices and Microstructures* **147**, 1–15 (2020). (2022).
20. Hammoud A., Souli M., Fethi Diouani M., Alhalaili B., Vidu R., and Kamoun-Turki N., *Nanomaterials* **12** (19), 1–17 (2022).
21. Hammoud A., Yahmadi B., Souli M., Ahmed S. A., Ajili L., and Kamoun-Turki N., *The European Physical Journal Plus* **137** (232), 1–12 (2022).
22. Ibraheem A. S., Rzajj J. M., and Md. Arshad M. K., *Journal of Electronic Materials* **52**, 414–421 (2023).
23. Abdullah R. A., Bakr N. A., and Diwate K. D., *Chalcogenide Letters* **19** (10), 691–699 (2022).
24. Hammoud A., Jrad A., Souli M., and Kamoun N., *The European Physical Journal Plus* **138** (1008), 1–15 (2023).
25. Sharma A., Sahoo P., Singha A., Padhan S., Udayabhanu G., and Thangavel R., *Solar Energy* **203**, 284–295 (2020).
26. Yang G., Zhai X., Li Y., Yao B., Ding Z., Deng R., Zhao H., Zhang L., and Zhang Z., *Materials Letters* **242**, 58–61 (2019).
27. Aravind N., Roy R., Kathir K., Jose E., and Santhosh Kumar M. C., *Semiconductor Science and Technology* **39**, 125017 (2024).
28. Wei M., Du Q., Wang R., Jiang G., Liu W., and Zhu C., *Chemistry Letters* **43** (7), 1149–1150 (2014).
29. Hao G., Shen J. Y., Sun Y. L., Xu K., and Wang Y. F., *Chalcogenide Letters* **21** (10), 765–770 (2024).
30. Xiao H., Chen Z., Sun K., Yan C., Xiao J., Jiang L., Hao X., Lai Y., and Liu F., *Thin Solid Films* **697** (1), 1–12 (2020).
31. Tong Z., Yuan J., Chen J., Wu A., Huang W., Han C., Cai Q., Ma C., Liu Y., Fang L., and Liu Z., *Materials Letters* **237** (15), 130–133 (2019).
32. Kadari A. S., Ech-Chergui A. N., Ghediya P. R., Guendouz A., Guezzoul M., Khouja O. E., Bocirnea A. E., Driss-Khodja K., Amrani B., and Galca A. C., *Materialia* **36**, 1–12 (2024).
33. Jyoti B. C. Mohanty, *Journal of Alloys and Compounds* **986** (30), 1–8 (2024).
34. Ziti A., Hartiti B., Smairi S., Labrim H., Nouri Y., Tchognia Nkuissi H. J., Belafhaili A., Fadili S., Tahri M., and Thevenin P., *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **33**, 24477–24492 (2022).
35. Bradford C., Prior K. A., and Cavenett B. C., *Physical Review B* **64**, 1–4 (2001).
36. Khebir C., Bousselmi G., Chaffar Akkari F., Galas B., and Kanzari M., *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **34** (2208), 1–19 (2023).
37. Crovetto A., Xing Z., Fischer M., Nielsen R., Savory C. N., Rindzevicius T., Stenger N., Scanlon D. O., Peter I. C., and Vesborg C. K., *ACS Applied Materials & Interfaces* **12** (45), 50446–50454 (2019).
38. Shin D., Saporov B., Zhu T., Huhn W. P., Blum V., and Mitzi D. B., *Chem. Mater.* **28**, 4771–4780 (2017).
39. Guo H., Ma C., Chen Z., Jia X., Cang Q., Yuan N., and Ding J., *Solar Energy* **181**, 301–307 (2019).
40. Ge J., Koirala P., Grice C. R., Roland P. J., Yu Y., Tan X., Ellingson R. J., Collins R. W., and Yan Y., *Adv. Energy Mater* **7** (6), 1–10 (2017).
41. Ge J. and Yan Y., *Journal of Materials Chemistry* **5**, 6406–6419 (2017).
42. Chen R. and Persson C., *Journal of Applied Physics* **121** (20), 1–9 (2017).
43. Pandey M. and Jacobsen K. W., *Physical Review Materials* **2**, 1–12 (2018).
44. Crovetto A., Nielsen R., Stamate E., Hansen O., Seger B., Chorkendorff I., and Vesborg P. C. K., *Appl. Energy Mater.* **2** (10), 7340–7344 (2019).
45. Todorov T. K., Reuter K. B., and Mitzi D. B., *Advanced Materials* **22**, 156–159 (2010).
46. Barkhouse D., Gunawan O., Gokmen T., Todorov T., and Mitzi D., *Progress in Photovoltaics* **20** (6), 6–11 (2012).
47. Repins I., Beall C., Vora N., DeHart C., Kuciauskas D., Dippo P., To B., Mann J., Hsu W.-C., and Goodrich A., *Solar Energy Materials and Solar Cells* **101**, 154–159 (2012).
48. Shin B., Gunawan O., Zhu Y., Bojarczuk N. A., Chey S. J., and Guha S., *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **21**, 72–76 (2013).
49. Todorov T., Gunawan O., Chey S. J., de Monsabert T. G., Prabhakar A., and Mitzi D. B., *Thin Solid Films* **519**, 7378–7381 (2011).
50. Ericson T., Scragg J., Kubart T., Törndahl T., and Platzer-Björkman C., *Thin Solid Films* **535**, 22–26 (2013).
51. Novikov G. F., *Renew J. Sustain. Energy* **7**, 1–11 (2015).
52. Gapanovich M. V., Varseev D. N., Rabenok E. V., Golovanov B. I., and Novikov G. F., *High Energy Chemistry* **53**, 429–434 (2019).
53. Novikov G. F., Marinin A. A., and Rabenok E. V., *Instrum. Exp. Tech.* **53**, 233–239 (2010).
54. Belmorsli B., Kadda A., and Keurti E. M., *Chinese Physics B* **26** (7), 1–11 (2017).
55. Sharma S. and Kumar P., *Journal of Physics Communications* **1** (4), 1–8 (2017).
56. Matyszczyk G., Józwiak P., Polesiak E., Sobieska M., Krawczyk K., Jastrzębski C., and Płociński T., *Ultrasonics Sono-chemistry* **75**, 1–10 (2021).
57. Chalapathi U., Jayasree Y., Uthanna S., and Sundara Raja V., *Phys. Status Solidi* **210** (11), 2384–2390 (2013).
58. Xuemin S., Wenzhong S., Zhaoyang H., Sanmin K., Chunlong X., and Cheng J., *Nanoscale Research Letters* **9** (513), 1–7 (2014).
59. Guo Y., Cheng W., Jiang J., Zuo S., Shi F., and Chu J., *Materials Letters* **172** (1), 68–71 (2016).
60. Dzade N. Y., *Scientific Reports* **11**, 1–11 (2021).
61. Teske C. L. and Anorg Z., *Allg. Chem.* **419**, 67–76 (1976).
62. Ramkumar S. P. and Tambade P., *Material science research India* **17** (1), 34–46 (2020).
63. Kumar Yadav A., Ramawat S., Kukreti S., and Dixit A., *Applied Physics A* **130** (28), 1–19 (2024).
64. Mebrek H., Zaidi B., Mekhaznia N., Al-Dmour H., and Barkhordari A., *Scientific Reports* **15**, 1–10 (2025).
65. Gapanovich M. V., Koltsov E. N., Rabenok E. V., Kalimullina D. R., Rakin V. V., Lutsenko D. S., Golovanov B. I., Korzhagin D. V., Shilov G. V., and Sedlovets D. M., *High Energy Chem.* **59**, 459–465 (2025).

66. Gapanovich M. V., Rabenok E. V., Chikin F. K., Golovanov B. I., Odin I. N., Rakitin V. V., Sedlovets D. M., Korchagin D. V., and Shilov G. V., *Mendeleeev Communications* **33** (2), 264–266 (2023).
67. Pu L. M., Pei S. G., Tang X. H., Yin Z. F., Hou H. J., and Guo H. L., *Chalcogenide Letters* **21** (10), 829–839 (2024).
68. Teske C. L., Vetter O., and Anorg Z., *Allg. Chem.* **426**, 281–287 (1976).
69. Hong F., Lin W., Meng W., and Yan Y., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 4828–4834 (2016).
70. Khattak Y. H., Baig F., Soucase B. M., and Beg S., *American Scientific Publisher* **7**, 1–8 (2018).
71. Jyoti Mohanty B. C., *Optik* **295**, 1–11 (2023).
72. Gapanovich M. V., Rabenok E. V., Rakitin V. V., Koltsov E. N., Protasova S. G., Sedlovets D. M., Shilov G. V., Stanchik A. V., Gremenok V. F., Sayyed M. I., Tishkevich D. I., and Trukhanov A. V., *Journal of Solid-State Chemistry* **339**, 1–7 (2024).
73. Shin D., Zhu T., Huang X., Gunawan O., Blum V., and Mitzi D. B., *Adv. Mater.* **29**, 1–7 (2017).
74. Luo H., Chen J., Zhang X., Wang S., Gu H., Wang W., and Li H., *Materials Letters* **270** (1), 1–4 (2020).
75. Chen Z., Sun K., Su Z., Liu F., Tang D., Xiao H., Shi L., Jiang L., Hao X., and Lai Y., *ACS Appl. Energy Mater* **1** (7), 3420–3427 (2018).

Об авторах

Кольцов Елизар Николаевич, аспирант, инженер, Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН (142432, Россия, Московская обл., г. Черноголовка, проспект академика Семенова, 1); Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет) (141701, Россия, Московская обл., г. Долгопрудный, Институтский пер., 9). E-mail: elizar.kem@mail.ru

Гапанович Михаил Вячеславович, к.х.н., старший научный сотрудник, Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН (142432, Россия, Московская обл., г. Черноголовка, проспект академика Семенова, 1); Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет) (141701, Россия, Московская обл., г. Долгопрудный, Институтский пер., 9); Факультет фундаментальной физико-химической инженерии МГУ им. М. В. Ломоносова (119991, Россия, Москва, Ленинские горы, д. 1., стр. 51). E-mail: gmw1@mail.ru AuthorID: 156921

УДК 535.211
EDN: IJQKPH

PACS: 42.62.-b, 85.60.Dw, 42.65.Re

Пороговая плотность мощности воздействия моно-импульсного наносекундного лазерного излучения для InGaAs *p-i-n* фотодиодов с обратной засветкой

© К. Д. Белик^{1,2,*}, А. А. Короннов¹, А. М. Типтюх², Д. О. Митягин¹

¹ *Российский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы, Москва, 117198 Россия*

^{*} *E-mail: kirill.belik.science@mail.ru*

² *АО «НИИ «Полюс» им. М. Ф. Стельмаха», Москва, 117342 Россия*

*Статья поступила в редакцию 27.11.2025; после доработки 5.02.2026; принята к публикации 27.04.2026
Шифр научной специальности: 1.3.19*

Определены пороговые значения плотности мощности моноимпульсного лазерного излучения с длиной волны $\lambda = 1535$ нм и длительностью 8,6 нс, приводящего к деградации In_{0,53}Ga_{0,47}As *p-i-n* фотодиода с обратной засветкой. Выявлен немонотонный характер изменения темнового тока: в диапазоне от 18,2 до 166,6 МВт/см² зафиксировано его снижение, тогда как при превышении 216,8 МВт/см² наблюдается резкий рост тока и потеря работоспособности фотодиода. Экспериментально установлен порог образования абляционных кратеров (267,1–338,9 МВт/см²) и показана логарифмическая зависимость их диаметра от плотности мощности воздействия.

Ключевые слова: InGaAs *p-i-n* фотодиод, лазерный нагрев, темновой ток, обратная засветка.

DOI: 10.51368/2307-4469-2026-14-2-173-183

Введение

Одной из основных задач при проектировании систем импульсной лазерной дальнометрии является обеспечение устойчивой работы системы при наличии мощной обратной засветки, возникающей при лоцировании близкорасположенных объектов с высоким коэффициентом отражения. При этом ограничение на максимально допустимый уровень детектируемой мощности формируется исходя из пороговой плотности мощности для фотодиодов, предназначенных для работы в составе систем лазерной локации.

В подавляющем большинстве дальномерных систем, работающих в первом и во втором окнах прозрачности атмосферы от 0,7 до 1,1 мкм и 1,5 до 1,8 мкм, соответственно, применяются лавинные или *p-i-n* фотодиоды на основе материалов InGaAs и Si, а также лавинные фотодиоды на основе Ge, выбираемые в зависимости от требуемого энергетического потенциала системы и ее рабочей длины волны. Одновременно с этим при выборе фотодиода необходимо учитывать его стойкость к мощным засветкам. Известные значения пороговой плотности мощности лазерного излучения фотодиодов представлены в таблице 1.

Таблица 1

Исследованная пороговая плотность мощности фотодиодов

Материал	Тип фотодиода	Начальное значение диапазона, Вт/см ²	Конечное значение диапазона, Вт/см ²	Длительность засветки, нс	Источники
InGaAs	ЛФД	1×10^5	5×10^5	4–20	[2, 5]
Si	ЛФД	$1,7 \times 10^8$	$5,5 \times 10^8$	20	[10, 19]
Si	<i>p-i-n</i>	$8,64 \times 10^6$	$1,85 \times 10^8$	0,23–20	[10, 18]
Ge	ЛФД	1×10^8	3×10^8	4	[2, 5, 13–15]

При этом стойкость к мощным засветкам InGaAs $p-i-n$ фотодиодов известна в гораздо меньшей степени, хотя в последние годы прослеживается тенденция к росту их применения в дальномерных высокоэнергетических системах. Поскольку в таких системах высок риск мощной обратной засветки, информация о стойкости фотодиода к ней особенно важна при проектировании оптической схемы приемного канала.

Одним из перспективных InGaAs $p-i-n$ фотодиодов для импульсной лазерной дальнометрии является InGaAs $p-i-n$ фотодиод с обратной засветкой, главное отличие которого от фотодиодов с фронтальной засветкой состоит в увеличении площади чувствительной площадки за счет иммерсии сходящегося пучка [2]. Преимущество такой конструкции обеспечивает возможность уменьшения площади $p-n$ -перехода, что равносильно уменьшению собственной емкости, повышению его быстродействия и улучшению чувствительности приемного канала дальнометра [3]. Однако стойкость фотодиодов такого типа к мощной

засветке исследована в недостаточной степени, чем и обусловлена актуальность настоящей работы.

Особый практический интерес представляет определение пороговой плотности мощности лазерного воздействия на фотодиод при режиме засветки, идентичной обратной засветке дальнометра собственным излучением. Учитывая, что одним из широко применяемых источников в импульсной дальнометрии является лазер на эрбиевом стекле, в настоящей работе проводилось исследование стойкости фотодиода с применением Er:glass-лазера с пассивным затвором, генерирующего импульсы длительностью 8,6 нс на длине волны 1,535 мкм.

Теоретическая оценка

Теоретическая оценка порогового уровня интенсивности была проведена на основании решения уравнения теплопроводности для эпитаксиальной структуры фотодиода, схематично представленной на рисунке 1 [3].

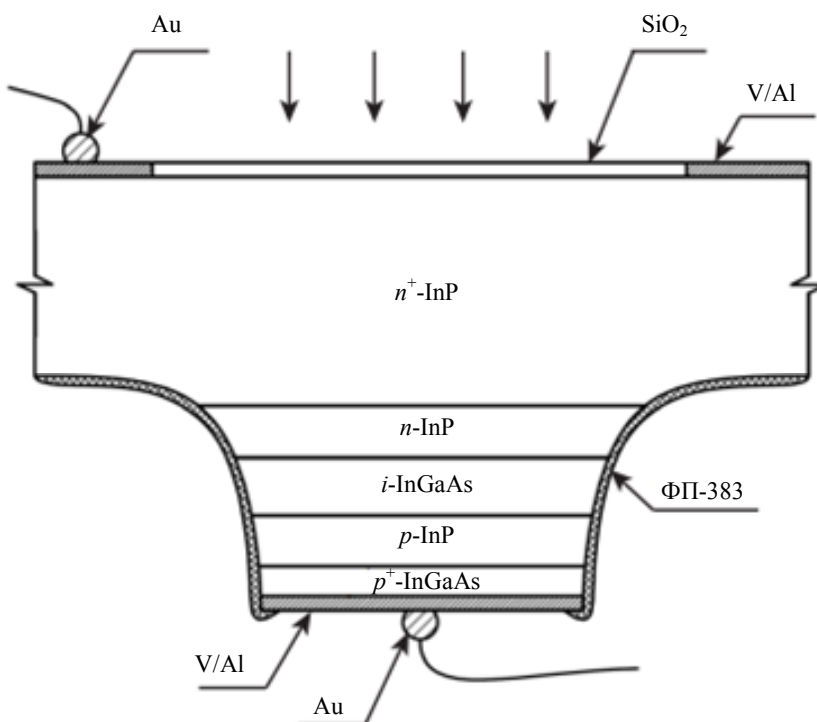


Рис. 1. Схематичное изображение поперечного сечения $p-i-n$ фотодиода с обратной засветкой на основе $\text{In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{As}/\text{InP}$ [3]

Fig. 1. Schematic cross-sectional view of a back-illuminated $\text{In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{As}/\text{InP}$ $p-i-n$ photodiode [3]

Фотодиоды изготавливались из структуры, выращенной методом МОС-гидридной эпитаксии на подложке InP n -типа с концентрацией легирующей примеси на уровне $(2-3) \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Выращенные на подложке буферный слой InP, активный поглощающий

слой InGaAs и ограничивающий слой InP имели толщины около 2 мкм.

При исследовании теплового нагрева фотодиода предполагалось, что излучение не поглощается в подложке и слоях InP. Также не учитывался радиальный теплообмен у границ

мезы и принимались следующие граничные условия:

$$\frac{\partial T(0,t)}{\partial z} = 0, \quad (1)$$

$$\frac{\partial T(\infty,t)}{\partial z} = 0. \quad (2)$$

В этом случае, при равномерной засветке активного i -слоя $\text{In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{As}$ распределение температурного поля можно получить в результате решения одномерного уравнения теплопроводности для бесконечной пластины с внутренним источником [1, 6]:

$$\frac{\partial T(z,t)}{\partial t} = \frac{\lambda(T)}{\rho \cdot c(T)} \cdot \frac{\partial^2 T(z,t)}{\partial z^2} + \frac{1}{\rho \cdot c(T)} \cdot W(T), \quad (3)$$

где $T(z,t)$ – температура поля в направлении z в момент времени t ; $\lambda(T)$ – коэффициент теплопроводности $\text{In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{As}$ ($\frac{\text{Вт}}{\text{м} \cdot \text{К}}$); ρ – плотность $\text{In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{As}$ ($\frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$); $c(T)$ – удельная теплоемкость $\text{In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{As}$ ($\frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}$).

При этом изменение энергии $W(t)$ во времени выражается в следующем виде:

$$W(t) = I(t) \cdot (1 - R) \cdot \alpha \cdot \exp(-\alpha \cdot z), \quad (4)$$

где $I(t)$ – изменение плотности мощности засветки по времени; R – суммарный коэффициент отражения слоев; α – коэффициент поглощения $\text{In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{As}$.

Температурные зависимости удельной теплоемкости c и коэффициента теплопроводности λ были получены на основании данных, представленных в [6, 12] соответственно, и аппроксимированы выражениями (5) и (6):

$$\lambda(T) = 4,8 \cdot \left(\frac{T}{300} \right)^{-1,17}, \quad (5)$$

$$c(T) = c_{p \text{InAs}}(T) \cdot 0,53 + c_{p \text{GaAs}}(T) \cdot 0,47. \quad (6)$$

Плотность твердого раствора $\text{In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{As}$ принималась равной $5550 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$ [5].

Коэффициент поглощения $\text{In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{As}$ на длине волны $1,535 \text{ мкм}$ был принят равным $1,5 \times 10^6 \text{ м}^{-1}$ [7]. Коэффициент отражения от чувствительной площадки был рассчитан для нормального падения излучения с использованием формулы Френеля (7) и составил $0,11$:

$$R = \frac{\left(\frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \right)^2 + \left(\frac{n_2 - n_3}{n_2 + n_3} \right)^2 + 2 \cdot \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \cdot \frac{n_2 - n_3}{n_2 + n_3} \cdot \cos \left(\frac{4\pi}{\lambda_{\text{изл}}} \cdot n_2 \cdot h \right)}{1 + \left(\frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \cdot \frac{n_2 - n_3}{n_2 + n_3} \right)^2 + 2 \cdot \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \cdot \frac{n_2 - n_3}{n_2 + n_3} \cdot \cos \left(\frac{4\pi}{\lambda_{\text{изл}}} \cdot n_2 \cdot h \right)}, \quad (7)$$

где $n_1 = 1,0003$ – показатель преломления воздуха [7]; $n_2 = 1,4588$ – показатель преломления SiO_2 [7]; $n_3 = 3,2574$ – показатель преломления InP [7]; $\lambda_{\text{изл}} = 1,535 \text{ мкм}$ – длина волны лазерного излучения; $h = 0,18 \text{ мкм}$ – толщина диэлектрической пленки диоксида кремния [3].

В результате были получены значения плотности мощности лазерного воздействия колоколообразным импульсом и длительностью $8,6 \text{ нс}$, приводящие к достижению тем-

пературы плавления (1373 К) на поверхности активного слоя и на глубине 2 мкм :

1) Плотность мощности, приводящая к нагреву поверхности активного i -слоя InGaAs $p-i-n$ фотодиода до температуры 1373 К , составила $18,21 \text{ МВт/см}^2$ (рис. 2);

2) Плотность мощности, приводящая к нагреву активного i -слоя InGaAs $p-i-n$ фотодиода на глубине 2 мкм до температуры 1373 К , составила $267,1 \text{ МВт/см}^2$ (рис. 3).

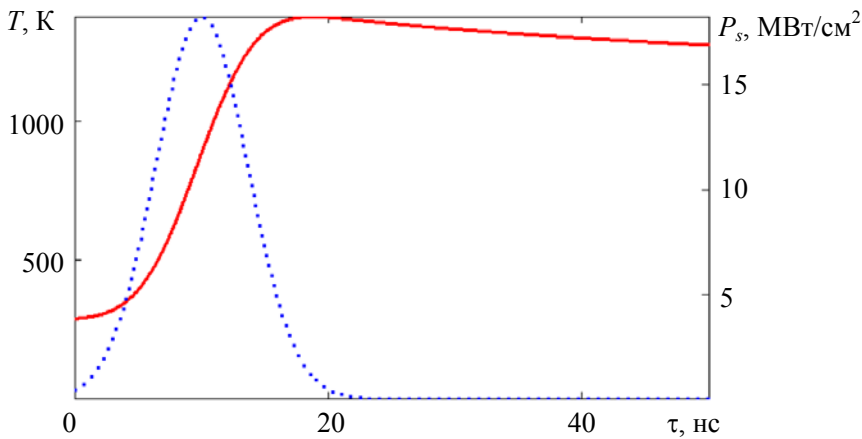


Рис. 2. График зависимости температуры поверхности слоя InGaAs (0 мкм) (-) и плотности мощности импульса (•) от времени воздействия при 18,21 МВт/см²

Fig. 2. Temperature of the InGaAs layer surface (0 μm) (-) and pulse power density (•) as a function of exposure time at 18.21 MW/cm²

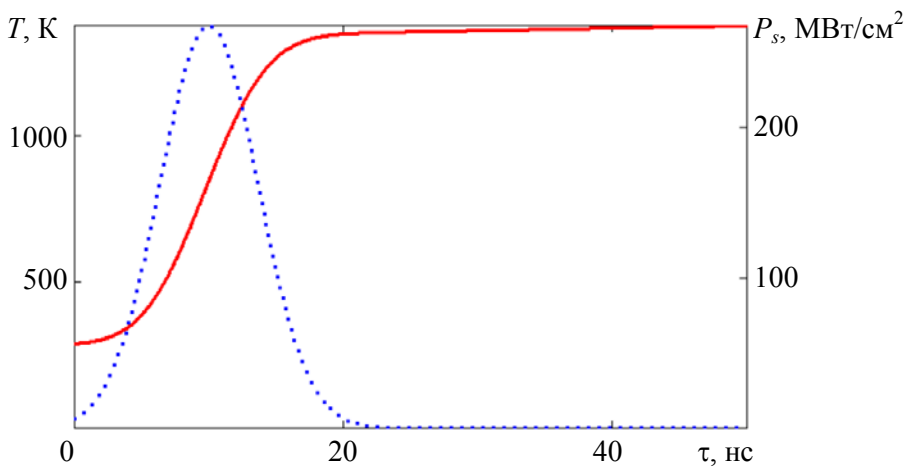


Рис. 3. График зависимости температуры слоя InGaAs (2 мкм) (-) и плотности мощности импульса (•) от времени воздействия при 267,1 МВт/см²

Fig. 3. Temperature of the InGaAs layer (2 μm) (-) and pulse power density (•) as a function of exposure time at 267.1 MW/cm²

Как следует из результатов исследований деградации фотодиодов [1, 3, 4, 8–12, 16], нагрев материала до температуры плавления к моменту окончания лазерного импульса приводит к необратимым изменениям его объемной структуры. Однако в зависимости от глубины проплавления слоя изменение характеристик фотодиодов может иметь разный характер. Ожидается, что воздействие ниже 18,21 МВт/см² не повлияет на характеристики фотодиодов, а воздействие с плотностью мощности в диапазоне от 18,21 до 267,1 МВт/см² приведет к изменению темного тока.

Постановка эксперимента

Исследование изменения фотоэлектрических параметров *p-i-n* фотодиодов в результате мощной лазерной засветки проводилось

для случая локального воздействия сфокусированного излучения на чувствительную площадку. В качестве источника лазерного излучения использовался твердотельный одномодовый (TEM₀₀) лазер на основе иттербий-эрбиевого фосфатного стекла с полупроводниковой накачкой, который работает в режиме модуляции добротности и излучает в моноимпульсном режиме на длине волны $\lambda = 1,535$ мкм. Длительность импульсов лазера по уровню полуамплитуды составляет 8,6 нс при энергии импульса, равной 2,2 мДж, а диаметр и расходимость пучка лазера по уровню интенсивности $1/e^2$ не превышают 1,5 мм и 4,3 мрад, соответственно.

Для засветки фотодиода пятном, сопоставимым по размеру с чувствительной площадкой, была разработана оптическая схема фокусировки и ослабления лазерного луча, состоящая из телескопа, фильтров, фокусирующей линзы (рис. 4).

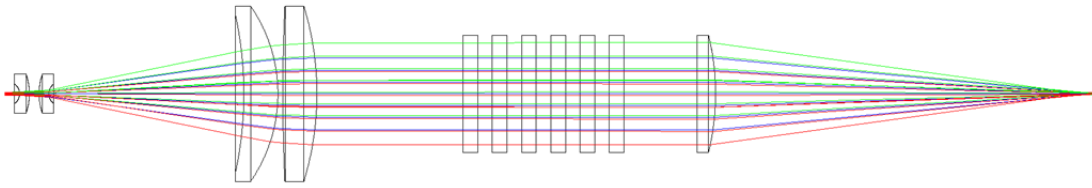


Рис. 4. Оптическая схема фокусировки и ослабления лазерного луча
Fig. 4. Optical system for focusing and attenuating the laser beam

По результатам моделирования хода лучей для рассматриваемой оптической схемы было установлено, что геометрический радиус сфокусированного пятна по уровню $1/e$ составил 39 мкм , что соответствует площади $S = 4,8 \times 10^{-9} \text{ м}^2$ эквивалентного по энергии импульса с прямоугольным профилем распределения интенсивности.

Разработанная оптическая схема была интегрирована в экспериментальную установку, структура которой представлена на рисунке 5.

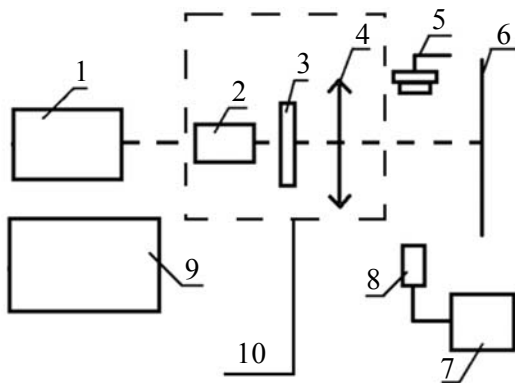


Рис. 5. Полная схема экспериментальной установки
Fig. 5. Complete system of the experimental setup

- Составные части установки указаны далее:
1. Твердотельный одномодовый иттербий-эрбиевый излучатель;
 2. Телескоп;
 3. Кассета с фильтрами;
 4. Фокусирующая линза;
 5. Цифровой USB микроскоп;
 6. Площадка для размещения исследуемых образцов фотодиодов;
 7. Портативный измеритель мощности и энергии лазера Vega «OPHIR»;
 8. Датчик измерительный пирозлектрический;
 9. Источник питания постоянного тока GW Instek GPS-3030D;
 10. Система фокусировки и ослабления лазерного луча.

Помимо теоретического расчета размера пучка в фокальной плоскости фокусирующей линзы также были проведены измерения распределения интенсивности пучка при помощи профилометра. По результатам измерений после пересчета радиус лазерного пучка в перетяжке по уровню $1/e$ составил $40,2 \text{ мкм}$ (рис. 6), что схоже со значением, полученным с помощью теоретических расчетов.

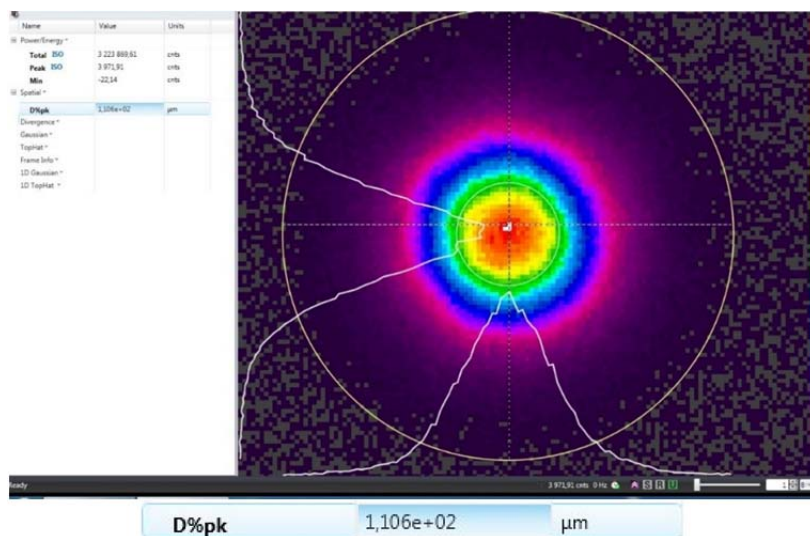


Рис. 6. Фотография профиля лазерного пучка в перетяжке, диаметр которого составил $110,6 \text{ мкм}$ по уровню $1/e^2$
Fig. 6. Photograph of the laser beam profile at the waist; the diameter is 110.6 µm at the $1/e^2$ level

Для более точного определения пороговой плотности мощности была произведена оценка погрешностей нестабильности работы лазера, измерения диаметра пучка, длительности импульса, а также погрешность измерения энергии лазерного импульса.

В эксперименте применялся высокоэнергетический лазер, идентичный лазеру дальномера, к которому не предъявляется жестких требований по стабильности энергетики импульса. Однако для определения пороговой плотности мощности воздействия на фотодиоды необходимо точно описать разброс энергии лазерного импульса. Поэтому в работе были проведены

измерения, по которым рассчитывались значения СКО энергии воздействия для диапазона ослаблений лазерного излучения, устанавливаемого набором оптических фильтров. Для каждого набора оптических фильтров было проведено по 20 замеров энергии лазерного импульса. По результатам этих измерений, а также при известных величинах математического ожидания и дисперсий для длительности импульса, энергии импульса, диаметра сфокусированного лазерного луча были рассчитаны относительные и абсолютные погрешности пороговой плотности мощности для каждого набора фильтров, которые представлены в таблице 2.

Таблица 2

Значения плотности мощности лазерных импульсов с учетом относительной и абсолютной погрешностей

Количество фильтров	МО энергии, мДж	СКО, мДж	$\frac{\Delta P_s}{P_s}$, %	ΔP_s , МВт/см ²	$P_s \pm \Delta P_s$, МВт/см ²
16	0,076	0,00499	7,72	7,18	92,99 ± 7,18
15	0,085	0,00556	7,49	7,79	104,00 ± 7,79
14	0,106	0,00614	6,52	8,45	129,70 ± 8,45
13	0,122	0,00656	5,98	8,93	149,27 ± 8,93
12	0,144	0,00708	5,42	9,55	176,19 ± 9,55
11	0,169	0,00747	4,85	10,04	206,78 ± 10,04
10	0,211	0,00892	4,56	11,77	258,17 ± 11,77
9	0,266	0,01022	4,11	13,39	325,47 ± 13,39
8	0,309	0,01130	3,89	14,74	378,08 ± 14,74
7	0,367	0,01235	3,59	16,11	449,05 ± 16,11
6	0,429	0,01337	3,33	17,47	524,91 ± 17,47
5	0,526	0,01418	2,91	18,74	644,76 ± 18,74

Результаты и их обсуждение

В рамках эксперимента проводилось исследование на 24 образцах кристаллов фотодиодов. Воздействие на фотодиоды проводилось со значениями плотности мощности, представленными в столбце « $P_s \pm \Delta P_s$, МВт/см²» таблицы 2.

Образцы 1, 2 были подвергнуты последовательному лазерному излучению восемью импульсами на промежутке от 85,81 до 338,86 МВт/см². Было обнаружено, что темновые токи фотодиодов существенно вырастают при воздействии плотностью мощности выше

185,74 МВт/см². Поэтому образцы 5, 6 были подвергнуты последовательному лазерному излучению пятью импульсами на промежутке от 85,81 до 158,2 МВт/см². Также, образцы 7–14 были подвергнуты лазерному излучению восемью импульсами по отдельности на промежутке от 166,64 до 338,86 МВт/см² (один импульс при одном наборе фильтров). После каждого воздействия контролировалось значение темнового тока фотодиодов.

Для определения степени деградации фотодиодов сопоставлялось значение темнового тока фотодиода после воздействия с его значением перед воздействием.

Полученные зависимости увеличения темнового тока от плотности мощности воздействия позволяют выделить два участка, характеризующих ключевые изменения темнового тока фотодиода:

- до $166,64 \text{ МВт/см}^2$, на котором одиночные и последовательные импульсы приводят к уменьшению значений темнового тока образцов (рис. 7);
- после $216,82 \text{ МВт/см}^2$, на котором одиночные и последовательные импульсы приводят к увеличению значений темнового тока образцов (рис. 8).

Согласно результатам моделирования плотность мощности $267,1 \text{ МВт/см}^2$ приводит к плавлению активного слоя на всю его глу-

бину, составляющую 2 мкм . Сопоставляя это значение с результатами экспериментальных данных, можно сделать вывод о том, что незначительное уменьшение темновых токов образцов возможно только при частичном проплавлении активного слоя фотодиода и его дальнейшей рекристаллизации. Наиболее вероятным процессом, объясняющим механизм уменьшения темновых токов, является повышение структурной целостности эпитаксиальных слоев при плавлении и последующем отвердевании. При увеличении плотности мощности воздействия до значений полного проплавления активного слоя происходит существенная деградация фотодиодов, выраженная в увеличении значения темновых токов.

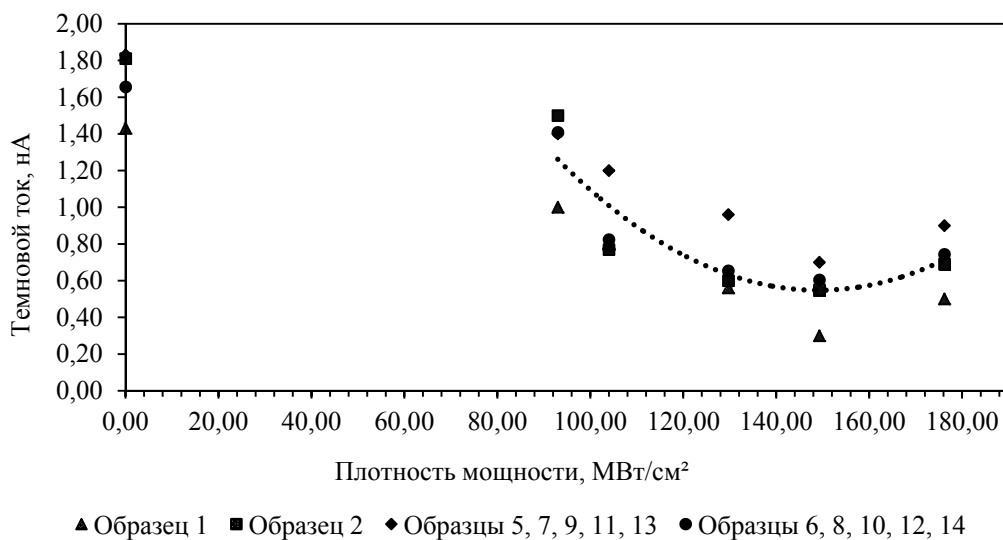


Рис. 7. Зависимость темновых токов всех образцов от плотности мощности на участке до $185,74 \text{ МВт/см}^2$
Fig. 7. Dark current of all samples as a function of power density in the range up to $185,74 \text{ MW/cm}^2$

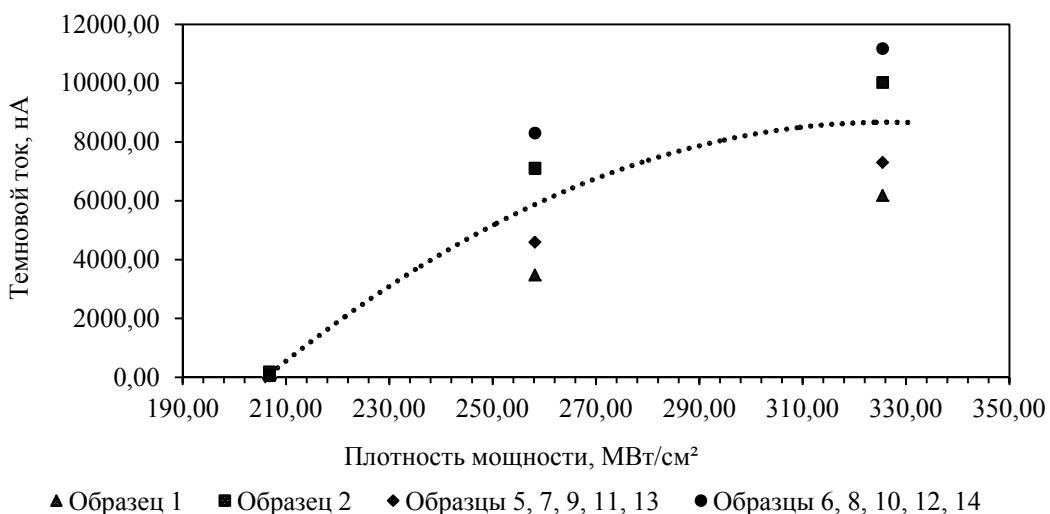


Рис. 8. Зависимость темновых токов всех образцов от плотности мощности на участке от $196,74$ до $338,86 \text{ МВт/см}^2$
Fig. 8. Dark current of all samples as a function of power density in the range from $196,74$ to $338,86 \text{ MW/cm}^2$

Образцы 3, 4 были подвергнуты последовательному лазерному излучению на промежутке от 246,4 до 663,5 МВт/см². Образцы 15–24 были подвергнуты лазерному излучению по отдельности на промежутке от 246,4 до 663,5 МВт/см².

Исследование воздействия лазерного излучения на фотодиоды в диапазоне плотностей мощности от 246,4 до 663,5 МВт/см² показало монотонное возрастание диаметра образующихся абляционных кратеров (рис. 9). При этом экспериментально было установлено, что пороговая плотность мощности P_{s_0} , вызывающая появление абляционных кратеров, лежит в диапазоне между 267,1 и 338,86 МВт/см².

Для оценки точности и корректности полученных результатов было проведено сравнение экспериментальных данных с расчётной зависимостью диаметра абляционных кратеров d_c (рис. 10), следующей из теоретической модели [9]:

$$d_c = d \sqrt{\frac{1}{2} \ln \left(\frac{P_s}{P_{s_0}} \right)}, \quad (8)$$

где d – диаметр лазерного пучка на уровне $1/e^2$ от максимума интенсивности, равный 110,4 мкм; P_{s_0} – пороговая плотность мощности лазерного излучения, вызывающая появление абляционных кратеров.

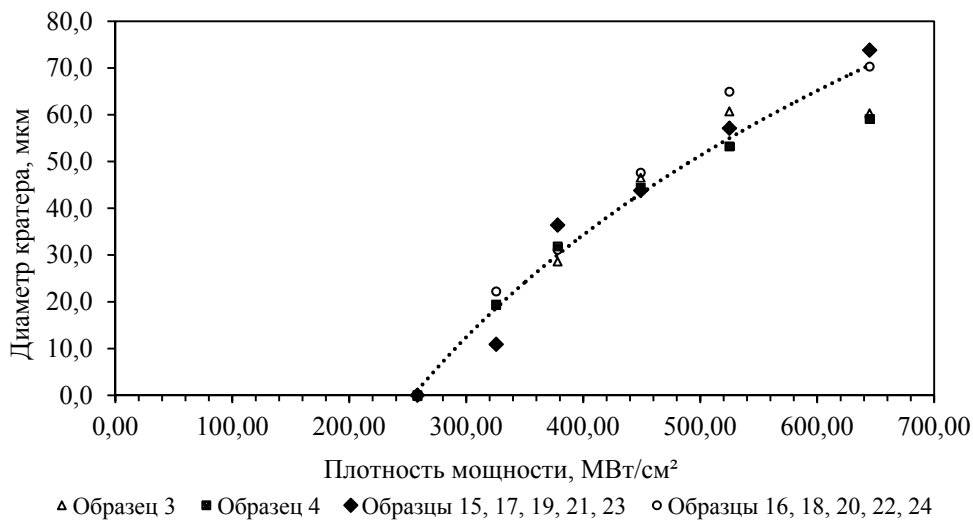


Рис. 9. Зависимость диаметра кратеров всех образцов от плотности мощности
Fig. 9. Crater diameter of all samples as a function of power density

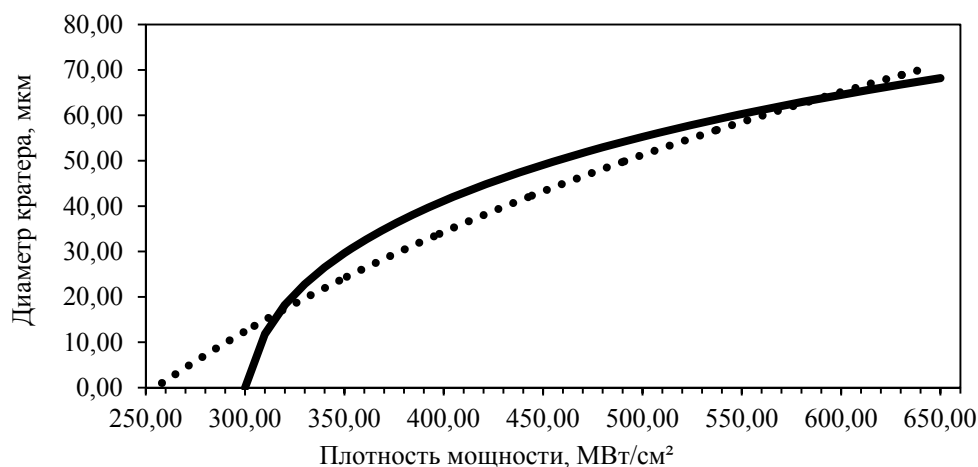


Рис. 10. Сравнение аппроксимации экспериментальных данных (•) и зависимости, полученной на основе теоретической модели (–)
Fig. 10. Comparison of the experimental data approximation (•) and the dependence obtained from the theoretical model (–)

Поскольку экспериментальное значение P_{s_0} лежит в диапазоне от 267,1 до 338,86 МВт/см², то в качестве пороговой плотности мощности для аналитической модели (8) было принято среднее арифметическое значение данного диапазона, составляющее ≈ 303 МВт/см². Этот выбор обеспечивает согласованность модели с экспериментальными данными вблизи порога и является обоснованной оценкой в условиях отсутствия единого точного теоретического значения.

Сравнение экспериментальной зависимости диаметра абляционных кратеров с расчётной кривой, построенной по модели порогового испарения (8) с использованием определённой из эксперимента пороговой плот-

ности мощности $P_{s_0} = 303$ МВт/см², показывает удовлетворительное количественное согласие.

При этом для плотности мощности воздействия от ~ 325 до ~ 450 МВт/см² расхождение между двумя зависимостями не превышает 30 %, а при мощности свыше 450 МВт/см² расхождение уменьшается до 10 %. Таким образом, в диапазоне плотности мощности воздействия свыше 450 МВт/см² можно с высокой степенью достоверности определить размер пятна воздействующего лазерного излучения по геометрии абляционного кратера.

Общие результаты эксперимента представлены в таблице 3.

Таблица 3

Результаты эксперимента

Показатель	Значение
Пороговая плотность мощности излучения, не оказывающего воздействия на фотодиоды	До 18,21 МВт/см ²
Пороговая плотность мощности излучения, приводящего к уменьшению темнового тока фотодиодов	От 18,21 до 166,64 МВт/см ²
Пороговая плотность мощности излучения, вызывающего прекращение работоспособного состояния фотодиода	От 166,64 до 216,82 МВт/см ²
Пороговая плотность мощности излучения, вызывающего появление абляционных кратеров	От 267,1 до 338,86 МВт/см ²

Заключение

В результате были получены значения плотности мощности лазерного воздействия колоколообразным импульсом и длительностью 8,6 нс, приводящие к достижению температуры плавления (1373 К) на поверхности активного слоя и на глубине 2 мкм:

1) плотность мощности, приводящая к нагреву поверхности активного i -слоя InGaAs $p-i-n$ фотодиода до температуры 1373 К, составила 18,21 МВт/см²;

2) плотность мощности, приводящая к нагреву активного i -слоя InGaAs $p-i-n$ фотодиода на глубине 2 мкм до температуры 1373 К, составила 267,1 МВт/см².

Проведение эксперимента по определению стойкости InGaAs/InP $p-i-n$ фотодиода к мощной лазерной засветке показало, что уровень плотности мощности воздействия порядка 10^8 Вт/см² (от 246,23 до 338,86 МВт/см²) лазерного импульса с длительностью 8,6 нс и

с гауссовым распределением интенсивности пучка, сфокусированного в пятно по уровню $1/e$ с радиусом 39 мкм, приводит к увеличению темнового тока и ухудшению чувствительности InGaAs $p-i-n$ фотодиода.

При этом работоспособность фотодиода теряется при воздействии излучения плотностью мощности от 166,64 до 216,82 МВт/см² до появления абляционных кратеров. Также было обнаружено, что воздействие серий из нескольких импульсов, энергия которых лежит в диапазоне мощностей от 8,59 до 18,6 КВт, что соответствует диапазону плотности мощности от 85,81 до 185,74 МВт/см², приводит к незначительному уменьшению значений темновых токов у исследуемых фотодиодов. Наиболее вероятным процессом, объясняющим механизм уменьшения темновых токов, является повышение структурной целостности эпитаксиальных слоев при плавлении и последующем отвердевании.

На основании проведенных исследований установлено, что формирование абляционных кратеров излучением с длиной волны $\lambda = 1,535$ мкм и длительностью импульса $\tau = 8,6$ нс начинается в диапазоне от 267,1 до 338,86 МВт/см². Наблюдаемая зависимость диаметра кратера от плотности мощности носит логарифмический характер, что соответствует модели теплового повреждения от источника с гауссовым профилем интенсивности.

Полученные зависимости диаметра абляционного кратера и величины темнового тока фотодиода от плотности мощности излучения позволяют оценить как пороговую плотность мощности, так и пороговую импульсную мощность воздействия на фотодиод. Это часто необходимо при анализе причин отказов фотоприемных устройств.

Авторы выражают благодарность коллективам научно-производственного центра 660 и отдела 661 НИИ «ПОЛЮС» за всестороннюю поддержку в проведении работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зверев Г. М., Землянов М. М., Короннов А. А. / Прикладная физика. 2015. № 2. С. 79–83.
2. Короннов А. А., Зверев Г. М., Землянов М. М., Жарикова Е. В., Марсагишвили Д. В. / Прикладная физика. 2015. № 4. С. 54–58.
3. Короннов А. А., Салова Н. Ф., Землянов М. М., Гринин А. В., Сафутин А. Е., Кузнецов Е. В., Ладугин М. А., Кузнецов М. Ю., Брагин Н. Н., Мамин А. В. / Квантовая электроника. 2022. Т. 52. № 7. С. 671–675.
4. Короннов А. А., Сафутин А. Е., Землянов М. М., Зверев Г. М. / Прикладная физика. 2015. № 6. С. 65–69.
5. Короннов А. А., Землянов М. М., Сафутин А. Е., Кузнецов М. Ю., Журавлев Н. О. / Успехи прикладной физики. 2023. Т. 11. № 1. С. 32–41.
6. Лыков А. В. Теория теплопроводности. – М.: Высшая школа, 1967. С. 83–84.
7. Гаврина П. С., Подоскин А. А., Шушканов И. В., Слипченко С. О., Пухтин Н. А., Багаев Т. А., Ладугин М. А., Мармалюк А. А., Симаков В. А. / Квантовая электроника. 2024. Т. 54. № 4. С. 218–223.
8. Хорунжий И. А., Доманевский Д. С., Малышев С. А., Чиж А. Л. / Труды БГТУ. 2013. № 6. С. 72–75.
9. Щекин А. С., Петровский В. Н., Гавриков А. А., Марин Д. В., Иванов А. А. / Ядерная физика и инжиниринг. 2023. Т. 14. № 3. С. 303–310.
10. Arora V. K., Dawar A. L. / Applied Optics. 1996. Vol. 35. № 36. P. 7061–7065.
11. Bacher F. R., Blakemore J. S., Ebner J. T., Arthur J. R. / Physical Review B. 1988. Vol. 37. № 5. P. 2551–2557.
12. Bartoli F., Esterowitz L., Allen R., Kruer M. / Journal of Applied Physics. 1976. Vol. 47. № 7. P. 2875–2882.
13. Chen L., Liu H-X., Jin G-Y., Wang D., Wei Z. / Journal of Russian Laser Research. 2020. Vol. 41. P. 384–389.
14. Chen L., Wang D., Jin G-Y., Wei Z. / Crystals. 2021. Vol. 11. № 8. P. 884.
15. Chen L. / Proceedings of SPIE. 2020. Vol. 11562. P. 115620J.
16. Matsuoka Y., Usami A. / Journal of Physics D: Applied Physics. 1974. Vol. 7. № 9. P. 1259–1269.
17. Passler R. / AIP Advances. 2013. Vol. 3. P. 1–34.
18. Wang K. X., Yu X., Li P., Wang T. / Laser Physics. 2020. Vol. 30. № 076002, 1–7.
19. Watkins S. E., Zhang C. Z., Walser R. M., Becker M. F. / Applied Optics. 1990. Vol. 29. № 6. P. 827–835.

PACS: 42.62.-b, 85.60.Dw, 42.65.Re

Threshold power density of mono-pulse nanosecond laser radiation for back-illuminated InGaAs p-i-n photodiodes

K. D. Belik^{1,2*}, A. A. Koronnov¹, A. M. Tiptiukh², and D. O. Mityagin¹

¹ RUDN University, Moscow, 117198 Russia

* E-mail: kirill.belik.science@mail.ru

² Joint Stock Company "Research Institute" Polyus" of M. F. Stelmakh, Moscow, 117342 Russia

Received 27.11.2025; revised 5.02.2026; accepted 27.04.2026

The value of mono-pulse laser radiation power density with a wavelength $\lambda = 1535$ nm and a duration of 8.6 ns is determined, leading to degradation of the surface of the sensitive site of the inverse In_{0.53}Ga_{0.47}As p-i-n photodiode. Investigated the nature of the increase of dark current and diameter of craters depending on laser power.

Keywords: InGaAs p-i-n photodiode, laser heating, dark current, backlighting.

REFERENCES

1. Zverev G. M., Zemlyanov M. M., and Koronov A. A., *Applied Physics*, № 2, 79–83 (2015) [in Russian].
2. Koronov A. A., Zverev G. M., Zemlyanov M. M., Zharicova E. V., and Marsagishvili D. V., *Applied Physics*, № 4, 54–58 (2015) [in Russian].
3. Koronov A. A., Salova N. F., Zemlyanov M. M., Grinin A. V., Safutin A. E., Kuznetsov E. V., Ladugin M. A., Kuznetsov M. Yu., Bragin N. N., and Mamin A. V., *Quantum Electronics* **52** (1), 106–112 (2025) [in Russian].
4. Koronov A. A., Safutin A. E., Zemlyanov M. M., and Zverev G. M., *Applied Physics*, № 6, 65–69 (2015) [in Russian].
5. Koronov A. A., Zemlyanov M. M., Safutin A. E., Kuznetsov M. Yu., and Zhuravlev N. O., *Usp. Prikl. Fiz. (Advances in Applied Physics)* **11** (1), 32–41 (2023) [in Russian].
6. Lykov A. V. *Teoriya teploprovodnosti*. Moscow: Vysshaya Shkola, 1967, pp. 83–84 [in Russian].
7. Gavrina P. S., Podoskin A. A., Shushkanov I. V., Slipchenko S. O., Pikhtin N. A., Bagaev T. A., Ladugin M. A., Marmalyuk A. A., and Simakov V. A., *Quantum Electronics* **51**, 525–532 (2024).
8. Khorunzhiy I. A., Domanevsky D. S., Malyshev S. A., Chizh A. L., *Proceedings of BSTU*, № 6, 72–75 (2013) [in Russian].
9. Shchekin A. S., Petrovskiy V. N., Gavrikov A. A., Marin D. V., and Ivanov A. A., *Nuclear Physics and Engineering* **14** (3), 303–310 (2023) [in Russian].
10. Arora V. K. and Dawar A. L., *Appl. Opt.*, **35** (36), 7061–7065 (1996).
11. Bacher F. R., Blakemore J. S., Ebner J. T., and Arthur J. R., *Phys. Rev. B*, **37** (5), 2551–2557 (1988).
12. Bartoli F., Esterowitz L., Allen R., and Krueger M., *J. Appl. Phys.*, **47** (7), 2875–2882 (1976).
13. Chen L., Liu H-X., Jin G-Y., Wang D., and Wei Z., *J. Russ. Laser Res.* **41**, 384–389 (2020).
14. Chen L., Wang D., Jin G-Y., and Wei Z., *Cryystals*, **11** (8), 884 (2021).
15. Chen L., *Proc. SPIE* **11562**, 115620J (2020).
16. Matsuoka Y. and Usami A., *Journal of Physics D: Applied Physics* **7**, 1259–1269 (1974).
17. Passler R., *AIP Advances* **3**, 1–34 (2013).
18. Wang K. X., Yu X., Li P., and Wang T., *Laser Phys.* **30**, 076002 (2020).
19. Watkins S. E., Zhang C. Z., Walser R. M., and Becker M. F., *Appl. Opt.* **29** (6), 827–835 (1990).

Об авторах

Белик Кирилл Денисович, аспирант, Российский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы, Инженерная академия, Базовая кафедра «Нанотехнологии и микросистемная техника» (117198, Россия, Москва, ул. Миклухо-Маклая, д. 6); инженер, АО «НИИ «Полюс» им. М. Ф. Стальмаха» (117342, Россия, Москва, ул. Введенского, д. 3, к. 2). E-mail: kirill.belik.science@mail.ru SPIN-код: 4114-6337

Короннов Алексей Алексеевич, к.т.н., Российский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы, Инженерная академия, Базовая кафедра «Нанотехнологии и микросистемная техника» (117198, Россия, Москва, ул. Миклухо-Маклая, д. 6). E-mail: koronov_aa@pfur.ru SPIN-код: 9854-4380

Типтюх Алексей Максимович, аспирант, инженер 2 категории, АО «НИИ «Полюс» им. М. Ф. Стальмаха» (117342, Россия, Москва, ул. Введенского, д. 3, к. 2). E-mail: lesha.tiptyukh@mail.ru

Митягин Даниил Олегович, ассистент, Российский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы, Инженерная академия, Базовая кафедра «Нанотехнологии и микросистемная техника» (117198, Россия, Москва, ул. Миклухо-Маклая, д. 6). E-mail: mityagin_do@pfur.ru

Правила направления, рецензирования и опубликования научных статей (в редакции 2026 г.)

1. Журнал «Успехи прикладной физики» предназначен для публикации развернутых статей и обзоров по последним наиболее значимым достижениям в области физики, имеющих перспективу прикладного (технического и научного) применения. Журнал входит в новый Перечень ВАК, вступивший в действие 1 декабря 2015 г.

Направляя рукопись статьи в редакцию журнала, авторы передают редколлегии, учредителю и издателю журнала безвозмездное неисключительное право опубликовать ее на русском языке в качестве статьи в печатной версии журнала, в электронной версии журнала в сети Интернет и на лазерных дисках. При этом за авторами сохраняются их интеллектуальные права на рукопись статьи (в т. ч. «авторское право»). В связи с этим и с учетом Четвертой части (Раздел VII) Гражданского Кодекса РФ авторами должно быть представлено в редакцию письмо в следующей форме:

Лицензионный договор о передаче права на публикацию (издательский лицензионный договор)

Мы, нижеподписавшиеся, авторы рукописи _____ предоставляем редколлегии, редакции, учредителю и издателю журнала «Успехи прикладной физики» безвозмездную простую (неисключительную) лицензию на публикацию этой рукописи статьи как в печатной, так и в электронной версиях журнала.

Мы подтверждаем, что данная публикация не нарушает интеллектуальных прав других лиц или организаций. Подписи авторов: _____ (ф. и. о., ученая степень, дата)

Статья должна быть подписана всеми авторами. В случае нескольких авторов указывается фамилия автора, ответственного за переписку с редакцией. Рукопись статьи направляется на адрес редакции журнала: 111538, Москва, ул. Косинская, д. 9, АО «НПО «Орион», Редакция журнала «Успехи прикладной физики» или по электронной почте: advance@orion-ir.ru

2. Рукопись статьи в редакцию представляется обязательно на русском языке.

3. Рукопись статьи должна сопровождаться экспертным заключением о возможности публикации в открытой печати, оформленным в установленном порядке.

4. Объем статьи (без рисунков) не должен превышать **12 страниц** формата А4 при однократном межстрочном интервале, а объем статьи обзорного характера – **не более 25 страниц**. Материал статьи представляется в печатном виде (на бумажном носителе) и в электронном варианте на CD/DVD-диске с текстом в формате Word (гарнитура шрифта – Times New Roman, размер шрифта – 12), причем текст уже должен содержать в нужном месте рисунки и подписи под ними (**на русском и английском языках**). Однако следует избегать приведения в тексте излишне подробных и громоздких математических преобразований и выражений. Оформление статьи следующее:

– название раздела журнала;

– индекс УДК;

– код классификации PACS (https://publishing.aip.org/wp-content/uploads/2019/01/PACS_2010_Alpha.pdf);

– заголовок статьи;

– инициалы и фамилии авторов;

– **аннотация статьи (10–15 строк с раскрытием цели работы и её основных результатов) должна отражать следующие моменты (Что исследовалось; Как исследовалось; Что получили; Зачем и кому это нужно);**

– ключевые слова;

– шифр научной специальности.

5. Основной текст статьи должен начинаться разделом «Введение» с четкой постановкой цели и задач работы, сопровождаемой аргументами в пользу ее выполнения на фоне существующего состояния затронутой в статье проблемы. Дальнейший текст статьи также должен иметь смысловые рубрикаторы (разделы и подразделы) без их нумерации. Заканчиваться статья должна отдельным разделом «Заключение» с перечислением основных результатов, следующих из них выводов и, по возможности, предложений по развитию исследований и использованию их результатов.

Внизу первой страницы текста помещается отдельный абзац (полужирным шрифтом), содержащий контактную информацию об авторе (или авторах) (**обязательный раздел**): фамилия, имя, отчество (полностью), **e-mail (всех авторов)**, профили и регистрационные номера в наукометрических базах данных (SPIN-код, РИНЦ Author ID, ArXiv Author ID, Orcid ID, Scopus Author ID), ученая степень, звание, должность, почтовый адрес предприятия).

Также необходимо указать ответственного за переписку с редакцией.

Авторы могут предложить возможных рецензентов (2–3 человека с указанием ФИО (полностью), места работы и адрес электронной почты). При этом предполагаемые кандидаты не должны работать в учреждениях, в которых работают авторы.

После основного текста – список использованных источников под названием «Список литературы». Примеры обозначения в разделе «Список литературы» использованных источников.

Ссылка на **статьи** дается следующим образом: Фамилия И.О., название журнала, год, том, номер, номер страницы.

Яковлева Н.И., Болтарь К. О. Бурлаков И. Д., Старцев В. В. / Успехи прикладной физики. 2025. Т. 13. № 5. С. 378–419; <https://doi.org/10.51368/2307-4469-2025-13-5-378-419>. EDN: AVYJVV
Lang D. V. / J. Appl. Phys. 1974. Vol. 45. № 7. P. 3023.

Ссылка на **книги**: Фамилия И.О., название книги, город, издательство, год, ISBN (При ссылке на определенную главу или страницу в книге после года ставится номер страницы.),

Корн Г., Корн Е. Справочник по математике. – М.: Наука, 1974.

Биберман Л. М., Воробьев В. С., Якубов И. Т. Кинетика неравновесной низкотемпературной плазмы. – М.: Наука, 1982. С. 371.

Ультрафиолетовые технологии в современном мире / под ред. Кармазинов Ф. В., Костюченко С. В., Кудрявцев Н. Н. – Долгопрудный: Интеллект, 2012.

Ссылка на **материалы конференции**: Фамилия И.О., название публикации, место и дата проведения, номера страниц.

Романов А. В., Степович М. А., Филиппов М. Н. / Труды XVII Международного совещания «Радиационная физика твердого тела». – Севастополь, 2007. С. 592–599.

Ссылка на **патенты**: Фамилия И.О., название, вид, номер, год.

Давыдов С. Г., Долгов А. Н., Якубов Р. Х. Вакуумный искровой разрядник. Патент на изобретение № 2654494 (РФ). 2018.

Ссылка на **диссертации и авторефераты**: Фамилия И.О., название работы (автореферата), дисс. ... канд. (д-ра) физ.-мат. наук, город, организация, год.

Гречихин В. А. Разработка и анализ компьютерных алгоритмов обработки одночастичных сигналов лазерных доплеровских анемометров: Автореф. дисс. канд. техн. наук. – М.: МЭИ, 1996.

Далее размещается подробная англоязычная информация о статье, необходимая для индексирования всего журнала, данной статьи и её авторов в международных наукометрических базах данных, а именно: PACS, название статьи, фамилия и инициалы авторов (английская транслитерация), предприятие, его почтовый адрес, e-mail автора (авторов), аннотация, ключевые слова (Keywords), пристатейная библиография (References); поскольку журнал распространяется и за рубежом, редакция оставляет за собой право корректировать английскую часть текста без изменения его смысла.

Оформление пристатейной библиографии в англоязычной части статьи (References) имеет свои особенности. В частности, если цитируемая книга или монография является русскоязычным переводом с зарубежного издания, то указываются исходные данные этого издания (авторы, название книги, издательство, город или страна, год издания), а также русскоязычное издательство и год издания на русском языке. Ниже приведены основные примеры обозначения использованных источников в разделе References:

Статья из журнала:

Iakovleva N. I., Boltar K. O., Burlakov I. D. and Startsev V. V., Usp. Prikl. Fiz. (Advances in Applied Physics) 13 (5), 378–419 (2025); <https://doi.org/10.51368/2307-4469-2025-13-5-378-419>. EDN: AVYJVV [in Russian].

Lang D. V., J. Appl. Phys. 45 (7), 3023 (1974).

Примечание: если русскоязычный журнал имеет печатный англоязычный аналог, то используется английское название аналога и номера страниц должны быть указаны из него. Если англоязычного аналога нет, то применяется английская транслитерация русскоязычного названия.

Книга:

Korn G. and Korn E. Mathematical Handbook. New York-London: Mcgraw-Hill Book Company, 1968; Moscow: Nauka, 1974.

Ultraviolet technologies in the modern world / ed. Karmazinov F. V., Kostyuchenko S. V., Kudryavtsev N. N. Dolgoprudny, Intellect, 2012 [in Russian].

Материалы конференции:

Romanov A. V., Stepovich M. A., and Filippov M. N. Proc. XVII Intern. Meeting on Radiation Physics of Solid State. Sevastopol, 2007, pp. 592–599.

Патенты:

Davydov S. G., Dolgov A. N., Yakubov R. H. Vacuum spark gap. Patent for invention № 2654494 (RF). 2018.

Диссертации и авторефераты:

Grechikhin V. A. Development and analysis of computer algorithms for processing single-particle signals of laser Doppler anemometers: Abstract. Diss. Candidate of Technical Sciences. M., MEI, 1996.

6. Список использованных источников («Список литературы») должен соответствовать всем ссылкам на внешние источники в тексте статьи. Эти ссылки оформляются в квадратных скобках, например, [1–3], [7, 8]. Внутренние ссылки, т. е. ссылки на формулы, рисунки и таблицы статьи оформляются с использованием круглых скобок, например, формула (3), уравнение (1), (рис. 2), (табл. 3). Любые ссылки в подписях к рисункам и в самих рисунках не рекомендуются.

7. Количество рисунков и фотографий для типовой статьи не должно превышать 10. Если один рисунок содержит два, три или более вариантов графических (или фото) изображений типа «рис. 2а», «рис. 2б» и т. д., то каждый отдельный вариант в этом случае засчитывается как отдельный рисунок. При превышении вышеуказанных лимитов на количество рисунков (фотографий) статья возвращается авторам на переработку. Графика (черно-белая и цветная) представляется непосредственно в нужном месте в статье и в желаемом масштабе. Рядом с осями графиков указываются отображаемые физические величины только (**строго!**) в символьной (буквенной) форме, а через запятую – размерность величины по-русски (прямым шрифтом). Различные кривые на графиках рекомендуется нумеровать, даже если они характеризуются отдельным цветом или типом линии. Графики представляются только (**строго!**) на белом фоне. Вспомогательные сетки на площади графика не допускаются.

8. **Подрисуночные подписи представляются на русском и английском языках.** Каждая подпись должна быть по возможности лаконичной, но емкой по содержанию. Любой указываемый в подписи физический (технический) символ должен иметь там же свое словесное раскрытие.

9. Простые формулы вводить в текст в формате используемого текстового редактора, более сложные формулы – с использованием редактора формул MathType. Стандартные математические обозначения (например, \max , \log , \sin , \exp и т. д.) должны быть набраны прямо. То же относится к цифрам и числам. Номера формул пишутся справа в круглых скобках. Для символьного обозначения не векторных физических (технических) величин использовать только латинский и греческий алфавиты, при этом в тексте для греческих букв использовать прямой шрифт, для латинских букв – наклонный шрифт (курсив). Векторы и матрицы обозначать полужирным прямым шрифтом (предпочтительнее) или стрелкой над курсивным символом вектора (менее желательно). Для нижних и верхних индексов применять арабские цифры, латинские или греческие буквы, но если индекс, обычно нижний, представляет собой краткую (сокращенную) форму русского слова-характеристики, то допустимо использовать в его обозначении русские буквы (прямым шрифтом), например $U_{\text{вх}}$, $I_{\text{вых}}$, $v_{\text{гр}}$ и т. п. Размерность физических величин обозначается всегда только по-русски прямым шрифтом.

10. Таблицы выполнять в соответствии со следующими требованиями: верхняя строка – наименование данных и размерность; следующие строки – сами данные.

11. Формулы, таблицы и рисунки должны иметь свою отдельную сквозную нумерацию. Если на конкретную формулу нет дополнительных (возвратных) ссылок в тексте или она в единственном числе, то нумерация ее не нужна. Единственная таблица и/или рисунок также не нумеруются.

12. Рукописи, а также CD/DVD-диски редакцией не возвращаются.

13. Авторы (или автор) каждой статьи после ее публикации в очередном номере журнала имеют право на получение от редакции электронной версии статьи в PDF-формате (редактор Adobe Acrobat).

14. При публикации в журнале каждая статья (в контактной информации) сопровождается сноской со знаком охраны авторского права ©, поставленным перед фамилией автора (фамилиями авторов) и годом издания. В статью указывается также дата поступления статьи в редакцию.

Успехи прикладной физики: Научно-технический журнал / ГНЦ РФ АО «НПО «Орион», 2026.
Том 14. № 2. С. 97–186.

Подписано в печать 27.04.2026

Формат А4. Бумага офсетная.

Печать цифровая.

Тираж 140 экз. Цена договорная.

Отпечатано в типографии ООО РПК «ВАШ ФОРМАТ»

Адрес: 119071, Москва, ул. Малая Калужская, 15

Тел. (495) 749-45-84