



ЖУРНАЛ
БЕЛОРУССКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА

ФИЗИКА

JOURNAL
OF THE BELARUSIAN STATE UNIVERSITY

PHYSICS

Издается с января 1969 г.
(до 2017 г. – под названием «Вестник БГУ.
Серия 1, Физика. Математика. Информатика»)
Выходит три раза в год

2

2022

МИНСК
БГУ

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Главный редактор	ВОРОПАЙ Е. С. – доктор физико-математических наук, профессор; профессор кафедры лазерной физики и спектроскопии физического факультета Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь. E-mail: voropay@bsu.by
Заместитель главного редактора	ТИВАНОВ М. С. – кандидат физико-математических наук, доцент; декан физического факультета Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь. E-mail: tivanov@bsu.by
Ответственный секретарь	КАБАНОВА О. С. – кандидат физико-математических наук; научный сотрудник лаборатории нелинейной оптики и спектроскопии кафедры лазерной физики и спектроскопии физического факультета Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь. E-mail: kabanovaos@bsu.by
<i>Анищик В. М.</i>	Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь.
<i>Бондаренко Г. Г.</i>	Московский институт электроники и математики Национального исследовательского университета «Высшая школа экономики», Москва, Россия.
<i>Жуковский П. В.</i>	Люблинский технический университет, Люблин, Польша.
<i>Кислицин С. Б.</i>	Институт ядерной физики Министерства энергетики Республики Казахстан, Алма-Ата, Казахстан.
<i>Козлов С. А.</i>	Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург, Россия.
<i>Кучинский П. В.</i>	НИУ «Институт прикладных физических проблем им. А. Н. Севченко» Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь.
<i>Максименко С. А.</i>	НИУ «Институт ядерных проблем» Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь.
<i>Маскевич С. А.</i>	Международный государственный экологический институт им. А. Д. Сахарова Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь.
<i>Машлан М.</i>	Оломоуцкий университет им. Палацкого, Оломоуц, Чехия.
<i>Патрин А. А.</i>	Кошалинский технический университет, Кошалин, Польша.
<i>Погребняк А. Д.</i>	Сумский государственный университет, Сумы, Украина.
<i>Рамакришна Редди К. Т.</i>	Университет Шри Венкатесвара, Тирупати, Индия.
<i>Ремнев Г. Е.</i>	Томский политехнический университет, Томск, Россия.
<i>Толстик А. Л.</i>	Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь.
<i>Туроверов К. К.</i>	Институт цитологии Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия.
<i>Ушаков Д. В.</i>	Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь.
<i>Хайнццманн Р.</i>	Институт физической химии Йенского университета, Йена, Германия.
<i>Чалов В. Н.</i>	Имперский колледж Лондона, Лондон, Великобритания.
<i>Шандаров С. М.</i>	Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники, Томск, Россия.

РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ

<i>Ануфрик С. С.</i>	Гродненский государственный университет им. Янки Купалы, Гродно, Беларусь.
<i>Гусев О. К.</i>	Белорусский национальный технический университет, Минск, Беларусь.
<i>Казак Н. С.</i>	Государственное научно-производственное объединение «Оптика, оптоэлектроника и лазерная техника» Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь.
<i>Килин С. Я.</i>	Национальная академия наук Беларуси, Минск, Беларусь.
<i>Кононов В. А.</i>	СП «ЛЮТИС ТИИ», Минск, Беларусь.
<i>Малышев А. М.</i>	Белорусский национальный технический университет, Минск, Беларусь.
<i>Пенязков О. Г.</i>	Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь.
<i>Пилипенко В. А.</i>	Государственный центр «Белмикросистемы» филиала НТЦ «Белмикросистемы» ОАО «Интеграл» – управляющей компании холдинга «Интеграл», Минск, Беларусь.
<i>Плетюхов В. А.</i>	Брестский государственный университет им. А. С. Пушкина, Брест, Беларусь.
<i>Семченко И. В.</i>	Государственное научно-производственное объединение «Оптика, оптоэлектроника и лазерная техника» Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь.
<i>Федосюк В. М.</i>	ГНПО «Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению», Минск, Беларусь.
<i>Шкадаревич А. П.</i>	Научно-производственное унитарное предприятие «Научно-технический центр “ЛЭМТ” БелОМО», Минск, Беларусь.

EDITORIAL BOARD

Editor-in-chief	VOROPAY E. S. , doctor of science (physics and mathematics), full professor; professor at the department of laser physics and spectroscopy, faculty of physics, Belarusian State University, Minsk, Belarus. E-mail: voropay@bsu.by
Deputy editor-in-chief	TIVANOV M. S. , PhD (physics and mathematics), docent; dean of the faculty of physics, Belarusian State University, Minsk, Belarus. E-mail: tivanov@bsu.by
Executive secretary	KABANOVA O. S. , PhD (physics and mathematics); researcher at the laboratory of nonlinear optics and spectroscopy, department of laser physics and spectroscopy, faculty of physics, Belarusian State University, Minsk, Belarus. E-mail: kabanovaos@bsu.by

<i>Anishchik V. M.</i>	Belarusian State University, Minsk, Belarus.
<i>Bondarenko G. G.</i>	Moscow Institute of Electronics and Mathematics of the National Research University «Higher School of Economics», Moscow, Russia.
<i>Chalov V. N.</i>	Imperial College London, London, United Kingdom.
<i>Heintzmann R.</i>	Institute of Physical Chemistry of the Jena University, Jena, Germany.
<i>Kislitsin S. B.</i>	Institute of Nuclear Physics of the Ministry of Energy of the Republic of Kazakhstan, Almaty, Kazakhstan.
<i>Kozlov S. A.</i>	Saint Petersburg National Research University of Information Technologies, Mechanics and Optics, Saint Petersburg, Russia.
<i>Kuchinski P. V.</i>	A. N. Sevchenko Institute of Applied Physical Problems of the Belarusian State University, Minsk, Belarus.
<i>Maksimenko S. A.</i>	Institute for Nuclear Problems of the Belarusian State University, Minsk, Belarus.
<i>Maskevich S. A.</i>	International Sakharov Environmental Institute of the Belarusian State University, Minsk, Belarus.
<i>Maslan M.</i>	Palacký University, Olomouc, Czech Republic.
<i>Patryn A. A.</i>	Politechnika Koszalińska, Koszalin, Poland.
<i>Pogrebnyak A. D.</i>	Sumy State University, Sumy, Ukraine.
<i>Ramakrishna Reddy K. T.</i>	Sri Venkateswara University, Tirupati, India.
<i>Remnev G. E.</i>	Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia.
<i>Shandarov S. M.</i>	Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics, Tomsk, Russia.
<i>Tolstik A. L.</i>	Belarusian State University, Minsk, Belarus.
<i>Turoverov K. K.</i>	Institute of Cytology, Russian Academy of Sciences, Saint Petersburg, Russia.
<i>Ushakov D. V.</i>	Belarusian State University, Minsk, Belarus.
<i>Zhukowski P. V.</i>	Lublin University of Technology, Lublin, Poland.

EDITORIAL COUNCIL

<i>Anufrik S. S.</i>	Yanka Kupala State University of Grodno, Grodno, Belarus.
<i>Fedosyuk V. M.</i>	State Scientific and Production Association «Scientific and Practical Materials Research Centre of NAS of Belarus», Minsk, Belarus.
<i>Gusev O. K.</i>	Belarusian National Technical University, Minsk, Belarus.
<i>Kazak N. S.</i>	State Scientific and Production Association «Optics, Optoelectronics and Laser Technology» of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus.
<i>Kilin S. Y.</i>	National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus.
<i>Kononov V. A.</i>	«LOTIS TII», Minsk, Belarus.
<i>Malyarevich A. M.</i>	Belarusian National Technical University, Minsk, Belarus.
<i>Penyazkov O. G.</i>	A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus.
<i>Pilipenko V. A.</i>	JSC «Integral», Minsk, Belarus.
<i>Pletyukhov V. A.</i>	Brest State University named after A. S. Pushkin, Brest, Belarus.
<i>Semchenko I. V.</i>	State Scientific and Production Association «Optics, Optoelectronics and Laser Technology» of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus.
<i>Shkadarevich A. P.</i>	Unitary Enterprise «STC “LEMT” of the BelOMO», Minsk, Belarus.

УДК 535.34+535.37

ЗАКОНОМЕРНОСТИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ИНДОТРИКАРБОЦИАНИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ С БЕЛКАМИ СЫВОРОТКИ КРОВИ ЧЕЛОВЕКА

Д. С. ТАРАСОВ^{1), 2)}, М. П. САМЦОВ¹⁾, Н. Н. КРАСНОПЕРОВ¹⁾

¹⁾Институт прикладных физических проблем им. А. Н. Севченко БГУ,
ул. Курчатова, 7, 220045, г. Минск, Беларусь

²⁾Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

Изучено взаимодействие индоотрикарбоцианиновых красителей и белков сыворотки крови человека. Определены спектрально-люминесцентные свойства красителей в бутаноле, натрий-калиевом фосфатном буфере Дюльбекко (0,14 моль/л) с рН 7,4 и растворах сыворотки крови человека. Показано, что спектральные свойства красителей в бутаноле значительно отличаются от спектральных свойств красителей в двух других растворах. Отмечено, что бутанол эффективно экстрагирует молекулы исследованных красителей, которые не образуют ковалентно связанные комплексы с компонентами сыворотки крови. Путем анализа продуктов экстракции определена доля ковалентно связанных комплексов красителей с белковыми молекулами. Установлено, что индоотрикарбоцианиновые красители с хлорзамещенным ортофениленовым мостиком в цепи сопряжения переходят в бутанол частично и степень экстракции зависит от соотношения концентраций красителя и белков. Так, при концентрации

Образец цитирования:

Тарасов ДС, Самцов МП, Красноперов НН. Закономерности комплексообразования индоотрикарбоцианиновых красителей с белками сыворотки крови человека. *Журнал Белорусского государственного университета. Физика*. 2022;2:4–11 (на англ.).
<https://doi.org/10.33581/2520-2243-2022-2-4-11>

For citation:

Tarasau DS, Samtsov MP, Krasnoperov NN. Regularities of complexation of indotricarbocyanine dyes with human blood serum proteins. *Journal of the Belarusian State University. Physics*. 2022;2:4–11.
<https://doi.org/10.33581/2520-2243-2022-2-4-11>

Авторы:

Дмитрий Сергеевич Тарасов – кандидат физико-математических наук, доцент; старший научный сотрудник лаборатории спектроскопии¹⁾, доцент кафедры лазерной физики и спектроскопии физического факультета²⁾.

Михаил Петрович Самцов – доктор физико-математических наук, доцент; заведующий лабораторией спектроскопии.

Никита Николаевич Красноперов – техник лаборатории спектроскопии.

Authors:

Dmitri S. Tarasau, PhD (physics and mathematics), docent; senior researcher at the laboratory of spectroscopy^a and associate professor at the department of laser physics and spectroscopy, faculty of physics^b.

dmitrij-tarasov@list.ru

<https://orcid.org/0000-0002-5008-5976>

Michael P. Samtsov, doctor of science (physics and mathematics), docent; head of the laboratory of spectroscopy.

samtsov@mail.ru

<https://orcid.org/0000-0002-8392-7463>

Nikita N. Krasnoperov, technician at the laboratory of spectroscopy.

nikita.krasnoperov2001@gmail.com

<https://orcid.org/0000-0002-8946-7250>

10 мкмоль/л в 5 % сыворотке крови человека степень экстракции данных красителей составляет ~50–60 %. Соответственно, доля молекул красителей в прочных ковалентно связанных комплексах с компонентами сыворотки крови равняется ~40–50 %. Однако краситель со свободной полиметиновой цепью экстрагируется практически полностью (степень экстракции 91,4 %). Индотрикарбоцианиновые красители можно эффективно использовать в качестве фотосенсибилизаторов при проведении фотодинамической терапии.

Ключевые слова: индотрикарбоцианиновые красители; комплексообразование; флуоресцентная спектроскопия; белки сыворотки крови; экстракция; фотосенсибилизаторы; фотодинамическая терапия.

REGULARITIES OF COMPLEXATION OF INDOTRICARBOCYANINE DYES WITH HUMAN BLOOD SERUM PROTEINS

D. S. TARASAU^{a, b}, M. P. SAMTSOV^a, N. N. KRASNOPEROV^a

^aA. N. Sevchenko Institute of Applied Physical Problems, Belarusian State University,
7 Kurčatava Street, Minsk 220045, Belarus

^bBelarusian State University, 4 Niezaliežnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus

Corresponding author: D. S. Tarasau (dmitrij-tarasov@list.ru)

The interaction of indotricarbocyanine dyes with human blood serum proteins was studied. The spectral and fluorescent properties of dyes in butanol, Dulbecco's sodium and potassium phosphate buffer (0.14 mol/L) with pH 7.4, and human blood serum solutions were determined. It was shown that the spectral properties of dyes in butanol differ significantly from the spectral properties in solutions of Dulbecco's sodium and potassium phosphate buffer and human blood serum, and that butanol effectively extracts the molecules of the studied dyes that do not form covalently bound complexes with blood serum components. By analysing the extraction products, the proportion of covalent complexes of dyes with protein molecules was determined. It has been established that indotricarbocyanine dyes with a chlorine-substituted orthophenylene bridge in the conjugation chain are partially passes into butanol, the degree of extraction depends on the ratio of dye and protein concentrations. Thus, at a concentration of 10 $\mu\text{mol/L}$ in 5 % human serum, the degree of extraction of these dyes is ~50–60 % respectively, the proportion of dye molecules in strong covalently bound complexes with blood serum components is ~40–50 %. On the contrary, the dye with a free polymethine chain is extracted almost completely (91.4 % extraction rate). The indotricarbocyanine dyes are promising for use as a photosensitisers for photodynamic therapy.

Keywords: indotricarbocyanine dyes; complexation; fluorescence spectroscopy; blood serum proteins; extraction; photosensitisers; photodynamic therapy.

Introduction

Photodynamic therapy is one of the most minimally invasive methods of treating malignant neoplasms of various localisations [1–3]. Further development of the method continues by improving the parameters of the used photosensitisers (PS). According to modern concepts, an ideal PS should exhibit a pronounced photodynamic effect when activated by radiation in the transparency window of biological tissues, have a high selectivity of accumulation in target tissues, biocompatibility, an effective pharmacokinetic profile, be eliminated from the body relatively quickly, and fluoresce with sufficient efficiency for diagnostic purposes [3; 4]. In recent years, there has been an increase in research interest in polymethine dyes as promising photosensitisers for photodynamic therapy of malignant neoplasms [5].

According to the results of complex studies of the photophysical properties of a number of indotricarbocyanine dyes in model media and tumors of experimental animals *in vivo*, a dye was chosen that largely satisfies the specified requirements [6]. It is based on an indotricarbocyanine dye with a chlorine-substituted orthophenylene bridge in the polymethine chain. Polyethylene glycols with a molecular weight of 300 g/mol (PEG300), covalently linked at the end groups, provided the new PS with high water solubility and biocompatibility.

The effectiveness of PS largely depends on the selectivity of its accumulation in tumor tissues. Therefore, studies aimed at developing new methods of targeted drug delivery are relevant. One way to solve this problem is to use complexes of PS molecules with carriers, which provide efficient accumulation in tumor cells. In this regard, blood plasma components, proteins and lipoproteins, have special attention as endogenous carriers [7; 8]. On the contrary, blood serum is an available model medium for studying the photophysical properties of a PS under the conditions in which it is found *in vivo*.

In [9], using the methods of fluorescence spectroscopy and size-exclusion chromatography, the formation of complexes of indotricarbocyanine dyes with blood serum proteins was shown. The formation of covalently bound complexes with albumin and high-density lipoproteins of indotricarbocyanine dyes with a chlorine-substituted orthophenylene bridge in the polymethine chain was established using gel electrophoresis [10].

In this work, extraction methods were used to quantify the proportion of indotricarbocyanine dye molecules that formed strong covalently bound complexes with the components of human blood serum (HBS).

Materials and methods of research

The objects of study were the symmetrical indotricarbocyanine dye PD1 (fig. 1), developed in the laboratory of spectroscopy of A. N. Sevchenko Institute of Applied Physical Problems of Belarusian State University, which is promising in many respects for use as a photosensitiser for photodynamic therapy [6], as well as two dyes with similar structure – PD2 and PD3. Compared to PD1, PD2 lacks polyethylene glycols at the end groups, and PD3 does not have a chlorine-substituted orthophenylene bridge in the polymethine chain.

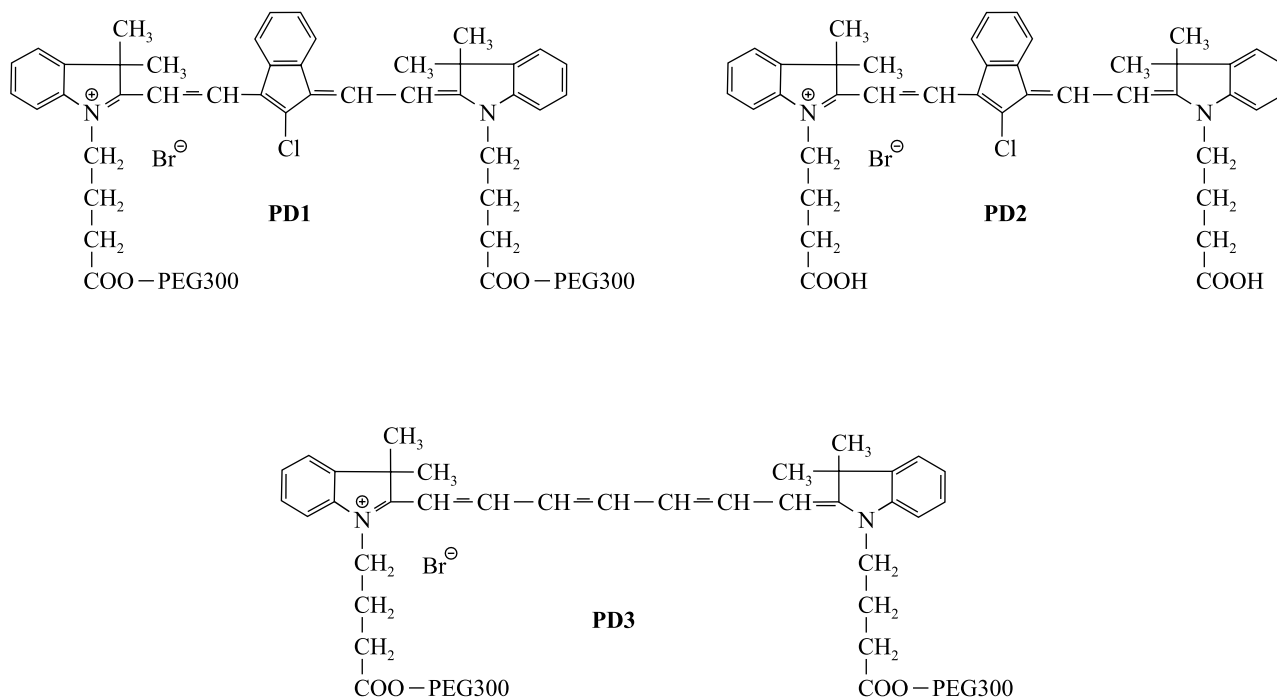


Fig. 1. Structure of the studied indotricarbocyanine dyes

Studies of the interaction of dyes with blood serum proteins were carried out in a 5 % solution of HBS in Dulbecco's sodium and potassium phosphate buffer (0.14 mol/L) with pH 7.4 (PBS), which corresponds to an albumin concentration of ~30 $\mu\text{mol/L}$. The concentration of dyes in the studied samples was 10 $\mu\text{mol/L}$ (the ratio of dye to protein was 1 : 3). With this ratio of dye and protein concentrations, the analysis of spectral properties does not reveal dye molecules PD1 and PD2 localised in the aqueous environment. Dye-stained serum samples were prepared using stock solutions in PBS and incubated at 37 °C for 120 min. Dye PD2 has low solubility in water; therefore, the stock solution for it was prepared with 5 % ethanol content.

Electronic absorption spectra were recorded using a Solar PV 1251 spectrophotometer (Belarus). The fluorescent properties of the dyes were recorded using a Fluorolog spectrofluorometer (HORIBA, USA). The solvents used in the work were preliminarily purified by standard methods [11].

Results and discussion

In accordance with the methods of extraction [12; 13], a procedure for the extraction of the studied dyes from HBS solutions has been developed. The extractant should have a high extraction ability; in the case of biological samples, the organic solvent must good extract the test substance from the aqueous phase. Among the most common solvents (ethanol, methanol, acetonitrile, dimethyl sulfoxide, etc.), butanol was chosen due it efficiently extracts dyes PD1, PD2 and PD3 from water and PBS (table 1). The undoubted advantage of butanol is also that it is immiscible with water.

The photophysical properties of dyes in PBS, butanol, and HBS solution were determined (table 2, fig. 2). The spectral properties of dyes in PBS are significantly affected by the aggregation of their molecules in an aqueous solution. Dye PD2, which has no PEG in its structure, is hydrophobic and forms H- and J-type aggregates in water [14]. Dye PD1 is hydrophilic; its solutions in PBS are an equilibrium mixture of monomers and H-type dimers [15]. At the same concentration of dyes, their aggregation increases in the following sequence $3 \rightarrow 1 \rightarrow 2$, which manifests itself in an increase in the half-width of the long-wavelength absorption band. Wherein the fluorescence of the studied dyes in PBS is single-component: the shape of the fluorescence spectrum does not depend on the excitation wavelength when scanning within the long-wavelength absorption band, the decay kinetics is approximated by one exponent. The fluorescence spectrum of dyes upon excitation within the main absorption band is approximately mirror image of the absorption spectrum of their monomers.

Table 1

Degree of extraction of dyes from distilled water and 5 % HBS solution

Dye	Distilled water ($C_{\text{dye}} = 3.5 \mu\text{mol/L}$), %	Distilled water ($C_{\text{dye}} = 35 \mu\text{mol/L}$), %	5 % HBS solution ($C_{\text{dye}} = 10 \mu\text{mol/L}$, 2 h incubation at 37 °C), %
PD1	99.4	94.7	49.7
PD2	99.7	96.4	60.1
PD3	99.3	95.0	91.4

Table 2

Photophysical properties of dyes (10 $\mu\text{mol/L}$) in PBS, butanol and 5 % HBS solution

Solution		$\lambda_{\text{abs}}^{\text{max}}$, nm	$\Delta\lambda_{\text{abs}}^{\text{max}}$, nm	λ_f^{max} , nm	$\Delta\lambda_f^{\text{max}}$, nm	$\varepsilon \cdot 10^5$, $\text{L/mol} \cdot \text{cm}^{-1}$	τ (20 °C), ns	P (20 °C)
PBS	PD1	707	134	738.0	64	—	0.4 ± 0.1	0.28 ± 0.02
	PD2	706	170	737.0	77	—	0.3 ± 0.1	0.31 ± 0.02
	PD3	746	78	772.0	49	—	0.3 ± 0.1	0.30 ± 0.02
HBS	PD1	729	64	757.0	43	1.88	1.4 ± 0.1	0.42 ± 0.02
	PD2	731	65	756.5	46	1.96	1.4 ± 0.1	0.39 ± 0.02
	PD3	748	68	776.0	55	1.89	0.4 ± 0.1	0.40 ± 0.02
Butanol	PD1	728	47	753.0	49	2.27	1.1 ± 0.1	0.28 ± 0.02
	PD2	732	53	756.0	53	2.37	1.0 ± 0.1	0.30 ± 0.02
	PD3	755	58	785.0	51	2.16	1.0 ± 0.1	0.30 ± 0.02

Molecules of polymethine dyes in polar organic solvents are in the form of monomers [16; 17], the predominant ionic form of the studied dyes in such media is free ions [18]. This is confirmed by the stability of the absorption, fluorescence excitation and emission spectra of the studied dyes in butanol over time, with changes in concentration and heating. Compared with the localisation of molecules of the dyes in an aqueous environment, in butanol there is a bathochromic shift of the long-wavelength absorption bands and fluorescence spectra, and an increase in the duration of fluorescence decay. It is important to note that the spectral properties of the molecules of the studied dyes in this solvent differ significantly from those in PBS and HBS solution; therefore, it is possible to determine with certainty in which medium the studied compounds are located during the extraction process.

The spectral properties of PD1 and PD2 in HBS solutions differ strongly from those in PBS (see table 1): a shift of absorption and fluorescence maxima to the long wavelength region is observed, absorption in the band of aggregates decreases, the fluorescence lifetime increases (from 0.3–0.4 to 1.4 ns), and the fluorescence polarisation increases (from 0.28–0.31 to 0.39–0.42). The change in the spectral properties of the dye molecules in the presence of proteins indicates the formation of a complex with them [19]. A bathochromic shift in the position of the maximum of the absorption and fluorescence spectra for these dyes is usually observed upon passing from polar solvents to low-polarity ones [6; 20; 21], which is achieved when localised near protein molecules.

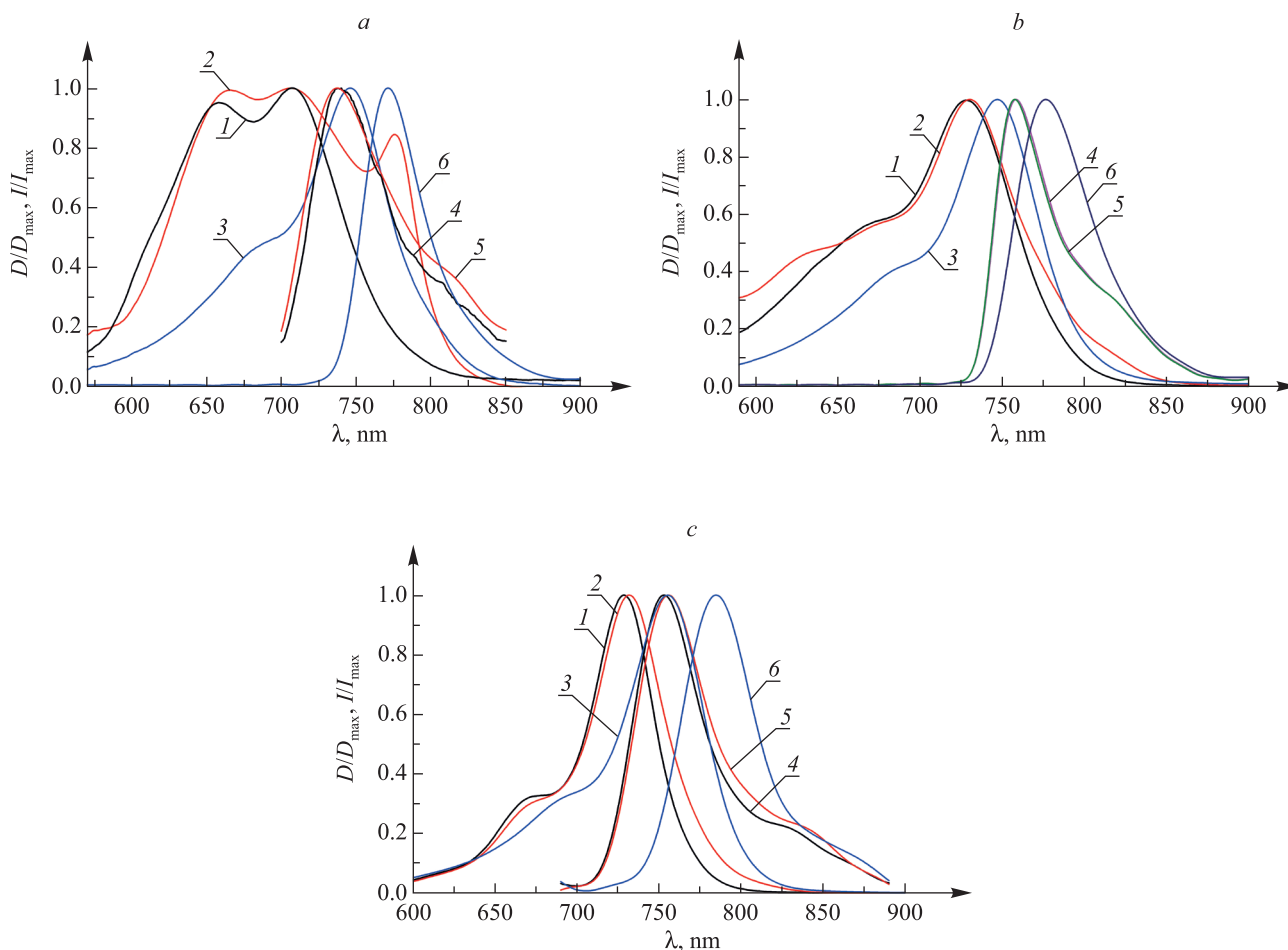


Fig. 2. Absorption spectra (1–3), and fluorescence spectra upon excitation at 684 nm (4–6) of indotricarbocyanine dyes ($\mu\text{mol/L}$) in PBS (a), 5 % HBS solution (b) and butanol (c): 1, 4 – PD1; 2, 5 – PD2; 3, 6 – PD3

No significant effect of blood serum components on the spectral and fluorescent properties of PD3, which lacks a chlorine-substituted orthophenylene bridge in the polymethine conjugation chain, was found. A significant difference was recorded only in the fluorescence polarisation, the value of which in HBS solutions increases in the same way as for the dyes PD1 and PD2. This is possible provided that dye PD3 molecules bind to proteins, but the dye chromophore remains localised in the aqueous environment. It is reasonable to assume that the binding of PD3 to proteins occurs with the participation of PEG chains. Polyethylene glycol is an amphiphilic molecule; it has hydrophilic and hydrophobic properties [22]. The literature shows its extremely low ability to interact with proteins [23], the protein – PEG affinity constant for low molecular weight polyethylene glycols (1000–8000 Da) is about 10^1 – 10^2 L/mol. Within the model of steric exclusion of preferential hydration [24; 25], it was shown that the interaction of various PEGs with proteins is thermodynamically unfavourable. A positive change in enthalpy is associated with an unfavourable interaction of PEG molecules with charges on the protein surface [26], as well as with the breaking of hydrogen bonds of structured water near the PEG molecule and the hydrophobic protein surface [26; 27]. This effect is enhanced with an increase in the molecular weight of polyethylene glycols. The presence of a significant interaction of low molecular weight PEGs with the surface of albumin (especially PEG600) was shown in [27], it was suggested that such an interaction is carried out by van der Waals forces between the hydrophobic surfaces of PEG molecules and bovine serum albumin. Apparently, the weak binding of dye PD3 molecules to proteins is realised through this mechanism.

The extraction was carried out by mixing the investigated dye solution with butanol in a ratio of volume fractions of 1 : 1. The resulting mixture was sonicated for 60 min. The layers were then separated by centrifugation for 15 min (8000 rpm). The content of dyes in the supernatant and precipitate was determined by the spectrophotometric method. The state of the dye molecules was analysed by comparing the spectral and fluorescent properties of the dyes in the supernatant and precipitate with those in the initial samples (PBS and HBS solutions) and in pure butanol. The spectral properties of the dye molecules that passed into the butanol extract match with the

values in pure butanol. The coincidence was established based on the analysis of the shape of the absorption and fluorescence spectra, as well as the decay time and the fluorescence lifetime and polarisation. It can be argued that dyes are in the free state in the butanol extract.

The measurements have shown that under such conditions dyes PD1 and PD2 are extracted only by 50–60 %. Re-extraction from the aqueous precipitate fails to extract the remaining dye. This indicates that their molecules in solution are distributed over several types of complexes with blood serum components, which differ in their bond strength. It was shown in [10] that these dyes are able to form covalent complexes with albumin and high density lipoproteins. With the help of extraction it is possible to determine the proportion of these complexes in solution. Extraction of dyes PD1 and PD2 from solutions with a higher protein concentration leads to a decrease in the degree of extraction. Thus, dye PD1 is not extracted at all from undiluted human blood serum (4 $\mu\text{mol/L}$, 2 h incubation at 37 °C).

On the contrary, the degree of extraction for dye 3, which lacks an orthophenylene bridge in the conjugation chain, from the HBS solution is close to the value for the dye solution in PBS. Taking into account the error in determining the molar absorption coefficient, we can say that this dye is completely extracted. Consequently, when interacting with blood serum components, it does not form strong complexes with them, which is consistent with the results of a study on gel electrophoresis [10].

Conclusion

Thus, we have developed a method for the extraction of indotricarbocyanine dyes from model media based on blood serum using butanol. Based on the analysis of the spectral and fluorescent properties of the studied dyes in PBS, butanol and HBS solutions, as well as in the precipitate and supernatant during the extraction process, it was shown that butanol effectively extracts the molecules of the studied dyes that do not form covalently bound complexes with blood serum components. This makes it possible to determine the proportion of strong covalent complexes with protein molecules by extraction. It was found that indotricarbocyanine dyes with a chlorine-substituted orthophenylene bridge are extracted only partially, while the dye with a free polymethine chain is extracted completely, which is consistent with the results of gel electrophoresis studies [10].

Библиографические ссылки

1. Gunaydin G, Gedik ME, Ayan S. Photodynamic therapy for the treatment and diagnosis of cancer – a review of the current clinical status. *Frontiers in Chemistry*. 2021;9:686303. DOI: 10.3389/fchem.2021.686303.
2. Agostinis P, Berg K, Cengel KA, Foster TH, Girotti AW, Gollnick SO, et al. Photodynamic therapy of cancer: an update. *CA: a Cancer Journal for Clinicians*. 2011;61(4):250–281. DOI: 10.3322/caac.20114.
3. Chilakamarthi U, Giribabu L. Photodynamic therapy: past, present and future. *The Chemical Record*. 2017;17(8):775–802. DOI: 10.1002/tcr.201600121.
4. Kudinova NV, Berezov TT. Photodynamic therapy of cancer: search for ideal photosensitiser. *Biochemistry (Moscow) Supplement Series B: Biomedical Chemistry*. 2010;4(1):95–103. DOI: 10.1134/S1990750810010129.
5. Dereje DM, Pontremoli C, Moran Plata MJ, Visentin S, Barbero N. Polymethine dyes for PDT: recent advances and perspectives to drive future applications. *Photochemical & Photobiological Sciences*. 2022;21(3):397–419. DOI: 10.1007/s43630-022-00175-6.
6. Lugovski AA, Samtsov MP, Kaplevsky KN, Tarasau DS, Voropay ES, Petrov PT, et al. Novel indotricarbocyanine dyes covalently bonded to polyethylene glycol for theranostics. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2016;316(3):31–36. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2015.10.008.
7. Zhu C, Xia Y. Biomimetics: reconstitution of low-density lipoprotein for targeted drug delivery and related theranostic applications. *Chemical Society Reviews*. 2017;46(24):7668–7682. DOI: 10.1039/C7CS00492C.
8. Bhushan B, Khanadeev V, Khlebtsov B, Khlebtsov N, Gopinath P. Impact of albumin based approaches in nanomedicine: imaging, targeting and drug delivery. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2017;246:13–39. DOI: 10.1016/j.cis.2017.06.012.
9. Белько НВ, Хлудеев ИИ, Зорин ВП, Самцов МП. Влияние комплексообразования с белками плазмы крови на спектральные характеристики трикарбоцианиновых красителей. *Весті БДПУ. Серія 3. Фізика. Математика. Інформатика. Біологія. Географія*. 2018;1:14–20.
10. Самцов МП, Тарасов ДС, Малюшкова ЕВ, Хлудеев ИИ, Луговский АП, Семак ИВ. Анализ свойств комплексов полиметиновых красителей с белками сыворотки крови методом гель-электрофореза. *Актуальные вопросы биологической физики и химии*. 2021;6(3):499–504.
11. Gordon AJ, Ford RA. *The chemist's companion: a handbook of practical data, techniques and references*. New York: Wiley; 1973. 560 p.
12. Poole CF, editor. *Liquid-phase extraction*. 1st edition. Amsterdam: Elsevier; 2019. 816 p. (Handbooks in separation science).
13. Simpson NJK, editor. *Solid-phase extraction: principles, techniques and applications*. 1st edition. Boca Raton: CRC Press; 2000. 528 p. DOI: 10.1201/9780367802653.
14. Белько НВ, Самцов МП, Луговский АП. Управление Н⁺- и J-агрегацией индотрикарбоцианинового красителя в водных растворах неорганических солей. *Журнал Белорусского государственного университета. Физика*. 2020;2:19–27. DOI: 10.33581/2520-2243-2020-2-19-27.
15. Тарасов ДС, Каплевский КН, Самцов МП, Воропай ЕС. Анализ спектральных свойств многокомпонентных растворов нового индотрикарбоцианинового красителя. *Вестник БГУ. Серия 1. Физика. Математика. Информатика*. 2015;2:8–12.

16. Samtsov MP, Tikhomirov SA, Lyashenka LS, Tarasau DS, Buganov OV, Galievsky VA, et al. Photophysical and photochemical properties of HITC indotricarbocyanine dye molecules in solutions. *Journal of Applied Spectroscopy*. 2013;80(2):170–175. DOI: 10.1007/s10812-013-9741-4.
17. Chibisov AK, Zakharova GV, Görner H. Photoprocesses in dimers of thiocarbocyanines. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 1999;1:1455–1460. DOI: 10.1039/A809354G.
18. Samtsov MP, Tarasau DS, Stasheuski AS, Kaplevsky KN, Voropay ES. Concentration increase of the singlet-oxygen generation quantum yield by an indotricarbocyanine dye. *Journal of Applied Spectroscopy*. 2014;81(2):214–221. DOI: 10.1007/s10812-014-9912-y.
19. Tatikolov AS, Costa SMB. Complexation of polymethine dyes with human serum albumin: a spectroscopic study. *Biophysical Chemistry*. 2004;107(1):33–49. DOI: 10.1016/S0301-4622(03)00218-7.
20. Soper SA, Mattingly QL. Steady-state and picosecond laser fluorescence studies of nonradiative pathways in tricarbocyanine dyes: implications to the design of near-IR fluorochromes with high fluorescence efficiencies. *Journal of the American Chemical Society*. 1994;116(9):3744–3752. DOI: 10.1021/ja00088a010.
21. Berezin MY, Lee H, Akers W, Achilefu S. Near infrared dyes as lifetime solvatochromic probes for micropolarity measurements of biological systems. *Biophysical Journal*. 2007;93(8):2892–2899. DOI: 10.1529/biophysj.107.111609.
22. Parray ZA, Hassan MI, Ahmad F, Islam A. Amphiphilic nature of polyethylene glycols and their role in medical research. *Polymer Testing*. 2020;82:106316. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2019.106316.
23. Farruggia B, Nerli B, Di Nuci H, Rigatusso R, Picó G. Thermal features of the bovine serum albumin unfolding by polyethylene glycols. *International Journal of Biological Macromolecules*. 1999;26(1):23–33. DOI: 10.1016/S0141-8130(99)00061-6.
24. Arakawa T, Timasheff SN. Mechanism of poly(ethylene glycol) interaction with proteins. *Biochemistry*. 1985;24(24):6756–6762. DOI: 10.1021/bi00345a005.
25. Bhat R, Timasheff SN. Steric exclusion is the principal source of the preferential hydration of proteins in the presence of polyethylene glycols. *Protein Science*. 1992;1(9):1133–1143. DOI: 10.1002/pro.5560010907.
26. Atha DH, Ingham KC. Mechanism of precipitation of proteins by polyethylene glycols. Analysis in terms of excluded volume. *Journal of Biological Chemistry*. 1981;256(23):12108–12117. DOI: 10.1016/S0021-9258(18)43240-1.
27. Farruggia B, Nerli B, Picó G. Study of the serum albumin-polyethyleneglycol interaction to predict the protein partitioning in aqueous two-phase systems. *Journal of Chromatography B. Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences*. 2003;798(1):25–33. DOI: 10.1016/j.jchromb.2003.08.044.

References

1. Gunaydin G, Gedik ME, Ayan S. Photodynamic therapy for the treatment and diagnosis of cancer – a review of the current clinical status. *Frontiers in Chemistry*. 2021;9:686303. DOI: 10.3389/fchem.2021.686303.
2. Agostinis P, Berg K, Cengel KA, Foster TH, Girotti AW, Gollnick SO, et al. Photodynamic therapy of cancer: an update. *CA: a Cancer Journal for Clinicians*. 2011;61(4):250–281. DOI: 10.3322/caac.20114.
3. Chilakamarthi U, Giribabu L. Photodynamic therapy: past, present and future. *The Chemical Record*. 2017;17(8):775–802. DOI: 10.1002/tcr.201600121.
4. Kudinova NV, Berezov TT. Photodynamic therapy of cancer: search for ideal photosensitizer. *Biochemistry (Moscow) Supplement Series B: Biomedical Chemistry*. 2010;4(1):95–103. DOI: 10.1134/S1990750810010129.
5. Dereje DM, Pontremoli C, Moran Plata MJ, Visentin S, Barbero N. Polymethine dyes for PDT: recent advances and perspectives to drive future applications. *Photochemical & Photobiological Sciences*. 2022;21(3):397–419. DOI: 10.1007/s43630-022-00175-6.
6. Lugovski AA, Samtsov MP, Kaplevsky KN, Tarasau DS, Voropay ES, Petrov PT, et al. Novel indotricarbocyanine dyes covalently bonded to polyethylene glycol for theranostics. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2016;316(3):31–36. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2015.10.008.
7. Zhu C, Xia Y. Biomimetics: reconstitution of low-density lipoprotein for targeted drug delivery and related theranostic applications. *Chemical Society Reviews*. 2017;46(24):7668–7682. DOI: 10.1039/C7CS00492C.
8. Bhushan B, Khanadeev V, Khlebtsov B, Khlebtsov N, Gopinath P. Impact of albumin based approaches in nanomedicine: imaging, targeting and drug delivery. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2017;246:13–39. DOI: 10.1016/j.cis.2017.06.012.
9. Belko NV, Khludeev II, Zorin VP, Samtsov MP. Influence of complex formation with blood plasma proteins on the spectral characteristics of tricarbocyanine dyes. *Vesti BDU. Seriya 3. Fizika. Matematika. Infarmatyka. Bijalogija. Geografija*. 2018;1:14–20. Russian.
10. Samtsov MP, Tarasov DS, Maliushkova EV, Khludeyev II, Lugovski AP, Semak IV. Analysis of the properties of polymethine dyes complexes with blood serum proteins by gel electrophoresis. *Russian Journal of Biological Physics and Chemistry*. 2021;6(3):499–504. Russian.
11. Gordon AJ, Ford RA. *The chemist's companion: a handbook of practical data, techniques and references*. New York: Wiley; 1973. 560 p.
12. Poole CF, editor. *Liquid-phase extraction*. 1st edition. Amsterdam: Elsevier; 2019. 816 p. (Handbooks in separation science).
13. Simpson NJK, editor. *Solid-phase extraction: principles, techniques and applications*. 1st edition. Boca Raton: CRC Press; 2000. 528 p. DOI: 10.1201/9780367802653.
14. Belko NV, Samtsov MP, Lugovski AP. Controlling H⁺- and J-aggregation of an indotricarbocyanine dye in aqueous solutions of inorganic salts. *Journal of the Belarusian State University. Physics*. 2020;2:19–27. Russian. DOI: 10.33581/2520-2243-2020-2-19-27.
15. Tarasov DS, Kaplevsky KN, Samtsov MP, Voropay ES. Analysis of spectral properties of multicomponent solutions of new indotricarbocyanine dye. *Vestnik BGU. Seriya 1. Fizika. Matematika. Informatika*. 2015;2:8–12. Russian.
16. Samtsov MP, Tikhomirov SA, Lyashenka LS, Tarasau DS, Buganov OV, Galievsky VA, et al. Photophysical and photochemical properties of HITC indotricarbocyanine dye molecules in solutions. *Journal of Applied Spectroscopy*. 2013;80(2):170–175. DOI: 10.1007/s10812-013-9741-4.
17. Chibisov AK, Zakharova GV, Görner H. Photoprocesses in dimers of thiocarbocyanines. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 1999;1:1455–1460. DOI: 10.1039/A809354G.
18. Samtsov MP, Tarasau DS, Stasheuski AS, Kaplevsky KN, Voropay ES. Concentration increase of the singlet-oxygen generation quantum yield by an indotricarbocyanine dye. *Journal of Applied Spectroscopy*. 2014;81(2):214–221. DOI: 10.1007/s10812-014-9912-y.

19. Tatikolov AS, Costa SMB. Complexation of polymethine dyes with human serum albumin: a spectroscopic study. *Biophysical Chemistry*. 2004;107(1):33–49. DOI: 10.1016/S0301-4622(03)00218-7.
20. Soper SA, Mattingly QL. Steady-state and picosecond laser fluorescence studies of nonradiative pathways in tricarbo-cyanine dyes: implications to the design of near-IR fluorochromes with high fluorescence efficiencies. *Journal of the American Chemical Society*. 1994;116(9):3744–3752. DOI: 10.1021/ja00088a010.
21. Berezin MY, Lee H, Akers W, Achilefu S. Near infrared dyes as lifetime solvatochromic probes for micropolarity measurements of biological systems. *Biophysical Journal*. 2007;93(8):2892–2899. DOI: 10.1529/biophysj.107.111609.
22. Parry ZA, Hassan MI, Ahmad F, Islam A. Amphiphilic nature of polyethylene glycols and their role in medical research. *Polymer Testing*. 2020;82:106316. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2019.106316.
23. Farruggia B, Nerli B, Di Nuci H, Rigatusso R, Picó G. Thermal features of the bovine serum albumin unfolding by polyethylene glycols. *International Journal of Biological Macromolecules*. 1999;26(1):23–33. DOI: 10.1016/S0141-8130(99)00061-6.
24. Arakawa T, Timasheff SN. Mechanism of poly(ethylene glycol) interaction with proteins. *Biochemistry*. 1985;24(24):6756–6762. DOI: 10.1021/bi00345a005.
25. Bhat R, Timasheff SN. Steric exclusion is the principal source of the preferential hydration of proteins in the presence of polyethylene glycols. *Protein Science*. 1992;1(9):1133–1143. DOI: 10.1002/pro.5560010907.
26. Atha DH, Ingham KC. Mechanism of precipitation of proteins by polyethylene glycols. Analysis in terms of excluded volume. *Journal of Biological Chemistry*. 1981;256(23):12108–12117. DOI: 10.1016/S0021-9258(18)43240-1.
27. Farruggia B, Nerli B, Picó G. Study of the serum albumin-polyethyleneglycol interaction to predict the protein partitioning in aqueous two-phase systems. *Journal of Chromatography B. Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences*. 2003;798(1):25–33. DOI: 10.1016/j.jchromb.2003.08.044.

Received 11.04.2022 / revised 26.04.2022 / accepted 26.04.2022.

УДК 535.37

ОДНО- И МНОГОПАРАМЕТРИЧЕСКАЯ КАЛИБРОВКА ТЕМПЕРАТУРЫ ПО СПЕКТРАМ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ НЕОДИМА В НАНОКРИСТАЛЛАХ ОКСИДА ИТТРИЙ-ГАДОЛИНИЯ И ИТТРИЙ-ГАДОЛИНИЕВОГО ГРАНАТА

М. А. ХОДАСЕВИЧ¹⁾, Д. А. БОРИСЕВИЧ¹⁾,
В. А. АСЕЕВ²⁾, Н. К. КУЗЬМЕНКО²⁾, И. М. СЕВАСТЬЯНОВА²⁾

¹⁾Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси,
пр. Независимости, 68, корп. 2, 220072, г. Минск, Беларусь

²⁾Университет ИТМО, пр. Кронверкский, 49а, 197101, г. Санкт-Петербург, Россия

Рассмотрено применение активированных ионами неодима нанокристаллических порошков оксида иттрий-гадолиния и иттрий-гадолиниевого граната для повышения чувствительности локальных флуоресцентных оптических датчиков температуры. На основе температурных зависимостей спектров флуоресценции неодима в данных порошках разработаны однопараметрическая (с помощью метода отношения интенсивностей флуоресценции с термически связанных уровней энергии активатора) и многопараметрическая (с помощью метода частичных наименьших квадратов) калибровочные модели. Отмечено, что при использовании попадающего в первое биологическое окно прозрачности (700–980 нм) спектрального диапазона 860–950 нм обе калибровочные модели имеют среднеквадратичное отклонение около 10 % и сопоставимы по точности. Выбор спектральных переменных методом поиска комбинаций сдвигающихся окон в многопараметрической модели позволил уменьшить среднеквадратичное отклонение для оксида иттрий-гадолиния более чем в 12 раз (с 9,8 до 0,8 °C), а для иттрий-гадолиниевого граната более чем в 2 раза (с 8,7 до 4,0 °C). Полученный результат указывает на возможность использования предложенных активированных неодимом нанокристаллических порошков и многопараметрических методов калибровки для локализации областей с фебрильной температурой в биологических и медицинских целях.

Ключевые слова: флуоресценция; нанокристаллы; многопараметрическая калибровка; метод частичных наименьших квадратов; метод отношения интенсивностей флуоресценции.

Благодарность. Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 20-58-00054) и Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект Ф20Р-342).

Образец цитирования:

Ходасевич МА, Борисевич ДА, Асеев ВА, Кузьменко НК, Севастьянова ИМ. Одно- и многопараметрическая калибровка температуры по спектрам флуоресценции неодима в нанокристаллах оксида иттрий-гадолиния и иттрий-гадолиниевого граната. *Журнал Белорусского государственного университета. Физика.* 2022;2:12–18.
<https://doi.org/10.33581/2520-2243-2022-2-12-18>

For citation:

Khodasevich MA, Borisevich DA, Aseev VA, Kuzmenko NK, Sevastianova IM. Uni- and multivariate calibration of temperature from the neodymium fluorescence spectra in nanocrystals of yttrium-gadolinium oxide and yttrium-gadolinium garnet. *Journal of the Belarusian State University. Physics.* 2022;2: 12–18. Russian.
<https://doi.org/10.33581/2520-2243-2022-2-12-18>

Авторы:

Михаил Александрович Ходасевич – кандидат физико-математических наук; ведущий научный сотрудник центра «Диагностические системы».

Дарья Александровна Борисевич – младший научный сотрудник центра «Диагностические системы».

Владимир Анатольевич Асеев – кандидат физико-математических наук; заведующий лабораторией современных фотонных материалов и технологий факультета фотоники.

Наталья Константиновна Кузьменко – аспирантка лаборатории современных фотонных материалов и технологий факультета фотоники. Научный руководитель – В. А. Асеев.

Ирина Маратовна Севастьянова – аспирантка лаборатории современных фотонных материалов и технологий факультета фотоники. Научный руководитель – В. А. Асеев.

Authors:

Mikhail A. Khodasevich, PhD (physics and mathematics); leading researcher at the center «Diagnostic systems».

m.khodasevich@ifanbel.bas-net.by

Darya A. Borisevich, junior researcher at the center «Diagnostic systems».

d.borisevich@ifanbel.bas-net.by

Vladimir A. Aseev, PhD (physics and mathematics); head of the laboratory of modern photonic materials and technologies, faculty of photonics.

aseev@oi.ifmo.ru

Natalia K. Kuzmenko, postgraduate student at the laboratory of modern photonic materials and technologies, faculty of photonics.

nataliakuz01@yandex.ru

Irina M. Sevastianova, postgraduate student at the laboratory of modern photonic materials and technologies, faculty of photonics.

imsevastianova@itmo.ru

UNI- AND MULTIVARIATE CALIBRATION OF TEMPERATURE FROM THE NEODYMIUM FLUORESCENCE SPECTRA IN NANOCRYSTALS OF YTTRIUM-GADOLINIUM OXIDE AND YTTRIUM-GADOLINIUM GARNET

M. A. KHODASEVICH^a, D. A. BORISEVICH^a,
V. A. ASEEV^b, N. K. KUZMENKO^b, I. M. SEVASTIANOVA^b

^a*B. I. Stepanov Institute of Physics, National Academy of Sciences of Belarus,
68 Niezaliežnasci Avenue, 2 building, Minsk 220072, Belarus*

^b*ITMO University, 49a Kronverkskii Avenue, Saint Petersburg 197101, Russia*

Corresponding author: D. A. Borisevich (d.borisevich@ifanbel.bas-net.by)

The use of neodymium-doped nanocrystalline powders of yttrium-gadolinium oxide and yttrium-gadolinium garnet to increase the sensitivity of local fluorescent optical temperature sensors is considered. Based on the temperature dependences of the neodymium fluorescence spectra in this powders, univariate (using fluorescence intensity ratio from thermally coupled energy levels of the activator) and multivariate (using the partial least squares method) calibration models are developed. When using the spectral range 860–950 nm falling into the first biological transparency window (700–980 nm), both calibration models have a standard deviation of about 10 % and are comparable in accuracy. The spectral variables selection by searching combination moving window in the multivariate model made it possible to reduce the root mean square error for yttrium-gadolinium oxide by more than 12 times (from 9.8 to 0.8 °C), and for yttrium-gadolinium garnet by more than 2 times (from 8.7 to 4.0 °C). The result obtained indicates the proposed neodymium-doped nanocrystalline powders and multivariate methods of calibration can be used to localise areas with febrile temperatures for biological and medical purposes.

Keywords: fluorescence; nanocrystals; multivariate calibration; partial least squares method; fluorescence intensity ratio method.

Acknowledgements. This research was financially supported by the Russian Foundation for Basic Research (project 20-58-00054) and the Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (project F20R-342).

Введение

Для медицины большой интерес представляют исследования, определяющие локализацию опухолей и очагов воспалений путем бесконтактного измерения температуры [1; 2]. Эта задача может быть решена с помощью активированных наноразмерных зондов [3], которые локализуются в патологической клетке и обнаруживаются при воздействии лазерного излучения. В качестве активаторов, возбуждаемых излучением ближнего ИК-диапазона, широко применяются ионы Nd^{3+} [4], флуоресценция которых при переходах ${}^4\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$ и ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$ попадает в первое биологическое окно прозрачности (700–980 нм). Энергетический зазор между центрами полос этих переходов составляет около 1000 см^{-1} , а температурная чувствительность при измерении методом отношения интенсивностей флуоресценции может достигать величины $1,75\text{ \%}/\text{K}$ [5].

Материалы и методы исследования

В качестве объектов исследования были выбраны активированные ионами неодима нанокристаллические порошки оксида иттрий-гадолиния и иттрий-гадолиниевого граната. Спектры флуоресценции регистрировались в диапазоне от 875 до 953 нм (для оксида иттрий-гадолиния) и в диапазоне от 862 до 951 нм (для иттрий-гадолиниевого граната). Шаг сканирования спектра составлял 0,1 нм. Флуоресценция возбуждалась излучением мощностью 1,3 Вт на длине волны 808 нм и синхронно детектировалась с модуляцией на частоте 113 Гц. Измерения спектров проводились с помощью монохроматора SpectraPro-300i (Acton Research Corporation, США) и InGaAs-приемника IGA-050-TE2-H (Electro-Optical Systems Inc., США). Усиление и обработка сигналов приемника выполнялись цифровым синхронным усилителем SR850 (Stanford Research Systems, США). Изменение температуры в диапазоне от 0 до 60 °C осуществлялось с помощью элемента Пельтье PTP-1 fluorescence Peltier system (PerkinElmer Inc., США). Для более равномерного нагрева и имитации биологической ткани образцы кристаллических порошков размещались в дистиллированной воде. В целях улучшения качества калибровки предварительно проводилась нормировка всех спектров на максимум.

Однопараметрическая калибровка температуры выполнялась с помощью метода отношения интенсивностей флуоресценции с двух термически связанных уровней энергии активатора (*fluorescence intensity ratio*, FIR) [6]. Для энергетических уровней с расстоянием, в несколько раз превышающим величину kT (при комнатной температуре $kT \approx 200\text{ см}^{-1}$), помимо термического заселения уровней выше

основного состояния, может происходить термическое заселение уровней в метастабильном возбужденном состоянии [7]. Зависящая от температуры относительная заселенность таких термически связанных уровней подчиняется распределению Больцмановского типа [8]. Поскольку интенсивность излучения при переходе с энергетического уровня пропорциональна его заселенности, отношение интенсивностей флуоресценции FIR с двух термически связанных энергетических уровней определяется выражением [9]

$$\text{FIR} = \frac{I_2}{I_1} \propto \exp\left(\frac{-\Delta E}{kT}\right),$$

где I_i – интенсивность флуоресценции при переходе с i -го уровня; ΔE – энергетический зазор между двумя уровнями; k – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура. В данном случае рассматривается отношение интенсивностей флуоресценции при переходах с двух подуровней одного уровня энергии иона неодима, для которых справедливо все сказанное выше для термически связанных уровней. Возможность калибровки температуры при переходах с разных штарковских подуровней одного уровня энергии иона эрбия была предложена еще в работе [10] и успешно продемонстрирована в статье [11]. Для реализации метода FIR нами выбирались пики флуоресценции, которые соответствуют переходам между штарковскими подуровнями рабочих уровней энергии иона неодима $^4F_{3/2}$ и $^4I_{9/2}$.

Многopараметрическая калибровка проводилась с помощью метода частичных наименьших квадратов (*partial least squares*, PLS) [12]. Этот статистический метод применяется к данным, записанным в виде двух матриц – предикторной матрицы X (в рассматриваемом случае это матрица спектров флуоресценции в зависимости от температуры) и вектора отклика Y (в рассматриваемом случае это температура). Цель метода – нахождение маломерного совместного подпространства предикторов и отклика, в котором ковариация между проекциями X и Y максимальна, а ошибка калибровки минимальна. В методе PLS используются две выборки образцов и соответствующие им спектры, поэтому для построения модели весь набор данных необходимо заранее разделить на обучающую и проверочную выборки. Оптимальное для калибровки количество латентных структур определяется по минимальной величине среднеквадратичного отклонения предсказания температуры в проверочной выборке (*root mean square error*, RMSE).

Еще одним показателем качества разработанной калибровочной модели является величина остаточного отклонения (*residual predictive deviation*, RPD) [13], которая оценивает устойчивость полученной зависимости. Остаточное отклонение предсказания определяется как отношение среднеквадратичного отклонения параметра в выборке к среднеквадратичному отклонению его предсказания. Значение RPD менее 2,0 считается недостаточным для использования модели, тогда как значение RPD от 2,0 до 2,5 делает возможными приблизительные количественные прогнозы. При значении RPD между 2,5 и 3,0 модель можно классифицировать как качественную, а значение RPD более 3,0 указывает на то, что модель является количественной и имеет высокую степень точности.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 показаны спектр флуоресценции неодима в оксиде иттрия и результат однопараметрической калибровки температуры по отношению интенсивностей двух выбранных пиков флуоресценции (первый (880,1 нм) и третий (915,1 нм) пики с коротковолновой стороны на рис. 1, а), а также аппроксимация полученной зависимости (рис. 1, б) полиномом второй степени для нахождения чувствительности метода FIR и среднеквадратичного отклонения однопараметрической калибровки.

При построении калибровочной модели методом отношения интенсивностей попарно использовались все пять пиков флуоресценции неодима. Для каждого образца представлены результаты для одной пары пиков, калибровка по которым характеризуется лучшим качеством. Длины волн этих пиков – 880,1 и 915,1 нм для Y_2O_3 и Gd_2O_3 , 880,4 и 914,1 нм для $(Y_{0,5}Gd_{0,5})_2O_3$, 875,1 и 890,7 нм для $(Y_{0,5}Gd_{0,5})_3Al_5O_{12}$ и 868,5 и 885,7 нм для $(Y_{0,66}Gd_{0,33})_3Al_5O_{12}$. Наилучшая чувствительность калибровки температуры получена для образца Y_2O_3 (6,3 %/K). Для последующего сравнения качества одно- и многопараметрической моделей будем использовать нормированное на диапазон изменения температуры среднеквадратичное отклонение калибровки:

$$\frac{\text{RMSE}}{\Delta T} = \frac{\sqrt{\frac{\sum (y_i - \hat{y}_i)^2}{n}}}{T_{\max} - T_{\min}},$$

где y_i и $\hat{y}_i$ – измеренное и предсказанное значения температуры; n – количество измерений температуры (спектров); $T_{\max}$ и $T_{\min}$ – максимальное и минимальное значения температуры. Для калибровки методом FIR нормированное среднеквадратичное отклонение составляет около 10 %.

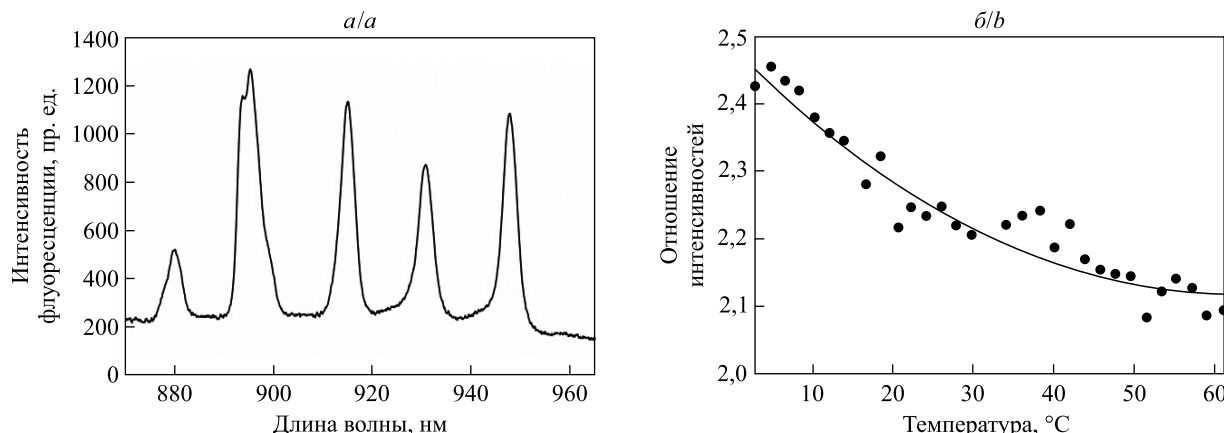


Рис. 1. Спектр флуоресценции неодима в образце Y_2O_3 при температуре $(38,3 \pm 0,1)$ °C (а) и аппроксимация температурной зависимости отношения интенсивностей выбранных пиков (880,1 и 915,1 нм) флуоресценции ионов неодима (б) (пр. ед. – произвольные единицы)

Fig. 1. Fluorescence spectrum of neodymium in Y_2O_3 sample at a temperature of (38.3 ± 0.1) °C (a) and approximation of the temperature dependence of the intensities ratio of the selected peaks (880.1 and 915.1 nm) of neodymium ion fluorescence (b) (пр. ед. – arbitrary units)

Перед проведением многопараметрической калибровки с применением метода главных компонент [14] определены и изъяты из набора спектров выбросы. Оставшиеся 23 спектра разделены на обучающую (17 спектров) и проверочную (6 спектров) выборки с помощью алгоритма Кеннарда – Стоуна [15]. Данный алгоритм основан на том, что первыми в обучающую выборку включаются спектр флуоресценции и значение температуры, наиболее близкое к центру исследуемого диапазона. Все последующие добавляемые в обучающую выборку объекты должны быть самыми удаленными по значению температуры от уже выбранных объектов.

По глобальной модели PLS было определено оптимальное количество латентных переменных (2 и 1 переменные для спектров флуоресценции активированного ионами неодима нанокристаллического порошка оксида иттрий-гадолиния и иттрий-гадолиниевого граната соответственно). Нормированное среднее квадратичное отклонение многопараметрической модели составило 9 % для обучающей выборки и 18 % для проверочной выборки.

Для уменьшения среднее квадратичного отклонения калибровки температуры многопараметрической модели проведем выбор спектральных переменных с помощью модификации [16] метода поиска комбинации сдвигающихся окон для интервального PLS (*searching combination moving window interval PLS*, *scmwiPLS*) [17]. Важным параметром модели является минимальная ширина сдвигающегося окна: в *scmwiPLS* она должна на единицу превышать найденное количество латентных переменных (в нашем случае ширина окон равна 3 и 2 спектральным переменным для оксида иттрий-гадолиния и иттрий-гадолиниевого граната соответственно). Суть метода заключается в том, что путем последовательного сдвига спектрального окна выбирается оптимальное его положение с минимальным среднее квадратичным отклонением калибровки. На начальном этапе первое окно сдвигается на 1 спектральную переменную за шаг в пределах исследуемого диапазона. На каждом шаге строится калибровочная модель с учетом только спектральных переменных в этом окне. Наименьшее среднее квадратичное отклонение задает положение первого спектрального окна. Каждое последующее спектральное окно также сдвигается в пределах всего диапазона измерений и объединяется с уже выбранными окнами при выполнении условия минимальности величины RMSE для калибровочной модели, построенной по объединению выбранных интервалов. Интервалы добавляются один за одним, пока все спектральные переменные не будут применены для калибровки, что соответствует глобальной модели PLS. При построении модели необходимо найти минимум зависимости величины среднее квадратичного отклонения от количества учитываемых в модели спектральных интервалов. Пример данной зависимости для калибровки температуры по спектрам флуоресценции неодима в оксиде иттрий-гадолиния представлен на рис. 2.

Видно, что минимальная величина RMSE соответствует объединению 25 спектральных окон по 3 переменные. Для иттрий-гадолиниевого граната соответствующие 7 окон по 2 переменные представлены на рис. 3. Эти окна расположены вблизи пиков спектра флуоресценции, что говорит о физичности построенной модели *scmwiPLS*.

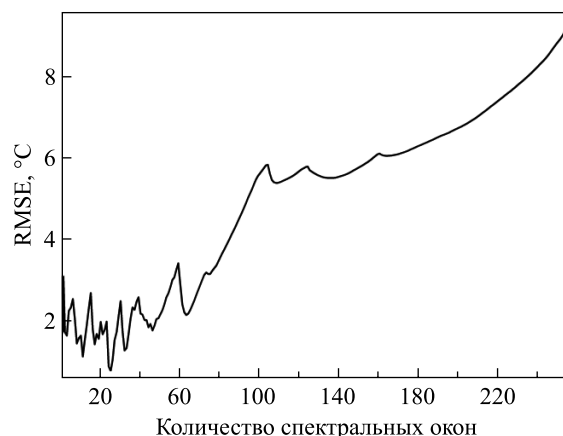


Рис. 2. Зависимость среднеквадратичного отклонения калибровки температуры по проверочной выборке от количества спектральных окон, учитываемых в модели, для нормированных на максимум спектров флуоресценции активированного ионами неодима нанокристаллического порошка оксида иттрий-гадолиния

Fig. 2. Dependence of the root mean square error of the temperature calibration for the test set on the number of spectral windows taken into account in the model for the normalised fluorescence spectra of the neodymium-doped nanocrystalline powder of yttrium-gadolinium oxide

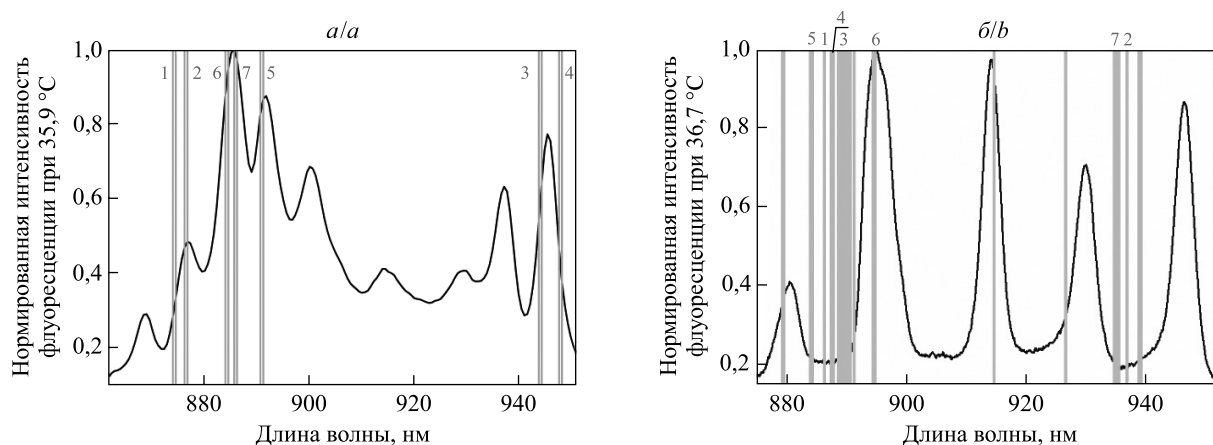


Рис. 3. Нормированные спектры флуоресценции активированного ионами неодима нанокристаллического порошка иттрий-гадолиниевый граната (а) и оксида иттрий-гадолиния (б) и расположение 7 спектральных окон по 2 переменные (а) и 25 спектральных окон по 3 переменные (б), калибровки температуры по которым характеризуются минимальным среднеквадратичным отклонением (цифрами обозначен порядок выбора окон)

Fig. 3. Fluorescence spectrum of the neodymium-doped nanocrystalline powder of yttrium-gadolinium garnet (a) and yttrium gadolinium oxide (b) the position of 7 spectral windows in 2 variables (a) and 25 spectral windows in 3 variables (b), the temperature calibration by which is characterised by the minimum root mean square error (the numbers indicate the order of window selection)

На рис. 4 изображено соответствие между температурой, калиброванной с помощью метода *smwiPLS*, и температурой, измеренной для активированного ионами неодима нанокристаллического порошка оксида иттрий-гадолиния. При выборе спектральных переменных величина RMSE по проверочной выборке для оксида иттрий-гадолиния уменьшилась более чем в 12 раз (с 9,8 до 0,8 °C) (см. рис. 2). Остаточное отклонение при этом составило 11,6. Для иттрий-гадолиниевый граната изменение RMSE при выборе спектральных переменных не так велико (с 8,7 до 4,0 °C). Остаточное отклонение калибровки по проверочной выборке для спектров флуоресценции неодима в гранате равно 2,3.

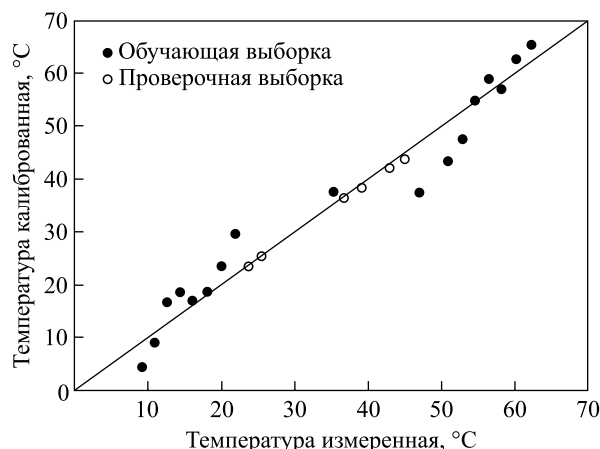


Рис. 4. Калибровочная зависимость температуры по объединению 25 окон по 3 переменные в спектрах флуоресценции активированного ионами неодима нанокристаллического порошка оксида иттрий-гадолиния

Fig. 4. Calibration dependence of the temperature value by combining 25 windows of 3 variables in the fluorescence spectra of the neodymium-doped nanocrystalline powder of yttrium gadolinium oxide

Закключение

Таким образом, применение интервального метода выбора спектральных переменных путем комбинирования сдвигающихся окон помогло улучшить точность многопараметрической модели калибровки температуры по спектрам флуоресценции неодима в нанокристаллах оксида иттрий-гадолиния и иттрий-гадолиниевый граната более чем в 12 и 2 раза соответственно. Калибровку температуры по спектрам флуоресценции активированного ионами неодима нанокристаллического порошка оксида иттрий-гадолиния в диапазоне от 9,2 до 62,2 °C можно считать количественной, а калибровку по спектрам флуоресценции активированного ионами неодима нанокристаллического порошка иттрий-гадолиниевый граната в диапазоне от 4,7 до 49,5 °C – качественной. Отклонение 0,8 °C, обусловленное несовершенством применяемого для модельных измерений термостатирующего оборудования и сложностью экспериментальных измерений спектров флуоресценции образцов в воде, позволяет сделать вывод о возможности использования предложенных активированных неодимом нанокристаллических порошков и многопараметрических методов калибровки для локализации областей с фебрильной температурой в биологических и медицинских целях.

Библиографические ссылки

1. Hao Chen, Gongxun Bai, Qinghua Yang, Youjie Hua, Shiqing Xu, Liang Chen. Non-contact fluorescence intensity ratio optical thermometer based on $\text{Yb}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$ codoped $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ microcrystals. *Journal of Luminescence*. 2020;221:117095. DOI: 10.1016/j.jlumin.2020.117095.
2. Carbonati T, Ciontici C, Cosaert E, Nimmegeers B, Meroniac D, Poelman D. NIR emitting GdVO_4 : Nd nanoparticles for bio-imaging: the role of the synthetic pathway. *Journal of Alloys and Compounds*. 2021;862:158413. DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.158413.
3. Manzoor O, Soleja N, Khan P, Hassan MI, Mohsin M. Visualization of thiamine in living cells using genetically encoded fluorescent nanosensor. *Biochemical Engineering Journal*. 2019;146:170–178. DOI: 10.1016/j.bej.2019.03.018.
4. del Rosal B, Rocha U, Ximenes EC, Rodríguez EM, Jaque D, García Solé J. Nd^{3+} ions in nanomedicine: perspectives and applications. *Optical Materials*. 2017;63:185–196. DOI: 10.1016/j.optmat.2016.06.004.
5. Balabhadra S, Debasu ML, Brites CDS, Nunes LAO, Malta OL, Rocha J, et al. Boosting the sensitivity of Nd^{3+} -based luminescent nanothermometers. *Nanoscale*. 2015;7(41):17261–17267. DOI: 10.1039/C5NR05631D.
6. Wade SA, Collins SF, Baxter GW. Fluorescence intensity ratio technique for optical fiber point temperature sensing. *Journal of Applied Physics*. 2003;94(8):4743–4756. DOI: 10.1063/1.1606526.
7. Miniscalco WJ. Optical and electronic properties of rare earth ions in glasses. In: Dignonnet MJF, editor. *Rare-earth-doped fiber lasers and amplifiers*. 2nd edition. Boca Raton: CRC Press; 2001. p. 17–112 (Optical science and engineering; volume 71). DOI: 10.1201/9780203904657.ch2.
8. Svelto O. *Principles of lasers*. 3rd edition. New York: Plenum; 1989. 494 p. DOI: 10.1007/978-1-4615-7670-9.
9. Yuan Zhou, Feng Qin, Yangdong Zheng, Zhiguo Zhang, Wenwu Cao. Fluorescence intensity ratio method for temperature sensing. *Optics Letters*. 2015;40(19):4544–4547. DOI: 10.1364/OL.40.004544.
10. Rai VK. Temperature sensors and optical sensors. *Applied Physics B*. 2007;88(2):297–303. DOI: 10.1007/s00340-007-2717-4.

11. Ходасевич МА, Асеев ВА, Варакса ЮА, Колобкова ЕВ, Синицын ГВ. Активированная ионами эрбия свинцово-фторидная наностеклокерамика: применение метода главных компонент для измерения температуры по спектрам апконверсионной флуоресценции. *Materials Physics and Mechanics*. 2015;24(1):18–23.
12. Geladi P, Kowalski BR. Partial least-squares regression: a tutorial. *Analytica Chimica Acta*. 1986;185:1–17. DOI: 10.1016/0003-2670(86)80028-9.
13. Zornoza R, Guerrero C, Mataix-Solera J, Scow KM, Arcenegui V, Mataix-Beneyto J. Near infrared spectroscopy for determination of various physical, chemical and biochemical properties in Mediterranean soils. *Soil Biology & Biochemistry*. 2008;40(7):1923–1930. DOI: 10.1016/j.soilbio.2008.04.003.
14. Bro R, Smilde AK. Principal component analysis. *Analytical Methods*. 2014;6:2812–2831. DOI: 10.1039/C3AY41907J.
15. Kennard RW, Stone LA. Computer aided design of experiments. *Technometrics*. 1969;11(1):137–148. DOI: 10.2307/1266770.
16. Ходасевич МА, Асеев ВА. Выбор спектральных переменных и повышение точности калибровки температуры методом проекции на латентные структуры по спектрам флуоресценции $\text{Yb}^{3+} : \text{CaF}_2$. *Оптика и спектроскопия*. 2018;124(5):713–717. DOI: 10.21883/OS.2018.05.45958.22-18.
17. Du YP, Liang YZ, Jiang JH, Berry RJ, Ozaki Y. Spectral regions selection to improve prediction ability of PLS models by changeable size moving window partial least squares and searching combination moving window partial least squares. *Analytica Chimica Acta*. 2004;501(2):183–191. DOI: 10.1016/j.aca.2003.09.041.

References

1. Hao Chen, Gongxun Bai, Qinghua Yang, Youjie Hua, Shiqing Xu, Liang Chen. Non-contact fluorescence intensity ratio optical thermometer based on $\text{Yb}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$ codoped $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ microcrystals. *Journal of Luminescence*. 2020;221:117095. DOI: 10.1016/j.jlumin.2020.117095.
2. Carbonati T, Ciontici C, Cosaert E, Nimmegeers B, Meroniac D, Poelman D. NIR emitting $\text{GdVO}_4 : \text{Nd}$ nanoparticles for bio-imaging: the role of the synthetic pathway. *Journal of Alloys and Compounds*. 2021;862:158413. DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.158413.
3. Manzoor O, Soleja N, Khan P, Hassan MI, Mohsin M. Visualization of thiamine in living cells using genetically encoded fluorescent nanosensor. *Biochemical Engineering Journal*. 2019;146:170–178. DOI: 10.1016/j.bej.2019.03.018.
4. del Rosal B, Rocha U, Ximenes EC, Rodríguez EM, Jaque D, García Solé J. Nd^{3+} ions in nanomedicine: perspectives and applications. *Optical Materials*. 2017;63:185–196. DOI: 10.1016/j.optmat.2016.06.004.
5. Balabhadra S, Debasu ML, Brites CDS, Nunes LAO, Malta OL, Rocha J, et al. Boosting the sensitivity of Nd^{3+} -based luminescent nanothermometers. *Nanoscale*. 2015;7(41):17261–17267. DOI: 10.1039/C5NR05631D.
6. Wade SA, Collins SF, Baxter GW. Fluorescence intensity ratio technique for optical fiber point temperature sensing. *Journal of Applied Physics*. 2003;94(8):4743–4756. DOI: 10.1063/1.1606526.
7. Miniscalco WJ. Optical and electronic properties of rare earth ions in glasses. In: Digonnet MJF, editor. *Rare-earth-doped fiber lasers and amplifiers*. 2nd edition. Boca Raton: CRC Press; 2001. p. 17–112 (Optical science and engineering; volume 71). DOI: 10.1201/9780203904657.ch2.
8. Svelto O. *Principles of lasers*. 3rd edition. New York: Plenum; 1989. 494 p. DOI: 10.1007/978-1-4615-7670-9.
9. Yuan Zhou, Feng Qin, Yangdong Zheng, Zhiguo Zhang, Wenwu Cao. Fluorescence intensity ratio method for temperature sensing. *Optics Letters*. 2015;40(19):4544–4547. DOI: 10.1364/OL.40.004544.
10. Rai VK. Temperature sensors and optical sensors. *Applied Physics B*. 2007;88(2):297–303. DOI: 10.1007/s00340-007-2717-4.
11. Khodasevich MA, Aseev VA, Varaksa YuA, Kolobkova EV, Sinitsyn GV. Erbium-doped lead fluoride nano-glass-ceramics: application of principal component analysis to upconversion fluorescence spectra for temperature measurement. *Materials Physics and Mechanics*. 2015;24(1):18–23. Russian.
12. Geladi P, Kowalski BR. Partial least-squares regression: a tutorial. *Analytica Chimica Acta*. 1986;185:1–17. DOI: 10.1016/0003-2670(86)80028-9.
13. Zornoza R, Guerrero C, Mataix-Solera J, Scow KM, Arcenegui V, Mataix-Beneyto J. Near infrared spectroscopy for determination of various physical, chemical and biochemical properties in Mediterranean soils. *Soil Biology & Biochemistry*. 2008;40(7):1923–1930. DOI: 10.1016/j.soilbio.2008.04.003.
14. Bro R, Smilde AK. Principal component analysis. *Analytical Methods*. 2014;6:2812–2831. DOI: 10.1039/C3AY41907J.
15. Kennard RW, Stone LA. Computer aided design of experiments. *Technometrics*. 1969;11(1):137–148. DOI: 10.2307/1266770.
16. Khodasevich MA, Aseev VA. [Spectral variables selection and increasing the accuracy of temperature calibration using the projection to latent structures from $\text{Yb}^{3+} : \text{CaF}_2$ fluorescence spectra]. *Оптика и спектроскопия*. 2018;124(5):713–717. Russian. DOI: 10.21883/OS.2018.05.45958.22-18.
17. Du YP, Liang YZ, Jiang JH, Berry RJ, Ozaki Y. Spectral regions selection to improve prediction ability of PLS models by changeable size moving window partial least squares and searching combination moving window partial least squares. *Analytica Chimica Acta*. 2004;501(2):183–191. DOI: 10.1016/j.aca.2003.09.041.

Получена 08.02.2022 / исправлена 02.03.2022 / принята 16.03.2022.
Received 08.02.2022 / revised 02.03.2022 / accepted 16.03.2022.

УДК 621.373.826.038.824

СПЕКТРАЛЬНЫЕ И ГЕНЕРАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА НОВЫХ КУМАРИНОВ – ПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗОПИРИЛИЯ

С. С. АНУФРИК¹⁾, В. В. ТАРКОВСКИЙ¹⁾, С. Н. АНУЧИН¹⁾

¹⁾Гродненский государственный университет им. Янки Купалы,
ул. Ожешко, 22, 230023, г. Гродно, Беларусь

Исследованы спектральные и генерационные параметры кумаринов – производных бензопирилия в этаноле и ацетонитриле при когерентном возбуждении. Установлено, что спектры поглощения изученных соединений содержат несколько максимумов и структурированность спектров связана с их бихромофорной структурой. Показано, что рассмотренные органические красители являются бихромофорными соединениями. Отмечено, что их спектрально-люминесцентные и генерационные свойства зависят от природы заместителей в положениях 6 и 7 кумариновой основы и положениях 6' и 7' ядра бензопирилия. Продemonстрировано, что наличие заместителей в определенных положениях кумариновой основы и ядра бензопирилия изменяет конформацию молекулы и, соответственно, дипольные моменты и силы осцилляторов перехода. Генерационная способность у кумаринов данного класса проявляется только при наличии в положении 7 наиболее сильных донорных заместителей (например, Et₂N и OH), а в положениях 6' и 7' достаточно сильных акцепторов. Получена генерация в спектральной области 730–740 нм на красителях – производных бензопирилия.

Ключевые слова: кумарины; производные бензопирилия; спектры поглощения; молекулярная структура; бихромофоры; генерационные характеристики.

Образец цитирования:

Ануфрик СС, Тарковский ВВ, Анучин СН. Спектральные и генерационные свойства новых кумаринов – производных бензопирилия. *Журнал Белорусского государственного университета. Физика.* 2022;2:19–25.
<https://doi.org/10.33581/2520-2243-2022-2-19-25>

For citation:

Anufrik SS, Tarkovsky VV, Anuchin SN. Spectral and generation properties of new coumarins – benzopyrylium derivatives. *Journal of the Belarusian State University. Physics.* 2022;2: 19–25. Russian.
<https://doi.org/10.33581/2520-2243-2022-2-19-25>

Авторы:

Славамир Степанович Ануфрик – доктор физико-математических наук; профессор кафедры теоретической физики и теплотехники физико-технического факультета.
Викентий Викентьевич Тарковский – кандидат физико-математических наук; доцент кафедры теоретической физики и теплотехники физико-технического факультета.
Сергей Николаевич Анучин – младший научный сотрудник кафедры теоретической физики и теплотехники физико-технического факультета.

Authors:

Slavamir S. Anufrik, doctor of science (physics and mathematics); professor at the department of theoretical physics and heat engineering, physico-technical faculty.
anufrik@grsu.by
Vikentiy V. Tarkovsky, PhD (physics and mathematics); associate professor at the department of theoretical physics and heat engineering, physico-technical faculty.
tarkovsky@grsu.by
Sergey N. Anuchin, junior researcher at the department of theoretical physics and heat engineering, physico-technical faculty.
anuchin_sn@grsu.by

SPECTRAL AND GENERATION PROPERTIES OF NEW COUMARINS – BENZOPYRYLIUM DERIVATIVES

S. S. ANUFRIK^a, V. V. TARKOVSKY^a, S. N. ANUCHIN^a

^aYanka Kupala State University of Grodno, 22 Ažėška Street, Hrodna 230023, Belarus

Corresponding author: V. V. Tarkovsky (tarkovsky@grsu.by)

The spectral and generation parameters of coumarins, benzopyrylium derivatives, in ethanol and acetonitrile under coherent excitation were studied. It was found that the absorption spectra of the investigated compounds contain several maxima and the structuredness of the spectra is associated with their bichromophoric structure. It is shown that these organic dyes are bichromophoric compounds. It is noted that the nature of the substituents in positions 6 and 7 of the coumarin base and positions 6' and 7' of the benzopyrylium core determines their spectral-luminescent and lasing properties. It is demonstrated that the presence of substituents in certain positions of the coumarin base and the benzopyrylium core changes the conformation of the molecule and, accordingly, the dipole moments and oscillator strengths of the transition. The generation ability of coumarins of this class manifests itself only in the presence of the strongest donor substituents (for example, Et₃N and OH) in position 7, and sufficiently strong acceptors in positions 6' and 7'. Lasing was obtained in the spectral region of 730–740 nm on dyes – benzopyrylium derivatives.

Keywords: coumarins; benzopyrylium derivatives; absorption spectra; molecular structure; bichromophores; generation characteristics.

Введение

Все спектральные, энергетические и временные характеристики излучения лазеров на красителях определяются прежде всего активной средой. В настоящее время известно более 600 различных красителей, на которых получена генерация в диапазоне от 310 до 1800 нм [1; 2]. Однако спектральный диапазон, в котором получена генерация при ламповой накачке, перекрыт эффективно генерирующими и фотоустойчивыми красителями крайне неравномерно [2]. По этой причине поиск новых эффективно генерирующих красителей, обладающих повышенной фотохимической устойчивостью и большим ресурсом работы, является актуальной задачей [3–7].

Целенаправленный поиск новых эффективных и фотостойких лазерных красителей невозможен без детального исследования основополагающих процессов, происходящих в молекулах при возбуждении и дезактивации. В связи с этим фундаментальной проблемой физики молекул органических красителей является установление закономерностей взаимосвязи их структуры, спектрально-люминесцентных, физико-химических и генерационных свойств, а также изучение особенностей их внутри- и межмолекулярных взаимодействий в растворах. Растворитель оказывает существенное влияние на квантовый выход люминесценции, спектры поглощения и люминесценции, генерационные характеристики сложных молекул. Это связано с наличием межмолекулярных взаимодействий, поскольку каждая молекула в растворе взаимодействует с молекулами окружения [8].

Решение указанных задач позволит прогнозировать и синтезировать новые высокоэффективные лазерные красители с наперед заданными параметрами, минимальными наведенными потерями и высокой фотостабильностью.

В связи с этим большой интерес представляет использование в качестве активных сред в лазерах на красителях производных кумарина [9; 10]. Это обусловлено тем, что соединения данного класса при мощной ламповой накачке обладают наилучшими энергетическими характеристиками и фотостойкостью в сине-зеленой области спектра [11], а ярко выраженная поляризация их молекулярной структуры позволяет расширить диапазон перестройки спектра генерации, используя эффекты сольватации [12; 13].

Как известно, большое влияние на спектрально-люминесцентные и генерационные характеристики лазерных красителей оказывает характер сольватного окружения [1; 8; 12; 14–16]. Эффективность флуоресценции полярных и неполярных растворов красителей определяется видом аниона [8]. В полярных растворах квантовый выход флуоресценции от вида аниона зависит несущественно. Это характерно для солевых форм красителей, в том числе и для солей пирилия. В полярных растворах происходит полная диссоциация соли красителя и в силу лабильности первого возбужденного синглетного уровня анионы не успевают диффундировать к молекуле красителя, находящейся в возбужденном состоянии [1]. Если в качестве окружения используется неполярный растворитель, то молекулы диссоциируют значительно слабее и тушащий анион остается в контакте с катионом. В конечном итоге это уменьшает квантовый выход флуоресценции. Кроме того, от типа растворителя зависит положение полос поглощения, флуоресценции и генерации [12].

Данная работа посвящена исследованию взаимосвязи спектральных и генерационных характеристик новых производных бензопирилия с их молекулярной структурой в различных растворителях.

Экспериментальная установка и методика эксперимента

Спектры поглощения исследуемых соединений измерялись на спектрофотометре Specord 200 (*Analytik Jena*, Германия), а спектры флуоресценции регистрировались на спектрофлуориметре СМ 2203 (*SOLAR*, Беларусь) при возбуждении в максимум основной полосы поглощения кумаринов. Для исследования генерационных характеристик производных бензопирилия использовался лазер на красителях (ЛК) с когерентным возбуждением (рис. 1). Источником накачки ЛК служил электроразрядный эксимерный XeCl-лазер с энергией генерации 150–200 мДж, длиной волны 308 нм и длительностью импульса 60 нс. Излучение XeCl-лазера фокусировалось цилиндрической линзой ($f = 10$ см) на кварцевую кювету размером 10×10 мм. Резонатор ЛК с базой $L = 15$ см был образован зеркалами с коэффициентами отражения $R_1 \approx 100\%$ и $R_2 \approx 30\%$. Измерение энергии генерации ЛК и контроль энергии накачки осуществлялись измерителями ИМО-2Н. Спектр широкополосной генерации регистрировался спектрографом СТЭ-1 со световодной транспортировкой излучения.

Объектами исследования являлись новые кумарины – производные бензопирилия при когерентном возбуждении в различных растворителях. Данные соединения отличаются тем, что в положении 3 кумариновой основы содержат ядро бензопирилия с определенными заместителями (рис. 2). Помимо этого, все они являются солевыми соединениями – перхлоратами.

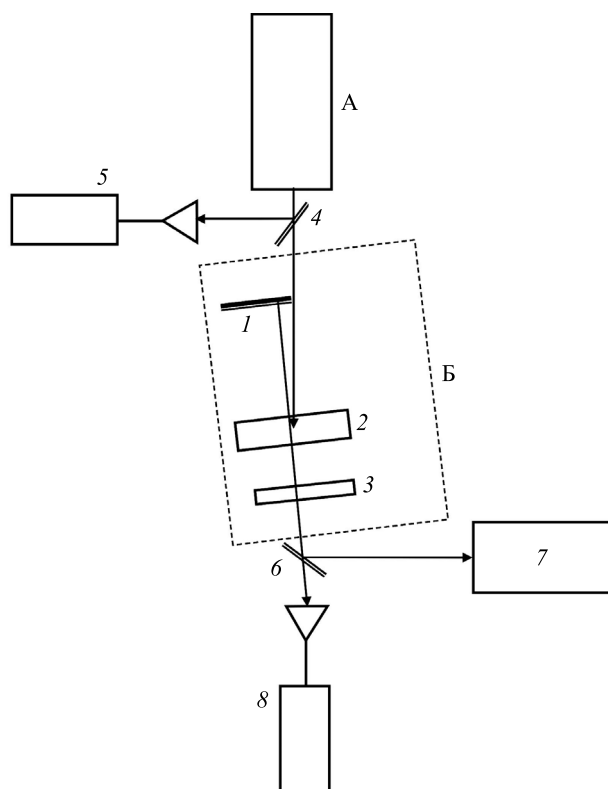


Рис. 1. Схема экспериментальной установки:

A – эксимерный лазер; Б – лазер на красителях; 1, 3 – зеркала резонатора;
2 – кювета с красителем; 4, 6 – поворотные пластинки; 5, 8 – измерители энергии; 7 – спектрограф

Fig. 1. Scheme of the experimental setup:

A – excimer laser; Б – dye laser; 1, 3 – resonator mirrors; 2 – dye cell;
4, 6 – rotary plates; 5, 8 – energy meters; 7 – spectrograph

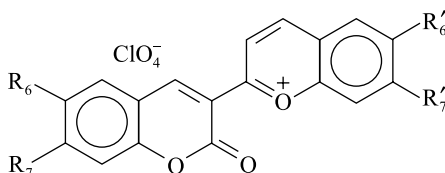


Рис. 2. Структурная формула кумаринов – производных бензопирилия:

R_6 и R'_6 – C_6H_{13} ; R_7 и R'_7 – Et_2N , OH

Fig. 2. Structural formula of coumarins – benzopyrylium derivatives:

R_6 and R'_6 – C_6H_{13} ; R_7 and R'_7 – Et_2N , OH

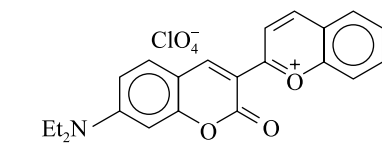
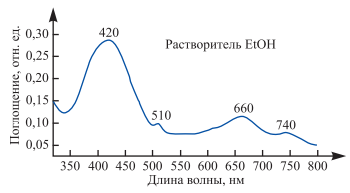
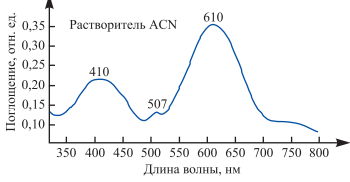
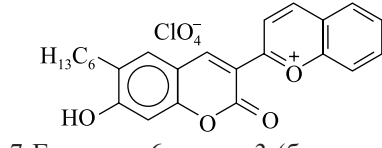
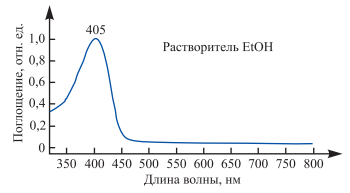
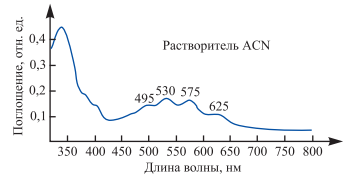
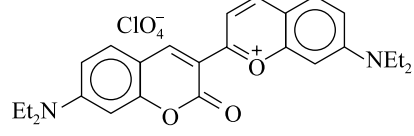
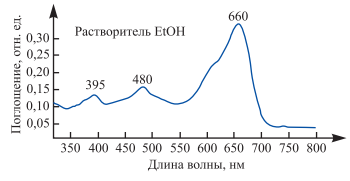
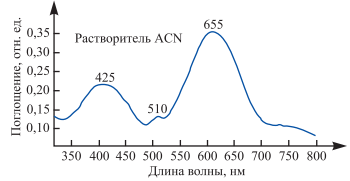
Исследованы различные виды таких кумаринов, отличающиеся заместителями в положениях 6 и 7 кумариновой основы и положениях 6' и 7' ядра бензопирилия. В качестве растворителей использовались этанол и ацетонитрил.

Результаты и их обсуждение

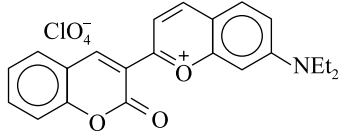
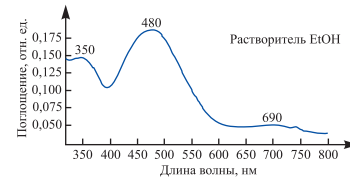
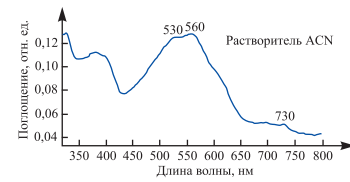
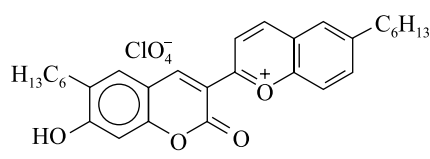
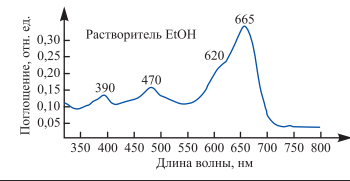
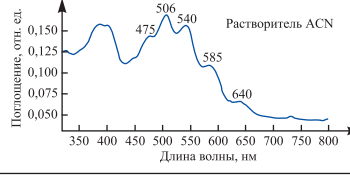
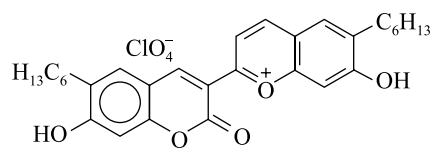
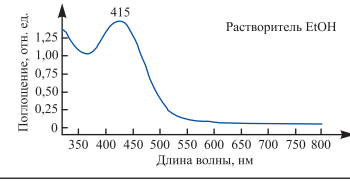
Результаты исследования производных бензопирилия представлены в таблице, где приведены название, структурная формула соединения, растворитель, спектры поглощения и максимумы флуоресценции, КПД генерации $\eta_{\text{ген}}$ и спектральный диапазон генерации $\Delta\lambda_{\text{ген}}$ (максимальная длина волны генерации).

Как видно из таблицы, спектры поглощения в этаноле и ацетонитриле не обладающего генерационной способностью соединения № 1 и хорошо генерирующего соединения № 3 отличаются. Наличие у соединения № 3 диэтиламиногруппы в положении 7' ядра бензопирилия привело к существенному различию структуры и положения главных и побочных максимумов в спектрах поглощения.

Спектральные и генерационные характеристики производных бензопирилия
Spectral and generation characteristics of benzopyrylium derivatives

№ п/п	Соединение	Спектр поглощения и растворитель	$\lambda_{\text{макс флуор}}$, нм	$\eta_{\text{ген}}$, %	$\Delta\lambda_{\text{ген}}$ ($\lambda_{\text{макс ген}}$), нм
1	 7-Диэтиламино-3-(бензопирилий-2)-кумарин перхлорат	 Растворитель EtOH	494 700 815 сл.	Не генерирует	—
		 Растворитель ACN	488 700	Не генерирует	—
2	 7-Гидрокси-6-гексил-3-(бензопирилий-2)-кумарин перхлорат	 Растворитель EtOH	465	Не генерирует	—
		 Растворитель ACN	—	Не генерирует	—
3	 7-Диэтиламино-3-(7-диэтиламинобензопирилий-2)-кумарин перхлорат	 Растворитель EtOH	700	3,0	715–730
		 Растворитель ACN	701 450 сл.	12,6	730–740

Окончание таблицы
Ending table

№ п/п	Соединение	Спектр поглощения и растворитель	$\lambda_{\text{макс флуор}}$, нм	$\eta_{\text{ген}}$, %	$\Delta\lambda_{\text{ген}}$ ($\lambda_{\text{макс}}$), нм
4	 3-(7-Диэтиламинобензопирилий-2)-кумарин перхлорат	 Растворитель EtOH	—	Не генерирует	—
		 Растворитель ACN	—	Не генерирует	—
5	 7-Гидрокси-6-гексил-3-(6-гексилбензопирилий-2)-кумарин перхлорат	 Растворитель EtOH	820 сл.	Порог	725
		 Растворитель ACN	664	0,8	608–630
6	 7-Гидрокси-6-гексил-3-(7-гидрокси-6-гексилбензопирилий-2)-кумарин перхлорат	 Растворитель EtOH	590 сл. 780 сл.	Порог	600
		 Растворитель ACN	805 сл.	0,8	555–567 600

Примечание. Обозначение интенсивности: сл. – слабая.

В этаноле главный максимум поглощения соединения № 1 расположен в области 420 нм, а побочные максимумы – в области 510; 660 и 740 нм. Для соединения № 3 в этаноле ситуация прямо противоположная: главный максимум соответствует 660 нм, а побочные максимумы расположены в области 395 и 480 нм.

В ацетонитриле главный максимум поглощения соединения № 1 соответствует 610 нм, а максимум в области 410 нм существенно меньше по интенсивности. Аналогичная трансформация спектра поглощения в ацетонитриле наблюдается и для соединения № 3. Наличие двух широких максимумов поглощения в синей и красной областях спектра подтверждает бихромоформную структуру данных соединений, которая отражается и на спектрах флуоресценции. Однако, несмотря на схожесть спектров поглощения, генерационной способностью обладает только соединение № 3, излучающее в дальней красной области спектра (730–740 нм) с достаточно высоким КПД (12,6 %).

Для соединения № 2, содержащего в структуре кумариновой основы гидроксильную (—ОН (R_7)) и гексильную (— C_6H_{13} (R_6)) группы, спектр поглощения в этаноле имеет один главный максимум с длиной волны 405 нм. В ацетонитриле данный максимум сдвигается в коротковолновую область (360 нм) и возникает широкая структурированная полоса поглощения в области 495–625 нм меньшей интенсивности. Это соединение не генерирует и слабо флуоресцирует в области 465 нм.

Для соединения № 4, по сравнению с соединением № 3, характерно отсутствие диэтиламиногруппы в положении 7 кумариновой основы. Это привело к уширению и существенному коротковолновому

сдвигу полос поглощения (~180 нм в этаноле и ~100 нм в ацетонитриле) (см. таблицу) и флуоресценции (~100 нм). Данное соединение не обладает флуоресцентной и генерационной способностью. Вероятно, отсутствие Et_2N -группы в положении 7 кумариновой основы не обеспечивает формирование единой цепи π -электронного сопряжения между кумариновым и бензопирановым фрагментами. Это подтверждают наблюдаемое большое гипсохромное смещение спектров поглощения, отсутствие флуоресценции и, соответственно, генерации соединения № 4.

Для соединений № 5 и 6, содержащих в структуре кумариновой основы и ядра бензопирилия гексильные группы в положениях 6 и 6' и гидроксильную группу в положении 7, вид спектров поглощения в этаноле и ацетонитриле также существенно различается (см. таблицу). У соединения № 5 в этаноле главный максимум спектра поглощения соответствует 665 нм, а побочные максимумы меньшей интенсивности расположены в области 470 и 390 нм. В ацетонитриле происходят уширение, резкая структуризация и коротковолновый сдвиг главного максимума поглощения и флуоресценции на ~160 нм. При этом существенно возрастает по интенсивности максимум поглощения в области 380 нм. Соединение генерирует излучение вблизи порога в области 720 нм (этанол) и в области 608–627 нм (ацетонитрил).

У соединения № 6 наличие гидроксильной группы в положении 7' ядра бензопирилия привело к трансформации и появлению только одного главного максимума (415 нм) в этанольном спектре поглощения. В ацетонитриле, как и у соединения № 5, наблюдаются уширение и структурирование спектров поглощения и флуоресценции. Основной структурированный максимум поглощения находится в области 500 нм, а более узкий коротковолновый максимум – в области 360 нм. Спектр генерации соединения расположен в зеленой области (555–560 нм).

Анализ приведенных в таблице результатов показывает следующее:

- спектры поглощения практически всех исследованных соединений содержат несколько полос (максимумов);
- структурированность спектров поглощения в большей степени проявляется в ацетонитриле, все спектры поглощения являются уширенными и содержат главный максимум и побочные максимумы меньшей интенсивности;
- спектры поглощения исследованных соединений расположены в диапазоне 350–750 нм, а спектры флуоресценции – в диапазоне 500–800 нм, как правило, они содержат несколько максимумов.

Уширение спектров поглощения и флуоресценции, вероятно, обусловлено сложной бихромоформной структурой рассмотренных соединений, включающих кумариновую основу и ядро бензопирилия, а также электронодонорные и электроноакцепторные заместители в положениях 6, 7 и 6', 7'.

Сравнительный анализ химической структуры исследованных кумаринов показывает, что на их спектрально-люминесцентные характеристики и генерационную способность в основном оказывают влияние три фактора: природа заместителей в положениях 6 и 7 кумаринового кольца, природа заместителей в ядре бензопирилия и тип растворителя. На примере негенерирующих соединений № 1, 2 и 4 (см. таблицу) прослеживается важная роль заместителей в положениях 6 и 7 кумариновой основы, а на примере соединений № 3, 5 и 6 – в положениях 6' и 7' ядра бензопирилия. Наличие электронодонорных заместителей в положении 7 кумариновой основы и незамещенного в положениях 6' и 7' ядра бензопирилия либо отсутствие только электронодонорных заместителей в положении 7 приводит к потере генерационной способности. И наоборот, наличие электронодонорных заместителей в положении 6 или 7 кумариновой основы и заместителей — Et_2N и — OH в положении 7' ядра бензопирилия приводит к появлению генерации излучения.

Как видно из данных таблицы, наибольшей генерационной эффективностью обладают соединения, у которых в положениях 7 кумариновой основы и положении 7' ядра бензопирилия находится Et_2N -группа. Меньшим КПД генерации характеризуются соединения, содержащие в положении 7 кумариновой основы и положении 7' ядра бензопирилия OH -группу. Наличие гексильной группы в положениях 6 и 6' не оказывает существенного влияния на генерационную способность исследованных соединений.

Более высокий КПД генерации в ацетонитриле объясняется тем, что он является n -донорным растворителем, обладающим несвязывающими неподеленными парами n -электронов и, следовательно, основными свойствами.

Заключение

Исследованы спектрально-люминесцентные и генерационные свойства кумаринов – производных бензопирилия в этаноле и ацетонитриле. Показано, что спектры поглощения рассмотренных соединений содержат несколько максимумов и структурированность спектров связана с их бихромоформной структурой.

На спектрально-люминесцентные характеристики и генерационную эффективность кумаринов – производных бензопирилия в основном оказывают влияние три фактора: природа заместителей в положениях 6 и 7 кумаринового кольца, природа заместителей в ядре бензопирилия и тип растворителя.

Генерационная способность у кумаринов данного класса проявляется только при наличии в положении 7 наиболее сильных донорных заместителей (например, Et_2N и OH), а в положениях 6' и 7' достаточно сильных акцепторов.

В условиях когерентной наносекундной накачки получена генерация в спектральной области 715–740 нм на красителях – бензопирилиевых производных кумарина.

Библиографические ссылки

1. Степанов БИ, редактор. *Каталог активных лазерных сред на основе растворов органических красителей и родственных соединений*. Минск: Институт физики АН БССР; 1977. 239 с.
2. Brackmann U. *Lambdachrome laser dyes*. 3rd edition. Goettingen: Lambda Physik; 2000. 294 p.
3. Земский ВИ, Колесников ЮЛ, Мешковский ИК. *Физика и техника импульсных лазеров на красителях*. Санкт-Петербург: СПбГУ ИТМО; 2005. 176 с. (Выдающиеся ученые ИТМО).
4. Ануфрик СС, Тарковский ВВ. Производные 3-(2-бензимидазолил) кумарина – высокоэффективные лазерные среды. *Журнал прикладной спектроскопии*. 2010;77(5):695–703.
5. Ануфрик СС, Тарковский ВВ, Сазонко ГГ, Асимов ММ. Новые лазерные красители на основе производных 3-имидазопиридил кумарина. *Журнал прикладной спектроскопии*. 2012;79(1):53–59.
6. Ануфрик СС, Анучин СН, Тарковский ВВ. Структура, генерационные характеристики и фотостабильность новых гетерокумаринов. *Оптика и спектроскопия*. 2020;128(12):1889–1897. DOI: 10.21883/OS.2020.12.50326.127-20.
7. Копылова ТН, Майер ГВ, Резниченко АВ, Самсонова ЛГ, Светличный ВА, Долотов СМ и др. Твердотельные активные среды на основе аминкумаринов. *Квантовая электроника*. 2003;33(6):498–502.
8. Шеффер ФП, редактор. *Лазеры на красителях*. Деркачева ЛД, редактор перевода. Москва: Мир; 1976. 329 с.
9. Маслов ВВ, Дзюбенко МИ, Коваленко СИ, Никитченко ВМ, Новиков АИ. Новые эффективные красители для красной области спектра генерации. *Квантовая электроника*. 1987;14(8):1576–1581.
10. Snively BB, Peterson OG, Reithel RF, inventors; Eastman Kodak Co., assignee. Laser media containing coumarin dye solutions. United States patent US 3,521,187. 1970 July 21.
11. Masilamani V, Chandrasekar V, Sivaram BM, Sivasankar B, Natarajan S. Simultaneous dual band laser emission from two conformations of DAMC. *Optics Communications*. 1986;59(3):203–207. DOI: 10.1016/0030-4018(86)90285-3.
12. Маслов ВВ, Дзюбенко МИ, Никитченко ВМ. Влияние растворителя на спектральные и генерационные характеристики лазерных иминокумариновых красителей. *Квантовая электроника*. 1989;16(4):709–714.
13. Дзюбенко МИ, Маслов ВВ, Науменко ИГ, Пелипенко ВП. Эффективная генерация в зеленой области спектра на красителях нового класса. *Оптика и спектроскопия*. 1980;49(4):764–768.
14. Lapouyade R, Kuhn A, Letard J-F, Rettig W. Multiple relaxation pathways in photoexcited dimethylaminonitro- and dimethylaminocyno-stilbenes. *Chemical Physics Letters*. 1993;208(1–2):48–58. DOI: 10.1016/0009-2614(93)80075-Z.
15. Maslov VV, Nikitchenko VM. Dual-band lasing of benzopyran dyes in the red region of the spectrum. *Journal of Applied Spectroscopy*. 2006;73(3):454–457. DOI: 10.1007/s10812-006-0099-8.
16. Райхардт К. *Растворители и эффекты среды в органической химии*. Москва: Мир; 1991. 763 с.

References

1. Stepanov BI, editor. *Katalog aktivnykh lazernykh sred na osnove rastvorov organicheskikh krasitelei i rodstvennykh soedinenii* [Catalog of active laser media based on solutions of organic dyes and related compounds]. Minsk: Institute of Physics of the Academy of Sciences of the BSSR; 1977. 239 p. Russian.
2. Brackmann U. *Lambdachrome laser dyes*. 3rd edition. Goettingen: Lambda Physik; 2000. 294 p.
3. Zemsky VI, Kolesnikov YL, Meshkovsky IK. *Fizika i tekhnika impul'snykh lazerov na krasitelyakh* [Physics and technology of pulsed dye lasers]. Saint Petersburg: ITMO University; 2005. 176 p. (Vydayushchiesya uchenye ITMO). Russian.
4. Anufrik SS, Tarkovsky VV. Coumarin 3-(2-benzimidazolyl) derivatives – highly effective laser media. *Zhurnal prikladnoy spektroskopii*. 2010;77(5):695–703. Russian.
5. Anufrik SS, Tarkovsky VV, Sazonko GG, Asimov MM. [New laser dyes based on 3-imidazopyridylcoumarin derivatives]. *Zhurnal prikladnoy spektroskopii*. 2012;79(1):53–59. Russian.
6. Anufrik SS, Anuchin SN, Tarkovsky VV. [Structure, generation characteristics and photostability of new heterocoumarins]. *Optika i spektroskopiya*. 2020;128(12):1889–1897. Russian. DOI: 10.21883/OS.2020.12.50326.127-20.
7. Kopylova TN, Mayer GW, Reznichenko AV, Samsonova LG, Svetlichny VA, Dolotov SM, et al. [Solid state active media based on aminocoumarins]. *Kvantovaya elektronika*. 2003;33(6):498–502. Russian.
8. Schafer FP, editor. *Dye Lasers*. Berlin: Springer-Verlag; 1973. 285 p. (Applied physics; volume 1).
Russian edition: Schafer FP, editor. *Lazery na krasitelyakh*. Derkacheva LD, translation editor. Moscow: Mir; 1976. 329 p.
9. Maslov VV, Dzyubenko MI, Kovalenko SI, Nikitchenko VM, Novikov AI. [New efficient dyes for the red part of the lasing spectrum]. *Kvantovaya elektronika*. 1987;14(8):1576–1581. Russian.
10. Snively BB, Peterson OG, Reithel RF, inventors; Eastman Kodak Co., assignee. Laser media containing coumarin dye solutions. United States patent US 3,521,187. 1970 July 21.
11. Masilamani V, Chandrasekar V, Sivaram BM, Sivasankar B, Natarajan S. Simultaneous dual band laser emission from two conformations of DAMC. *Optics Communications*. 1986;59(3):203–207. DOI: 10.1016/0030-4018(86)90285-3.
12. Maslov VV, Dzyubenko MI, Nikitchenko VM. [Influence of the solvent on the spectral and lasing characteristics of laser iminocoumarin dyes]. *Kvantovaya elektronika*. 1989;16(4):709–714. Russian.
13. Dzyubenko MI, Maslov VV, Naumenko IG, Pelipenko VP. [Efficient generation in the green region of the spectrum on dyes of a new class]. *Optika i spektroskopiya*. 1980;49(4):764–768. Russian.
14. Lapouyade R, Kuhn A, Letard J-F, Rettig W. Multiple relaxation pathways in photoexcited dimethylaminonitro- and dimethylaminocyno-stilbenes. *Chemical Physics Letters*. 1993;208(1–2):48–58. DOI: 10.1016/0009-2614(93)80075-Z.
15. Maslov VV, Nikitchenko VM. Dual-band lasing of benzopyran dyes in the red region of the spectrum. *Journal of Applied Spectroscopy*. 2006;73(3):454–457. DOI: 10.1007/s10812-006-0099-8.
16. Reichart K. *Rastvoriteli i efekty sredy v organicheskoi khimii* [Solvents and environmental effects in organic chemistry]. Moscow: Mir; 1991. 763 p. Russian.

Получена 05.04.2022 / исправлена 22.04.2022 / принята 22.04.2022.
Received 05.04.2022 / revised 22.04.2022 / accepted 22.04.2022.

ВЛИЯНИЕ НАВЕДЕННЫХ ПОТЕРЬ НА СПЕКТРАЛЬНУЮ ЭФФЕКТИВНОСТЬ ГЕНЕРАЦИИ ЭТАНОЛЬНЫХ РАСТВОРОВ КРАСИТЕЛЕЙ РАЗЛИЧНЫХ КЛАССОВ

В. В. ТАРКОВСКИЙ¹⁾

¹⁾Гродненский государственный университет им. Янки Купалы,
ул. Ожешко, 22, 230023, г. Гродно, Беларусь

Исследована эффективность генерации ряда этанольных растворов красителей в зависимости от длины волны когерентной накачки микросекундной длительности. Показано, что максимальная эффективность генерации достигается при накачке не в максимум основной полосы спектра поглощения красителей. В определенных для каждого красителя спектральных диапазонах наблюдается падение КПД генерации. Проанализированы причины указанного явления – триплет-триплетное и синглет-синглетное поглощение. В рассматриваемом случае основную роль играет поглощение излучения накачки в системе возбужденных синглетных уровней с образованием долго- и короткоживущих фотопродуктов, которые поглощают в области усиления, но в генерации не участвуют. Исследование кинетики люминесценции красителя ДСМ показало, что еще одной причиной появления наведенных потерь выступает нелинейное рассеяние излучения в растворе красителя, которое возникает вследствие нестационарной самодифракции излучения накачки на фазовых шумовых решетках, формирующихся в результате тепловыделения при поглощении света в канале возбужденных синглетных уровней в просветляющемся растворе красителя. Эксперименты по зондированию наведенных потерь и пикосекундная спектроскопия подтвердили появление в определенных спектральных интервалах микросекундной когерентной накачки термооптических искажений активной среды.

Ключевые слова: лазерные красители; спектральная эффективность генерации; микросекундная когерентная накачка; триплет-триплетное поглощение; синглет-синглетное поглощение; нелинейное рассеяние излучения; нестационарная самодифракция излучения; термооптические искажения резонатора.

INFLUENCE ON THE GENERATING LOSSES ON THE SPECTRAL EFFICIENCY OF ETHANOL SOLUTIONS OF DYES OF VARIOUS CLASSES

V. V. TARKOVSKY^a

^aYanka Kupala State University of Grodno, 22 Ažėška Street, Hrodna 230023, Belarus

The generation efficiency of a number of ethanol dye solutions is studied as a function of the coherent microsecond pump wavelength. It is shown that the maximum lasing efficiency is achieved by pumping not to the maximum of the main band of the absorption spectrum of dyes. In the spectral ranges determined for each dye, a decrease in the generation efficiency is observed. The reasons for this phenomenon – triplet-triplet and singlet-singlet absorption – are analysed. The main role in the case under consideration is played by the absorption of pump radiation in the system of excited

Образец цитирования:

Тарковский ВВ. Влияние наведенных потерь на спектральную эффективность генерации этанольных растворов красителей различных классов. *Журнал Белорусского государственного университета. Физика.* 2022;2:26–38.
<https://doi.org/10.33581/2520-2243-2022-2-26-38>

For citation:

Tarkovsky VV. Influence on the generating losses on the spectral efficiency of ethanol solutions of dyes of various classes. *Journal of the Belarusian State University. Physics.* 2022;2: 26–38. Russian.
<https://doi.org/10.33581/2520-2243-2022-2-26-38>

Автор:

Викентий Викентьевич Тарковский – кандидат физико-математических наук; доцент кафедры теоретической физики и теплотехники физико-технического факультета.

Author:

Vikentiy V. Tarkovsky, PhD (physics and mathematics); associate professor at the department of theoretical physics and heat engineering, physico-technical faculty.
tarkovsky@grsu.by

singlet levels with the formation of long- and short-lived photoproducts that absorb in the amplification region but do not participate in generation. A study of the luminescence kinetics of the DCM dye showed that another reason for the appearance of induced losses is the non-linear scattering of radiation in a dye solution, which occurs because of non-stationary self-diffraction of pump radiation on phase noise gratings formed as a result of heat release when light is absorbed in the channel of excited singlet levels in a bleaching dye solution. Experiments on probing induced losses, as well as picosecond spectroscopy, confirmed the appearance of thermo-optical distortions of the active medium in certain spectral intervals of microsecond coherent pumping.

Keywords: laser dyes; spectral lasing efficiency; microsecond coherent pumping; triplet-triplet absorption; singlet-singlet absorption; non-linear radiation scattering; non-stationary self-diffraction of radiation; thermo-optical distortions of the cavity.

Введение

В работах [1–3] был предложен двухкаскадный лазер, в котором возбуждение лазера-преобразователя на растворах красителей производится излучением лазера на красителях с ламповой накачкой микросекундной длительности. Эффективность преобразования для родамина 6Ж в этом случае приближается к 40 %. При использовании соответствующих пар красителей перекрывается спектральный диапазон 495–835 нм. Данная лазерная система имеет преимущество перед традиционным микросекундным лазером на красителях с ламповой накачкой. Благодаря минимальным стоксовым потерям, отсутствию в спектре накачки УФ- и ИК-составляющих обеспечивается генерация излучения с угловой расходимостью ~ 1 мрад, в результате чего яркость излучения увеличивается в 140–700 раз. Кроме того, в такой системе существенно возрастает ресурс работы красителя, находящегося в лазере второй ступени. В работе [3] отмечено, что использование задающего генератора с двухступенчатым возбуждением и построенных по двухступенчатой схеме возбуждения усилителей позволяет получать перестраиваемые по спектру импульсы излучения с длительностью ~ 1 мкс, расходимостью $\sim 10^{-3}$ рад, спектральной шириной $\sim 10^{-3}$ нм, энергией $\sim 0,5$ Дж.

Сравнение экспериментальных данных, полученных при микросекундном возбуждении, с результатами для наносекундного возбуждения показывает, что при оптимальных плотностях энергии накачки при возбуждении импульсами длительностью ~ 1 мкс реализуются практически такие же КПД, как в случае наносекундного возбуждения при соответствующих плотностях мощности накачки [4]. Эти данные, а также равенство порогов начала и окончания генерации в лазере-преобразователе на родамине 6Ж при оптимальных условиях накачки свидетельствуют о том, что в ходе генерации не появляются дополнительные, зависящие от времени потери. Следовательно, можно предположить, что в оптимальных условиях возбуждения генерации импульсами длительностью ~ 1 мкс потери, связанные с поглощением молекулами в канале возбужденных триплетных уровней, играют второстепенную роль по сравнению с потерями в канале возбужденных синглетных уровней. В случае превышения оптимальных интенсивностей накачки (например, при увеличении длительности накачки от единиц до десятков микросекунд) существенную роль начинают играть потери в канале возбужденных триплетных уровней, а также потери, связанные с термооптическими и термоакустическими искажениями активной среды и приводящие к падению КПД.

Как было отмечено ранее в работах [5; 6], при изменении длины волны возбуждения в пределах основной полосы поглощения для этанольного раствора родамина 6Ж и других красителей различных классов обнаружена аномальная зависимость эффективности генерации, а также спектральных характеристик от длины волны накачки. Она выражается в том, что по мере изменения длины волны возбуждающего излучения КПД генерации вначале возрастает, затем снижается вблизи максимума полосы поглощения с последующим ростом на длинноволновом склоне. Эта закономерность наблюдается не только в жидких средах, но и у красителей, внедренных в твердотельные матрицы.

Таким образом, данная статья посвящена рассмотрению причин падения КПД генерации красителей при изменении спектрального состава микросекундной когерентной накачки, а также путей повышения эффективности преобразования излучения.

Экспериментальная установка и методика эксперимента

Для исследования генерационных характеристик красителей использовались оптическая схема лазера на красителях с двухступенчатым возбуждением и система измерения энергетических и спектральных характеристик генерируемого излучения, показанные на рис. 1.

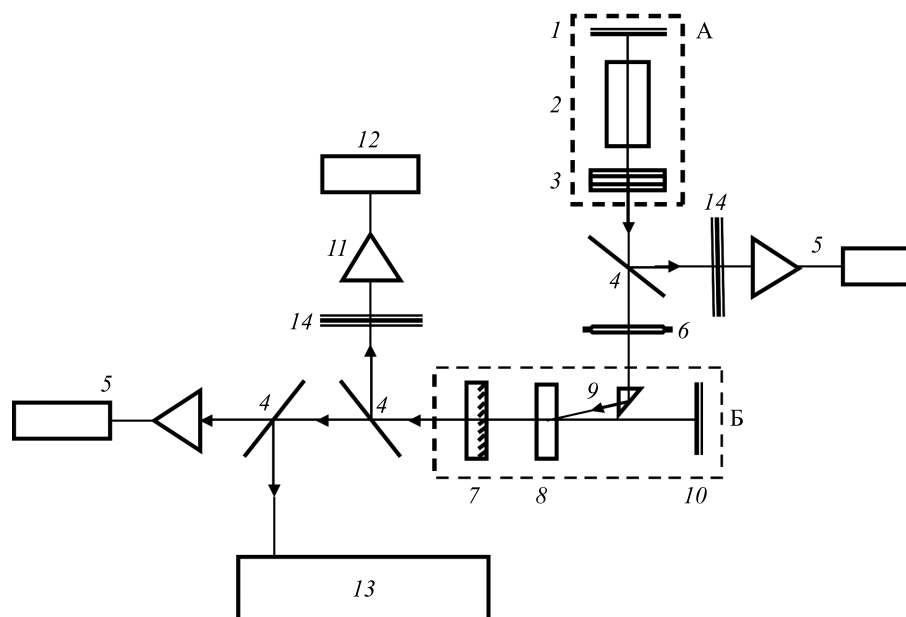


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: А – лазер на красителях с ламповой накачкой; Б – твердотельный лазер на основе композита микропористое стекло – полимер с внедренным красителем; 1 – глухое зеркало резонатора лазера А; 2 – коаксиальная лампа-кювета; 3 – стопа (выходное зеркало резонатора лазера А); 4 – поворотная стеклянная пластинка; 5 – измеритель ИМО-2Н; 6 – фокусирующая линза; 7 – выходное зеркало резонатора лазера Б; 8 – твердотельный активный элемент; 9 – призма полного внутреннего отражения; 10 – глухое зеркало резонатора лазера Б; 11 – измеритель ФК-22; 12 – двухлучевой запоминающий осциллограф С8-14; 13 – дифракционный спектрограф; 14 – нейтральный светофильтр

Fig. 1. Schematic of the experimental setup: А – lamp-pumped dye laser; Б – solid-state laser based on a microporous glass – polymer composite with an embedded dye; 1 – opaque mirror of the laser А resonator; 2 – coaxial lamp-cuvette; 3 – stop (output mirror of the laser А resonator); 4 – rotary glass plate; 5 – IMO-2N meter; 6 – focusing lens; 7 – output mirror of the laser Б resonator; 8 – solid-state active element; 9 – total internal reflection prism; 10 – opaque mirror of the laser Б resonator; 11 – FK-22 meter; 12 – S8-14 double-beam storage oscilloscope; 13 – diffraction spectrograph; 14 – neutral light filter

В качестве источника микросекундной когерентной накачки применялся лазер на красителях на основе модернизированного варианта коаксиальной лампы-кюветы, представленной в работе [7]. Резонатор лазера на красителях с ламповой накачкой был образован плоским диэлектрическим зеркалом ($R = 100\%$) и стопой из трех плоскопараллельных пластин из стекла марки К8, которая в данном случае являлась оптимальным выходным зеркалом.

Длительность светового импульса накачки по уровню 0,5 составляла 2 мкс при фронте нарастания 0,8 мкс. Электрическая энергия импульса накачки равнялась 300 Дж. Резонатор лазера-преобразователя на основе композита НПС-П был образован плоским глухим зеркалом, а в качестве выходного использовалось зеркало с коэффициентом отражения $\sim 60\%$. Возбуждение генерации производилось по почти продольной схеме под углом $5\text{--}7^\circ$ к оси резонатора. В качестве активных сред в лазере первой ступени (см. рис. 1, А) для перекрытия широкого спектрального диапазона (в пределах основной полосы поглощения внедренных в композит НПС-П красителей) использовались этанольные растворы наиболее эффективных лазерных красителей при концентрации $1,2 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Изменение длины волны накачки осуществлялось путем замены красителя в лазере первой ступени. Это позволило обеспечить одинаковый уровень накачки на каждой длине волны. Во всех случаях оптимальная плотность энергии возбуждения составляла $\sim 2\text{--}4$ Дж/см² [5; 6]. Концентрация исследуемых красителей в лазере второй ступени (см. рис. 1, Б) выбиралась так, чтобы обеспечить на длине волны накачки коэффициент поглощения $\sim 15\text{--}25$ см⁻¹. Такое поглощение в типичных красителях соответствует концентрации $5 \cdot 10^{16}$ см⁻³ (10^{-4} моль/л) [8]. Излучение накачки фокусировалось на кювету в пятно размером ~ 4 мм, а требуемый уровень интенсивности возбуждения задавался с помощью нейтральных светофильтров. Энергия накачки в лазере первой ступени и энергия генерации в лазере второй ступени регистрировались измерителями ИМО-2Н. На основе полученных данных рассчитывался КПД генерации лазера второй ступени. Временные характеристики импульсов накачки и генерации регистрировались измерителем ФК-22, сигнал с которого подавался на двухлучевой универсальный запоминающий осциллограф С8-14.

Для защиты измерителя ФК-22 от воздействия мощного лазерного излучения на его пути устанавливались нейтральные светофильтры, а излучение к измерителю подводилось через кварцевый световод. Спектры генерации регистрировались с помощью дифракционного спектрографа ДФС-8. Здесь также использовалась световодная транспортировка излучения. Спектры поглощения растворов красителей измерялись спектрофотометром Specord M-40 (Carl Zeiss, Германия) или СФ-26.

Необходимо отметить, что проявление указанного выше аномального поведения КПД генерации при изменении длины волны накачки не зависело от концентрации красителя. Провал в ходе кривой наблюдался при различных концентрациях, но для корректности измерений на каждой длине волны накачки концентрация должна быть одинаковой.

Для зондирования наведенных потерь использовались оптическая схема лазера на красителях с двухступенчатым возбуждением и система измерения энергетических и спектральных характеристик генерируемого излучения, представленные на рис. 2.

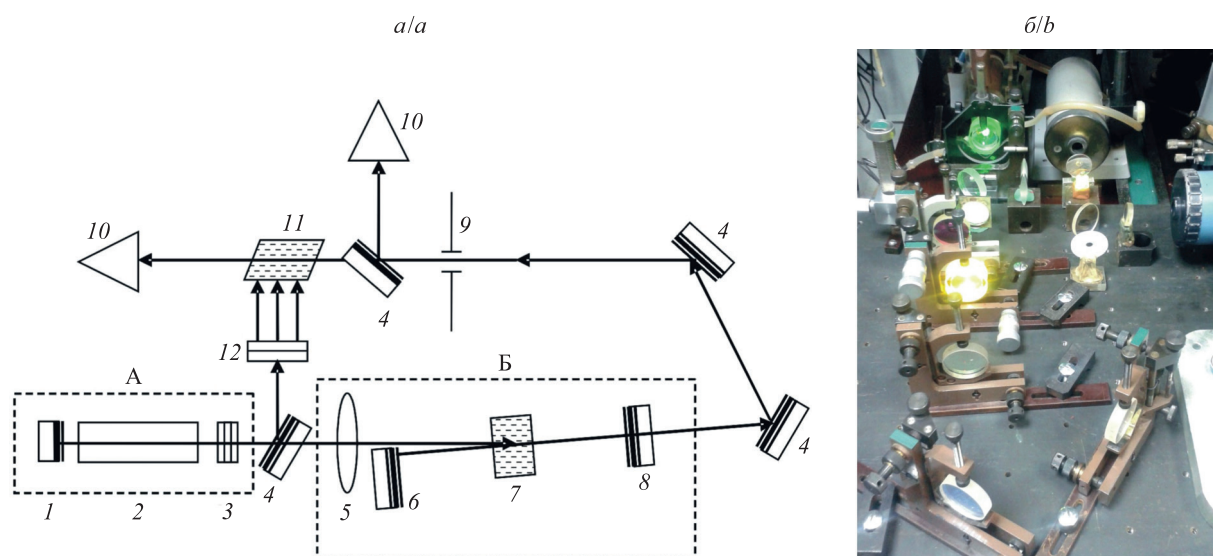


Рис. 2. Схема (а) и внешний вид (б) экспериментальной установки для зондирования наведенных потерь в этанольном растворе родамина 6Ж:

- А – лазер на красителях первой ступени с ламповой накачкой;
Б – лазер на красителях второй ступени; 1 – глухое зеркало лазера А; 2 – коаксиальная лампа-кювета;
3 – стопа (выходное зеркало лазера А); 4 – поворотное зеркало; 5 – фокусирующая линза;
6 – глухое зеркало лазера Б; 7 – активная среда (этанольный раствор родамина 6Ж);
8 – выходное зеркало резонатора лазера Б; 9 – диафрагма; 10 – измеритель ИМО-2Н;
11 – кювета с исследуемым этанольным раствором родамина 6Ж; 12 – цилиндрическая линза

Fig. 2. Scheme (a) and appearance (b) of the experimental setup for probing induced losses in an ethanol solution of rhodamine 6G:

- А – lamp-pumped dye laser of the first stage; Б – dye laser of the second stage;
1 – opaque mirror of the laser А; 2 – coaxial lamp-cell; 3 – stop (output mirror of the laser А);
4 – turn mirror; 5 – focusing lens; 6 – opaque mirror of the laser Б;
7 – active medium (ethanolic solution of rhodamine 6G);
8 – output mirror of the laser Б resonator; 9 – diaphragm; 10 – IMO-2N meter;
11 – cell with the investigated ethanol solution of rhodamine 6G; 12 – cylindrical lens

В качестве активных сред в лазере первой ступени (см. рис. 2, А) использовались этанольные растворы красителей кумарина 30 ($\lambda_{\text{ген}}^{\text{макс}} = 505 \text{ нм}$), кумарина 7 ($\lambda_{\text{ген}}^{\text{макс}} = 525 \text{ нм}$) и кумарина 6 ($\lambda_{\text{ген}}^{\text{макс}} = 540 \text{ нм}$) при концентрации $1,2 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$.

Излучение с указанными длинами волн использовалось для накачки лазера второй ступени и для возбуждения раствора родамина 6Ж в кювете 11 (см. рис. 2) как в области минимального КПД преобразования (провал), так и в области максимального КПД преобразования указанной активной среды.

В свою очередь, излучение лазера на красителях второй ступени использовалось для зондирования этанольного раствора родамина 6Ж в кювете 11 в области усиления. Зондирование осуществлялось с накачкой и без накачки на указанных длинах волн. Для согласования апертур зондирующего пучка и кюветы с образцом 11 применялась диафрагма 9 из фторопласта диаметром 7 мм. В целях точного измерения падающего на образец зондирующего излучения предварительно выполнялась взаимная калибровка измерителей ИМО-2Н.

Для измерения длительности затухания флуоресценции использовалась лабораторная установка, работающая в режиме времякоррелированного счета одиночных фотонов. Измерение проводилось на двух длинах волн возбуждающего излучения – 408 и 500 нм.

В качестве источников возбуждения применялись пикосекундный диодный лазер PDL 800-B с лазерной головкой LDH-407 (*PicoQuant*, Германия), генерирующий импульсы света с длиной волны 410 нм, длительностью 70 пс и частотой следования 10 МГц, и лазерный диод PLS-500 (*PicoQuant*), генерирующий импульсы света с длиной волны 500 нм, длительностью 800 пс и частотой следования 10 МГц.

Система регистрации включала в себя фотоприемный блок PMA-182, а также аппаратуру для времякоррелированного счета фотонов TimeHarp 200 (*PicoQuant*).

Полуширина аппаратной функции, т. е. регистрируемая с помощью установки полуширина импульса возбуждающего света, составляла $\sim 0,3$ нс.

Кривые затухания флуоресценции регистрировались в диапазоне ~ 22 нс, который был разбит на 600 каналов (временная ширина канала – 36 пс).

Анализ кривых затухания флуоресценции выполнялся с помощью программного обеспечения, созданного на кафедре общей физики Гродненского государственного университета имени Янки Купалы на основе метода наименьших квадратов с использованием алгоритма Марквардта.

Результаты и их обсуждение

Как уже отмечалось во введении, при изменении длины волны возбуждения в пределах основной полосы поглощения для этанольного раствора родамина 6Ж и других красителей различных классов обнаружена аномальная зависимость эффективности генерации, а также спектральных характеристик (оптической плотности, основной полосы поглощения и коэффициента Эйнштейна для поглощения в канале возбужденных синглетных уровней $B_{S_1 \rightarrow S_n}(\nu)$ [9]) от длины волны накачки. Для родамина 6Ж указанные зависимости представлены на рис. 3.

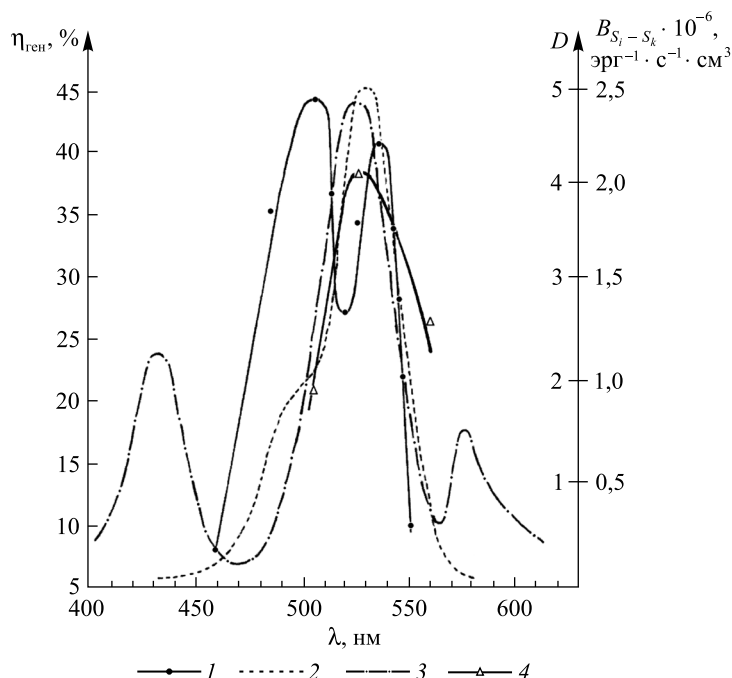


Рис. 3. Зависимость эффективности генерации (1), контура основной полосы поглощения (2), спектра коэффициента Эйнштейна для поглощения в канале возбужденных синглетных уровней $B_{S_1 \rightarrow S_n}(\nu)$ (3) и спектра оптической плотности, измеренного в области усиления при воздействии мощного излучения накачки (4), от длины волны возбуждения для этанольного раствора родамина 6Ж

Fig. 3. Dependence of the generation efficiency (1), contour of the main absorption band (2), spectrum of the Einstein coefficient for absorption in the channel of excited singlet levels $B_{S_1 \rightarrow S_n}(\nu)$ (3) and optical density spectrum, measured in the amplification region under the action of high-power pump radiation (4), on the excitation wavelength for an ethanolic solution of rhodamine 6G

Подобные зависимости были получены для различных классов красителей: кумариновых (3-бензи-мидазолил-7-юлолидиниминокумарин перхлорат, 3-(2-бензимидазо[4,5-*v*]пиридил)-7-юлолидинкумарин гидрохлорид, 2-(юлолидинкумарин-3-ил)бензимидазолий перхлорат); родаминовых (незамещенный родамин, родамин 6Ж, родамин С); феналеминовых (феналемин 160); оксазиновых (оксазин 17, оксазин 9, оксазин 1); DCM [6].

В ходе исследования генерационных характеристик лазера-преобразователя было обнаружено, что для импульсов излучения накачки высокой мощности эффективность генерации существенно уменьшается. В связи с этим были проведены исследования, направленные на выяснение причин падения КПД генерации лазера-преобразователя на этанольных растворах кумариновых, родаминовых, оксазиновых и некоторых других классов красителей в зависимости от плотности энергии и спектрального состава возбуждающего излучения, а также определение условий, обеспечивающих реализацию высоких КПД генерации при когерентной накачке импульсами микросекундной длительности.

В ходе эксперимента в одних и тех же условиях проведены исследования зависимости КПД генерации от плотности энергии накачки для каждой пары красителей, определены максимальный КПД генерации $\eta_{\text{макс}}$ и оптимальная плотность энергии накачки $P^{\text{опт}}$, а также спектральный диапазон работы красителей в лазерах обеих ступеней. Одновременно с измерением энергетических и спектральных характеристик исследовался временной ход импульсов накачки и генерации во всем диапазоне использованных плотностей возбуждающего излучения. При этом определялись временной интервал Δt_1 задержки импульса генерации относительно импульса накачки и временной интервал Δt_2 между окончанием импульса накачки и импульса генерации лазера-преобразователя. Результаты эксперимента представлены на рис. 4. Из приведенных зависимостей (см. рис. 4, кривые 1) следует, что для всех рассмотренных пар красителей характер зависимости КПД генерации от плотности энергии накачки практически одинаков. С ростом энергии возбуждающего излучения КПД генерации растет, а при превышении оптимального уровня накачки начинает падать. Необходимо отметить, что увеличение Δt_1 (см. рис. 4, кривые 2) свидетельствует о повышении порога генерации, а увеличение Δt_2 (см. рис. 4, кривые 3) – о возрастании потерь в процессе генерации. Ход кривых 2 и 3 на приведенных зависимостях говорит о том, что в оптимальных условиях возбуждения для различных классов красителей (кумариновых, родаминовых, оксазиновых и феналеминовых) наблюдается равенство порогов начала и окончания генерации. Это свидетельствует о том, что в оптимальных условиях накачки не появляются дополнительные, зависящие от времени потери. Вместе с тем ход зависимостей 3 в области высоких плотностей энергии накачки указывает на рост потерь и, соответственно, падение КПД генерации лазера-преобразователя.

Необходимо отметить особенности генерации в рассматриваемых условиях феналемина 160 (см. рис. 4, в). Как известно, данный краситель является весьма эффективным при когерентной наносекундной накачке. В лазере на красителях при возбуждении мощным некогерентным излучением микросекундной длительности генерация на данном соединении автором получена не была. Однако, как показал эксперимент, в условиях когерентной микросекундной накачки этот краситель генерирует весьма успешно (КПД выше 12 %). Ход зависимости 2 (см. рис. 4, в) говорит о том, что в таких условиях возбуждения феналемин 160 имеет низкий порог генерации, в то же время ход кривой 3 свидетельствует о стремительном нарастании потерь в процессе генерации. Поскольку длительность возбуждающих импульсов в обоих случаях приблизительно одинакова (~1 мкс), единственным объяснением наблюдаемого эффекта может быть тот факт, что в условиях ламповой накачки происходит фотораспад красителя под воздействием жесткого УФ-излучения (в области 200–250 нм).

Имеющаяся совокупность литературных данных по рассматриваемой проблеме позволяет найти удовлетворительное объяснение наблюдаемому в экспериментах снижению эффективности генерации лазера-преобразователя микросекундной длительности при накачке импульсами высокой мощности и выяснить природу потерь, приводящих к такому падению КПД. Так как установлено [5; 6], что при возбуждении импульсами длительностью ~1–2 мкс реализуются практически такие же КПД, как при наносекундном возбуждении при соответствующих плотностях мощности накачки, можно говорить о комплексе причин, влияющих на падение КПД генерации рассматриваемого лазера-преобразователя.

Исходя из имеющихся данных, общим свойством лазеров и усилителей на растворах красителей является падение КПД генерации при их возбуждении импульсами излучения наносекундной длительности после достижения некоторого уровня плотности энергии накачки, конкретная величина которого определяется красителем и используемым растворителем и в большинстве случаев лежит в диапазоне 0,5–1,5 Дж/см² [4; 10; 11]. Механизм падения КПД проявляется в быстром (единицы наносекунд) падении усиления в области «перекачек», что в некоторых случаях приводит к генерации излучения в форме кольца. Результаты экспериментов, полученные при использовании источников накачки разной длительности, позволили сделать вывод, что падение эффективности генерации не определяется заселением высоковозбужденных синглетных уровней в родамине 6Ж (по данным работы [4], при плотности

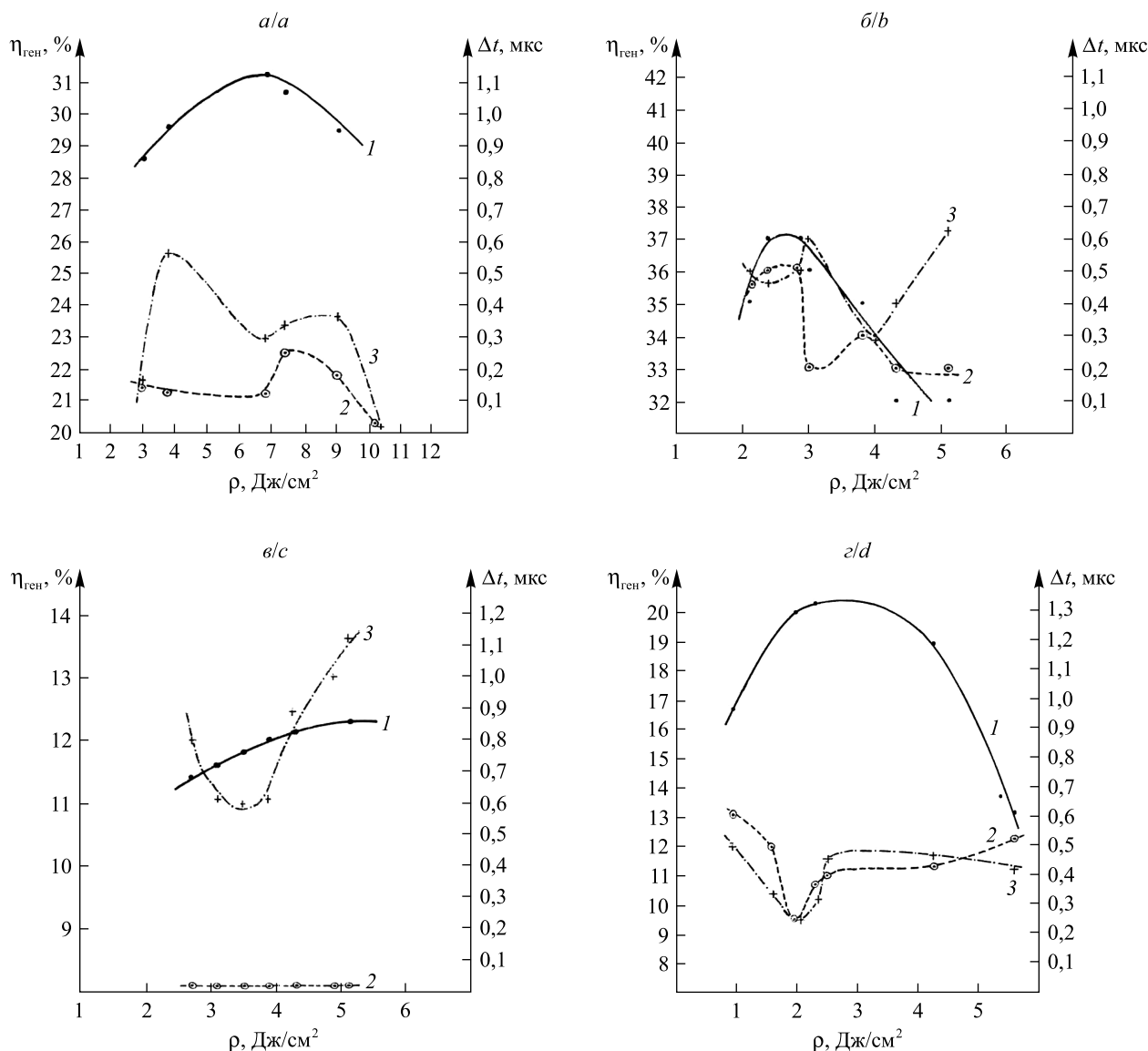


Рис. 4. Зависимость КПД генерации (1), задержки импульса генерации относительно импульса накачки (2), временного интервала между окончанием импульса накачки и импульса генерации (3) от плотности энергии накачки: а – для оксазина 9 при $\lambda_{\text{нак}} = 570$ нм; б – для родамина 6Ж при $\lambda_{\text{нак}} = 525$ нм; в – для фенолалемина 160 при $\lambda_{\text{нак}} = 525$ нм; г – для кумарина 334 при $\lambda_{\text{нак}} = 460$ нм

Fig. 4. Generation efficiency dependence (1), delays of the generation pulse with respect to the pump pulse (2), the time interval between the end of the pump pulse and generation pulse (3) on the energy density of pumping: а – for oxazine 9 at $\lambda_{\text{pump}} = 570$ nm; б – for rhodamine 6G at $\lambda_{\text{pump}} = 525$ nm; в – for phenalemine 160 at $\lambda_{\text{pump}} = 525$ nm; г – for coumarin 334 at $\lambda_{\text{pump}} = 460$ nm

мощности излучения накачки $P = 370$ МВт/см² на высоковозбужденных синглетных уровнях находится не более 10 % частиц). Основную роль в снижении эффективности генерации при мощной накачке играют два процесса – светорассеяние излучения накачки и генерации и появление продуктов фотовозбуждения с разным временем жизни. Кроме того, при большом диаметре зоны возбуждения возможен срыв генерации в результате возникновения конкуренции между генерацией, развивающейся в резонаторе, и одно- или двухпроходовой усиленной люминесценцией, формирующейся в активной среде в направлении, перпендикулярном оси резонатора. На примере этанольного раствора родамина 6Ж в работе [11] экспериментально исследованы механизмы светорассеяния и фотопоглощения. Показано, что нелинейное рассеяние накачки возникает в результате нестационарной самодифракции излучения накачки на фазовых шумовых решетках, формирующихся вследствие тепловыделения при поглощении света в канале возбужденных синглетных уровней в просветляющемся растворе красителя. Также отмечено, что

излучение генерации, как правило, рассеивается в результате брэгговской дифракции на сформированных накачкой шумовых решетках. Предполагается, что роль фазовых шумовых решеток не сводится исключительно к ухудшению диаграммы направленности излучения за счет дифракции. Возможным результатом данного процесса могут быть перераспределение энергии возбуждения из зоны «перекачки» в периферийные слабонакаченные области и, следовательно, повышение энергосъема.

В работе [12] приведены результаты лазерного флеш-фотолиза этанольного раствора родамина 6Ж при разных уровнях интенсивности возбуждения. Получены интегральные спектры поглощения продуктов фотовозбуждения в диапазоне 550–670 нм при зондировании синхронно накачке и с задержкой во времени ~ 25 нс. Сильная структурированность спектра при уровне плотности энергии накачки $1,5 \text{ Дж/см}^2$ и наблюдаемые различия для обоих вышеуказанных вариантов свидетельствуют о возникновении коротко- и долгоживущих продуктов фотовозбуждения, которые поглощают в широком спектральном интервале, включая область генерации. Оценки показали, что вероятность фотопревращения для молекулы родамина 6Ж при трехступенчатом возбуждении излучением с длиной волны 532 нм достигает достаточно большой величины ($\sim 0,005\text{--}0,007$).

Кроме вышеуказанных причин, величина КПД генерации лазера-преобразователя на красителях микросекундной длительности и характер его падения могут быть связаны со спектральным составом возбуждающего излучения [7]. На рис. 5, а, приведены зависимости КПД генерации этанольного раствора оксазина 17 от плотности энергии накачки при возбуждении импульсами излучения микросекундной длительности с двумя различными длинами волн – 550 нм (кривая 1) и 525 нм (кривая 2).

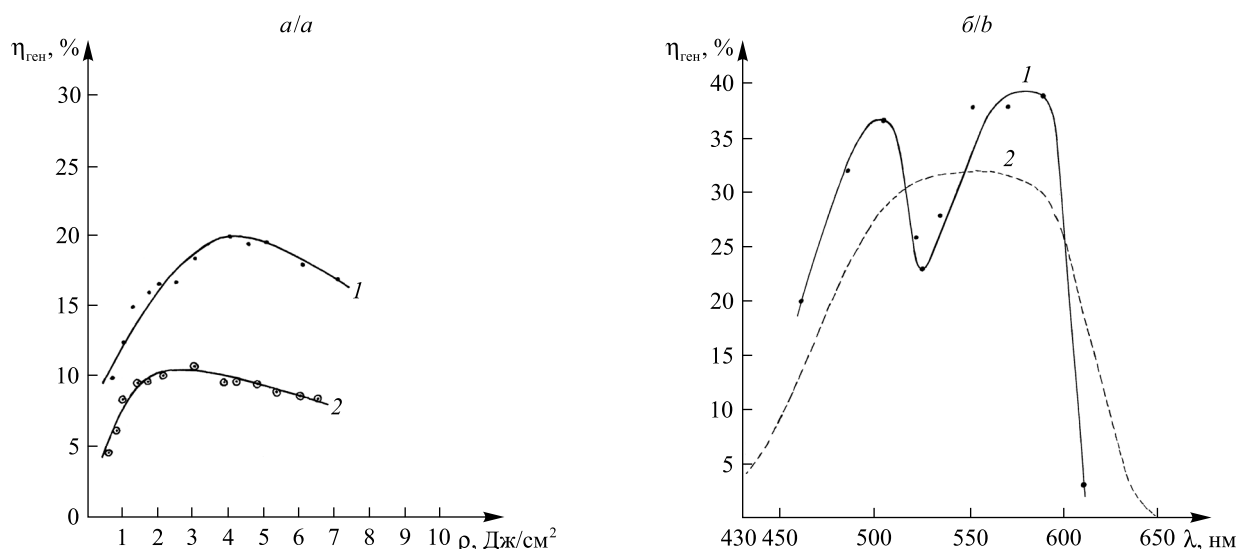


Рис. 5. Зависимость КПД генерации от плотности энергии накачки (а) (1 – $\lambda_{\text{нак}} = 550$ нм; 2 – $\lambda_{\text{нак}} = 525$ нм) и длины волны накачки (б) (1 – кривая зависимости; 2 – контур основной полосы поглощения) для оксазина 17

Fig. 5. Dependence of the generation efficiency on the energy density of pumping (a) (1 – $\lambda_{\text{pump}} = 550$ nm; 2 – $\lambda_{\text{pump}} = 525$ nm) and pump wavelength (b) (1 – dependency curve; 2 – contour of the main absorption band) for oxazine 17

Видно, что, во-первых, для этих двух случаев величина КПД существенно отличается и, во-вторых, пороговое значение плотности энергии накачки, при котором начинается падение КПД, также различно. Наблюдаемые закономерности могут быть объяснены тем, что КПД генерации этанольного раствора оксазина 17 зависит от длины волны возбуждающего излучения. На рис. 5, б, приведена зависимость КПД генерации оксазина 17 при накачке импульсами излучения микросекундной длительности различного спектрального состава в пределах основной полосы поглощения.

Можно заметить, что в области 525 нм наблюдается минимум КПД генерации, а в области 550 нм – максимум. Такой аномальный ход КПД генерации растворов красителей при возбуждении лазерными импульсами микросекундной длительности объясняется перепоглощением излучения накачки в системе возбужденных синглетных уровней, которое приводит к образованию обратимых фотопродуктов, имеющих сильное поглощение в определенной спектральной области усиления [6; 13].

Подтверждением преимущественного влияния потерь в канале возбужденных синглетных уровней и незначительного влияния триплет-триплетного поглощения служит временной ход импульсов накачки и генерации для родамина 6Ж при изменении спектрального состава накачки (рис. 6).

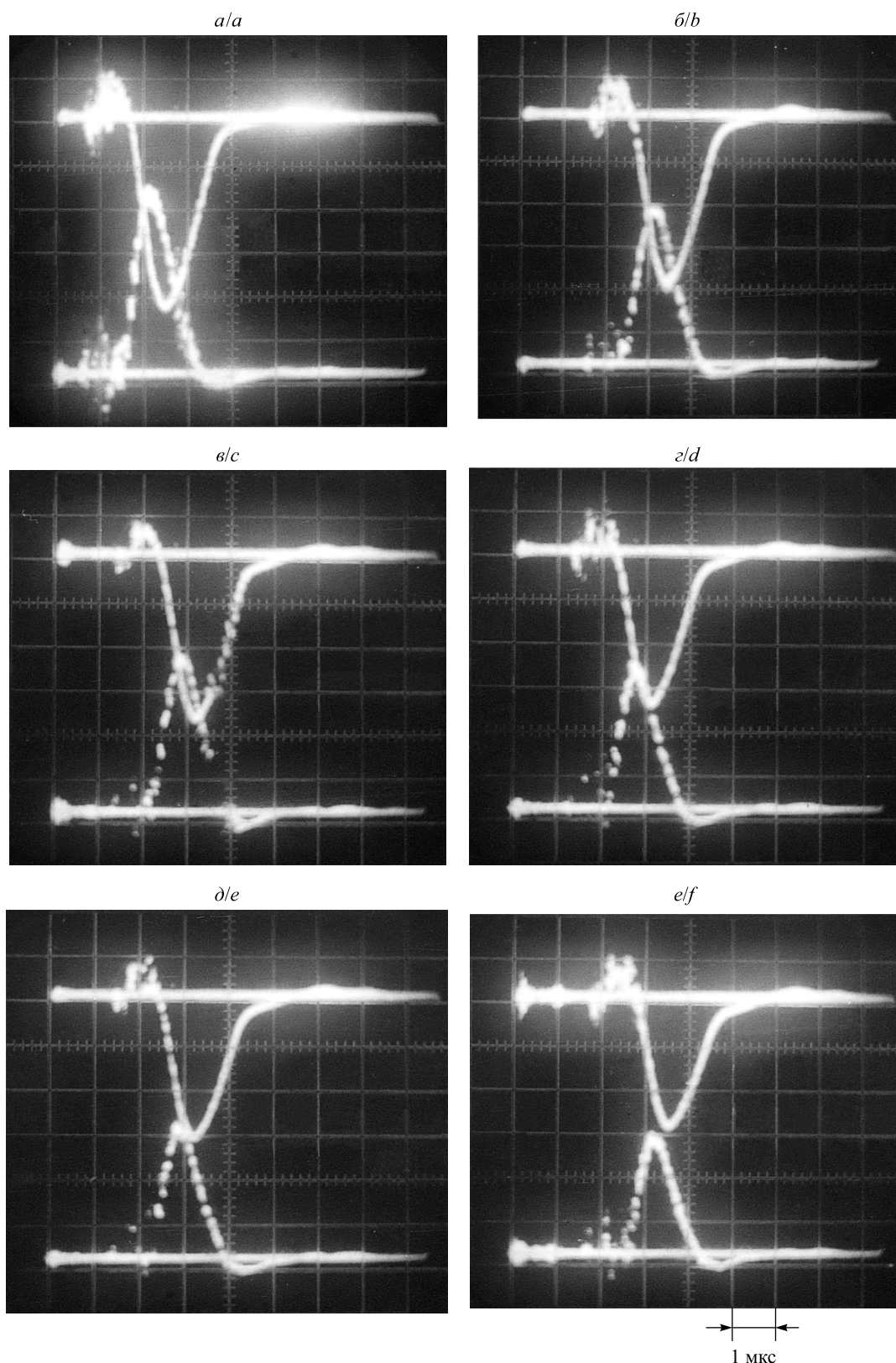


Рис. 6. Временной ход импульсов накачки и генерации этанольного раствора родамина 6Ж при изменении спектрального состава возбуждающего излучения:

$a - \lambda_{\text{нак}}^{\text{макс}} = 460 \text{ нм}$; $б - \lambda_{\text{нак}}^{\text{макс}} = 485 \text{ нм}$; $в - \lambda_{\text{нак}}^{\text{макс}} = 505 \text{ нм}$;
 $г - \lambda_{\text{нак}}^{\text{макс}} = 520 \text{ нм}$; $д - \lambda_{\text{нак}}^{\text{макс}} = 525 \text{ нм}$; $е - \lambda_{\text{нак}}^{\text{макс}} = 535 \text{ нм}$

Fig. 6. Time behaviour of pump and generation pulses of an ethanolic solution of rhodamine 6G with a change in the spectral composition of the exciting radiation:

$a - \lambda_{\text{pump}}^{\text{max}} = 460 \text{ nm}$; $b - \lambda_{\text{pump}}^{\text{max}} = 485 \text{ nm}$; $c - \lambda_{\text{pump}}^{\text{max}} = 505 \text{ nm}$;
 $d - \lambda_{\text{pump}}^{\text{max}} = 520 \text{ nm}$; $e - \lambda_{\text{pump}}^{\text{max}} = 525 \text{ nm}$; $f - \lambda_{\text{pump}}^{\text{max}} = 535 \text{ nm}$

Как видно из представленных осциллограмм, во всех случаях пороги начала и окончания генерации совпадают. Равенство порогов начала и окончания генерации в лазере-преобразователе на родамине 6Ж при длительностях накачки 1–2 мкс показывает, что за время генерации потери на триплет-триплетное поглощение играют незначительную роль. Они начинают сказываться при увеличении длительности импульса накачки на порядок [1; 5; 6].

Спектры генерации родамина 6Ж при этом обнаруживают соответствующее смещение, причем длинноволновая граница их меняется незначительно (рис. 7). При увеличении длины волны накачки происходит расширение генерируемой полосы в область коротких длин волн на 10–12 нм, а в области провала наблюдается двухполосная генерация. Смещение спектров генерации в коротковолновую область говорит о возрастании вредных потерь [8].

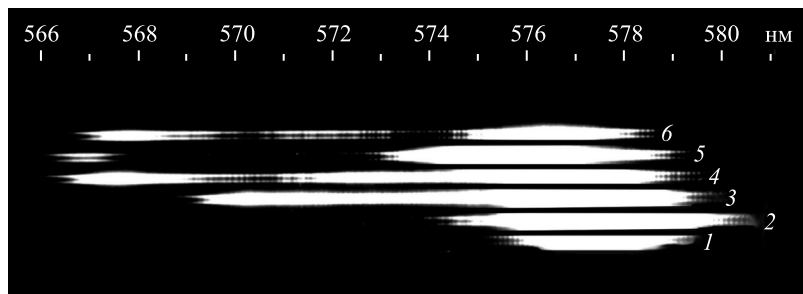


Рис. 7. Спектры генерации этанольного раствора родамина 6Ж при изменении спектрального состава возбуждающего излучения:

$$1 - \lambda_{\text{нак}}^{\text{макс}} = 460 \text{ нм}; 2 - \lambda_{\text{нак}}^{\text{макс}} = 485 \text{ нм}; 3 - \lambda_{\text{нак}}^{\text{макс}} = 505 \text{ нм};$$

$$4 - \lambda_{\text{нак}}^{\text{макс}} = 520 \text{ нм}; 5 - \lambda_{\text{нак}}^{\text{макс}} = 525 \text{ нм}; 6 - \lambda_{\text{нак}}^{\text{макс}} = 535 \text{ нм}$$

Fig. 7. Generation spectra of an ethanolic solution of rhodamine 6G with a change in the spectral composition of the exciting radiation:

$$1 - \lambda_{\text{pump}}^{\text{max}} = 460 \text{ nm}; 2 - \lambda_{\text{pump}}^{\text{max}} = 485 \text{ nm}; 3 - \lambda_{\text{pump}}^{\text{max}} = 505 \text{ nm};$$

$$4 - \lambda_{\text{pump}}^{\text{max}} = 520 \text{ nm}; 5 - \lambda_{\text{pump}}^{\text{max}} = 525 \text{ nm}; 6 - \lambda_{\text{pump}}^{\text{max}} = 535 \text{ nm}$$

Зондирование наведенных потерь в этанольном растворе родамина 6Ж

В целях выяснения влияния на эффективность генерации потерь в канале возбужденных синглетных уровней было осуществлено зондирование этанольного раствора родамина 6Ж в спектральных областях 505 нм (первый максимум КПД генерации), 525 нм (минимум КПД генерации) и 540 нм (второй максимум КПД генерации). Оптическая плотность исследуемого раствора измерялась в соответствии с описанной выше методикой (см. рис. 2).

В результате проведенных экспериментов выяснилось следующее. В области первого максимума КПД ($\lambda_{\text{нак}} = 505 \text{ нм}$) без накачки зондирующее излучение ($\lambda = 570 \text{ нм}$) испытывает поглощение ($D \approx 0,4$). С накачкой зондирующий сигнал усиливается на уровне 15–19 %, что обусловлено создаваемой в образце излучением накачки инверсной населенностью.

В области минимума КПД ($\lambda_{\text{нак}} = 525 \text{ нм}$) без накачки зондирующее излучение ($\lambda = 570 \text{ нм}$) испытывает большее поглощение, чем в предыдущем случае ($D \approx 0,5$). С накачкой усиления не наблюдается. Наоборот, зондирующий сигнал поглощается на уровне 10–12 %.

В области второго максимума КПД ($\lambda_{\text{нак}} = 540 \text{ нм}$) без накачки зондирующее излучение ($\lambda = 570 \text{ нм}$) испытывает поглощение ($D \approx 0,4$). С накачкой зондирующий сигнал незначительно усиливается (на уровне 2 %). Небольшая величина усиления в данном случае, скорее всего, обусловлена потерями из-за перекрытия длинноволновой части контура поглощения с коротковолновой частью спектра флуоресценции.

Таким образом, полученные экспериментальные данные [14] подтверждают ранее представленные в работах [5; 6] результаты, согласно которым при микросекундной когерентной накачке растворов красителей вследствие поглощения излучения в канале возбужденных синглетных уровней образуются короткоживущие фотопродукты, имеющие сильное поглощение в определенной спектральной области усиления [7; 8; 13; 14]. Подтверждением преобладающего влияния на КПД генерации родамина 6Ж поглощения в канале возбужденных синглетных уровней является ход кривой 3 – спектра коэффициента Эйнштейна для поглощения в канале возбужденных синглетных уровней $B_{S_1 - S_n}(\nu)$ (см. рис. 3). Как видно из рис. 3, максимум указанной кривой полностью совпадает с минимумом КПД генерации родамина 6Ж.

Кинетика люминесценции DCM при возбуждении пикосекундными лазерными импульсами различной длины волны

Так как аномальная спектральная эффективность генерации наблюдается для широкого круга красителей различных классов, краситель DCM был выбран для исследования кинетики люминесценции только исходя из технических возможностей экспериментальной установки. Из рис. 8, на котором представлена спектральная эффективность генерации красителя DCM [6], видно, что из-за возможностей источника накачки неисследованной осталась область в диапазоне длин волн 400–440 нм. Тем не менее имеются два максимума КПД генерации – в области 440 и 520 нм, а в области 450–500 нм наблюдается провал. Дело в том, что используемые в эксперименте источники пикосекундного возбуждения были ограничены двумя длинами волн – 408 и 500 нм. Во-первых, они идеально попадают в контур основной полосы поглощения DCM, во-вторых, длина волны 408 нм соответствует максимуму КПД генерации DCM, а длина волны 500 нм как раз попадает в область провала в спектральной зависимости КПД. Поскольку наблюдаемые аномальные зависимости КПД генерации от длины волны накачки характерны для различных классов красителей [6], то выбор красителя для пикосекундных экспериментов является чисто условным.

Для выяснения причин такого хода спектральной эффективности генерации по описанной выше методике была исследована кинетика люминесценции этанольного раствора DCM в зависимости от длины волны возбуждающего излучения. Результаты пикосекундной спектроскопии подтверждают образование обратимых фотопродуктов, имеющих сильное поглощение в определенной спектральной области усиления и приводящих к падению КПД (образованию провала).

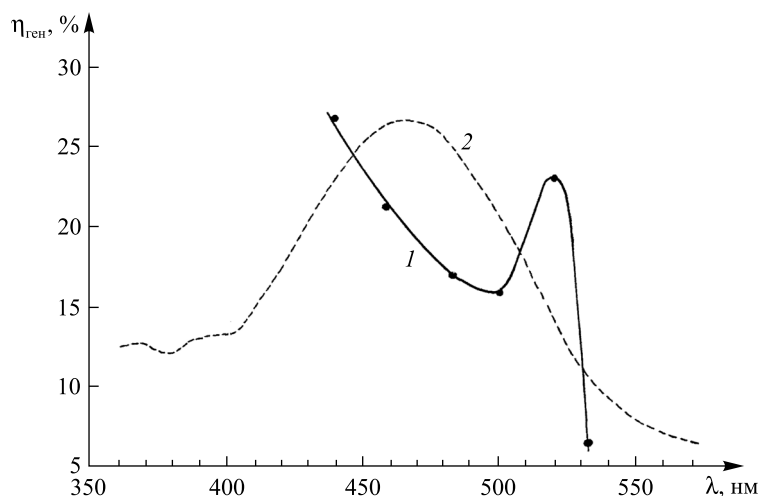


Рис. 8. Зависимость КПД генерации этанольного раствора DCM от длины волны накачки (1) и контур основной полосы поглощения (2)

Fig. 8. Dependence of the efficiency of generation of an ethanol solution of DCM on the pump wavelength (1) and contour of the main absorption band (2)

Результаты эксперимента с DCM показали, что в области провала на длине волны 500 нм уменьшается время жизни возбужденного состояния с 1,96 нс ($\lambda = 408$ нм) до 1,76 нс, а также квантовый выход флуоресценции с 57 до 54 %. Это свидетельствует о том, что в случае возбуждения красителя в области 500 нм возникают потери, которые и являются причиной наблюдаемых эффектов.

Была предпринята попытка зондирования наведенных потерь для красителя DCM. В результате установлено, что при увеличении плотности энергии накачки выше 2,0–2,5 Дж/см² наблюдается рост оптической плотности раствора на 30–40 % для всех длин волн зондирующего излучения. Это может быть объяснено нелинейным рассеянием излучения в растворе красителя. Указанный экспериментальный результат подтверждают данные работы [11], в которой показано, что нелинейное рассеяние накачки возникает вследствие нестационарной самодифракции излучения накачки на фазовых шумовых решетках, формирующихся за счет тепловыделения при поглощении света в канале возбужденных синглетных уровней в просветляющемся растворе красителя.

Заключение

Для этанольных растворов красителей различных классов обнаружена аномальная спектральная зависимость эффективности генерации при микросекундной когерентной накачке. При перестройке излучения накачки в пределах основной полосы поглощения красителей вначале отмечается рост КПД

генерации, затем в районе максимума полосы поглощения наблюдается провал в ходе кривой с последующим ростом на длинноволновом склоне. Спектры генерации в районе провала смещаются в коротковолновую область, что говорит о появлении вредных потерь.

В результате исследования природы наведенных потерь установлено, что они являются комплексными для красителей различных классов. Как известно, при микросекундных накачках определяющую роль играет триплет-триплетное поглощение [1–3]. Однако при длительностях накачки 1–2 мкс его влияние незначительно. Автор полагает, что основную роль в рассматриваемом случае играет поглощение излучения накачки в системе возбужденных синглетных уровней с образованием долго- и короткоживущих фотопродуктов, которые поглощают в области усиления, но в генерации не участвуют.

Исследование кинетики люминесценции красителя ДСМ показало, что еще одной причиной появления наведенных потерь выступает нелинейное рассеяние излучения в растворе красителя, которое возникает вследствие нестационарной самодифракции излучения накачки на фазовых шумовых решетках, формирующихся в результате тепловыделения при поглощении света в канале возбужденных синглетных уровней в просветляющемся растворе красителя.

При микросекундных длительностях накачки нельзя не учитывать также термооптические искажения активной среды лазера [14; 15]. Эксперименты по зондированию наведенных потерь, а также пикосекундная спектроскопия подтвердили их появление в определенных спектральных интервалах микросекундного когерентного возбуждения.

Оптимизация спектрального состава накачки позволит существенно повысить эффективность генерации микросекундных лазеров на красителях, которые в настоящее время применяются в биомедицинских приложениях, например для лечения сосудистых поражений кожи и лазерной литотрипсии [16; 17].

Библиографические ссылки

1. Артемьев НМ, Батище СА, Борткевич АВ, Еременко АС, Малинин БГ, Мостовников ВА и др. Высокоэффективный лазер-преобразователь на растворах красителей микросекундной длительности. *Журнал прикладной спектроскопии*. 1987; 47(5):719–723.
2. Батище СА, Мостовников ВА, Тарковский ВВ. Широкодиапазонный лазер на красителях микросекундной длительности с двухкаскадным возбуждением. *Квантовая электроника*. 1995;22(7):651–652.
3. Батище СА, Мостовников ВА, Тарковский ВВ. Исследование усилительных схем лазеров на красителях микросекундной длительности с двухступенчатым возбуждением. *Приборы и техника эксперимента*. 1995;4:130–137.
4. Батище СА, Ганжа ВА, Мостовников ВА, Малевич НА, Перлов ДИ, Шифрин ВП. Исследование работы лазерной системы на растворах красителей при накачке наносекундными импульсами излучения высокой мощности. *Журнал прикладной спектроскопии*. 1983;39(6):934–938.
5. Тарковский ВВ, Курстак ВЮ, Ануфрик СС. Зависимость эффективности генерации от частоты возбуждения при накачке раствора родамина 6Ж лазерными импульсами микросекундной длительности. *Журнал прикладной спектроскопии*. 2002; 69(6):747–750.
6. Тарковский ВВ, Курстак ВЮ, Ануфрик СС. Аномальная зависимость генерационных характеристик растворов красителей от спектрального состава возбуждающего излучения при микросекундной когерентной накачке. *Квантовая электроника*. 2003;33(10):869–875.
7. Дзюбенко МИ, Науменко ИГ, Пелипенко ВП, Солдатенко СЕ. Лазер видимого диапазона на красителях с высоким КПД. *Письма в ЖЭТФ*. 1973;18(1):43–46.
8. Рубинов АН, Томин ВИ. Оптические квантовые генераторы на красителях и их применение. В: Мириманов РГ, редактор. *Радиотехника*. Москва: ВИНТИ; 1976. с. 5–127 (Итоги науки и техники; том 9).
9. Батище СА, Ганжа ВА, Мостовников ВА, Перлов ДИ, Шифрин ВП. Спектральные характеристики поглощения в канале возбужденных синглетных уровней для этанольных растворов кумариновых, родаминовых и оксазиновых красителей. В: *Лазеры на основе сложных органических соединений и их применение. Тезисы Третьей Всесоюзной конференции; 10–12 сентября 1980 г.; Ужгород, Россия*. Минск: Институт физики АН БССР; 1980. с. 233–235.
10. Батище СА, Гурленя ВИ, Малевич НА, Мостовников ВА, Мышалов ПИ, Татур ГА. Особенности создания мощных широкодиапазонных лазерных систем на основе растворов красителей. *Журнал прикладной спектроскопии*. 1986;44(2):214–219.
11. Батище СА, Малевич НА, Мостовников ВА. К механизму нелинейного рассеяния излучения наносекундной длительности в растворах красителей. В: Рубанов АС, редактор. *Обращение волнового фронта лазерного излучения в нелинейных средах. Материалы II Всесоюзной конференции; 27–29 октября 1989 г.; Минск (Раубичи), Беларусь*. Минск: Институт физики АН БССР; 1990. с. 339–344.
12. Малевич НА. *Широкодиапазонные импульсно-периодические лазерные системы на основе лазера на АИГ: Nd^{3+} с обращением волнового фронта* [диссертация]. Минск: [б. и.]; 1993. 245 с.
13. Muller A, Schulz-Henning J, Tashiro H. Excited state absorption of 1,3,3,1',3',3'-hexamethylindotricarbocyanine iodide: a quantitative study by ultrafast absorption spectroscopy. *Applied Physics*. 1977;12(4):333–339. DOI: 10.1007/BF00886035.
14. Тарковский ВВ, Ануфрик СС, Курстак ВЮ. Влияние наведенных потерь на спектральную эффективность генерации родамина 6Ж при микросекундной когерентной накачке. *Квантовая электроника*. 2021;51(6):525–532.
15. Ануфрик СС, Дзюбенко МИ, Николаев СВ, Пожар ВВ, Сазонко ГГ, Тарковский ВВ. Влияние длины волны возбуждения на генерационные характеристики лазеров на красителях с когерентной накачкой. *Известия Национальной академии наук Беларуси. Серия физико-математических наук*. 2013;2:111–117.

16. Vejjabhinanta V, Singh A, Charoensawad R, Nouri K. Laser and light therapies for acne. In: Nouri K, editor. *Lasers in dermatology and medicine*. London: Springer; 2012. p. 187–192. DOI: 10.1007/978-0-85729-281-0.
17. Платонова ДВ, Замятина ВА, Дымов АМ, Коваленко АА, Винаров АЗ, Минаев ВП. Лазерная литотрипсия. *Урология*. 2015;6:116–121.

References

1. Artemiev NM, Batishche SA, Bortkevich AV, Eremenko AS, Malinin BG, Mostovnikov VA, et al. [Highly efficient microsecond dye solution laser converter]. *Zhurnal prikladnoi spektroskopii*. 1987;47(5):719–723. Russian.
2. Batishche SA, Mostovnikov VA, Tarkovsky VV. [Wide-range microsecond dye laser with two-stage excitation]. *Kvantovaya elektronika*. 1995;22(7):651–652. Russian.
3. Batishche SA, Mostovnikov VA, Tarkovsky VV. [Investigation of amplifying circuits of microsecond dye lasers with two-stage excitation]. *Pribory i tekhnika eksperimenta*. 1995;4:130–137. Russian.
4. Batishche SA, Ganzha VA, Mostovnikov VA, Malevich NA, Perlov DI, Shifrin VP. [Investigation of the operation of a laser system based on dye solutions pumped by nanosecond high-power radiation pulses]. *Zhurnal prikladnoi spektroskopii*. 1983;39(6):934–938. Russian.
5. Tarkovsky VV, Kurstak VYu, Anufrik SS. [Dependence of the generation efficiency on the excitation frequency during pumping of a solution of rhodamine 6G by microsecond laser pulses]. *Zhurnal prikladnoi spektroskopii*. 2002;69(6):747–750. Russian.
6. Tarkovsky VV, Kurstak VYu, Anufrik SS. [Anomalous dependence of the generation characteristics of dye solutions on the spectral composition of the exciting radiation during microsecond coherent pumping]. *Kvantovaya elektronika*. 2003;33(10):869–875. Russian.
7. Dzyubenko MI, Naumenko IG, Pelipenko VP, Soldatenko SE. [Visible dye laser with high efficiency]. *Pis'ma v ZhETF*. 1973;18(1):43–46. Russian.
8. Rubinov AN, Tomin VI. [Optical quantum generators and their applications]. In: Mirimanov RG, editor. *Radiotekhnika* [Radiotechnics]. Moscow: Russian Institute for Scientific and Technical Information; 1976. p. 5–127 (Itogi nauki i tekhniki; volume 9). Russian.
9. Batishche SA, Ganzha VA, Mostovnikov VA, Perlov DI, Shifrin VP. [Spectral characteristics of absorption in the channel of excited singlet levels for ethanol solutions of coumarin, rhodamine and oxazine dyes]. In: *Lazery na osnove slozhnykh organicheskikh soedinenii i ikh primeneniye. Tezisy Tret'ei Vsesoyuznoi konferentsii; 10–12 sentyabrya 1980 g.; Uzhgorod, Rossiya* [Lasers based on complex organic compounds and their applications. Abstracts of the 3rd All-Union conference; 1980 September 10–12; Uzhgorod, Russia]. Minsk: Institute of Physics of the Academy of Sciences of the BSSR; 1980. p. 233–235. Russian.
10. Batishche SA, Gurlenya VI, Malevich NA, Mostovnikov VA, Myshalov PI, Tatur GA. [Peculiarities of creating high-power wide-range laser systems based on dye solutions]. *Zhurnal prikladnoi spektroskopii*. 1986;44(2):214–219. Russian.
11. Batishche SA, Malevich NA, Mostovnikov VA. [On the mechanism of non-linear scattering of nanosecond radiation in dye solutions]. In: Rubanov AS, editor. *Obrashchenie volnovogo fronta lazernogo izlucheniya v nelineinykh sredakh. Materialy II Vsesoyuznoi konferentsii; 27–29 oktyabrya 1989 g.; Minsk (Raubichi), Belarus* [Reversal of the wave front of laser radiation in non-linear media. Materials of the 2nd All-Union conference; 1989 October 27–29; Minsk (Raubichi), Belarus]. Minsk: Institute of Physics of the Academy of Sciences of the BSSR; 1990. p. 339–344. Russian.
12. Malevich NA. *Shirokodiapazonnye impul'sno-periodicheskie lazernye sistemy na osnove lazera na AIG : Nd³⁺ s obrashcheniem volnovogo fronta* [Wide-range repetitively pulsed laser systems based on a YAG : Nd³⁺ laser with wavefront conjugation] [dissertation]. Minsk: [s. n.]; 1993. 245 p. Russian.
13. Muller A, Schulz-Henning J, Tashiro H. Excited state absorption of 1,3,3,1',3',3'-hexamethylindotricarbocyanine iodide: a quantitative study by ultrafast absorption spectroscopy. *Applied Physics*. 1977;12(4):333–339. DOI: 10.1007/BF00886035.
14. Tarkovsky VV, Anufrik SS, Kurstak VYu. [Influence of induced losses on the spectral efficiency of rhodamine 6G generation under microsecond coherent pumping]. *Quantum Electronics*. 2021;51(6):525–532. Russian.
15. Anufrik SS, Dzyubenko MI, Nikolaev SV, Pozhar VV, Sazonko GG, Tarkovsky VV. [Influence of the excitation wavelength on the generation characteristics of coherently pumped dye lasers]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Physics and Mathematics Series*. 2013;2:111–117. Russian.
16. Vejjabhinanta V, Singh A, Charoensawad R, Nouri K. Laser and light therapies for acne. In: Nouri K, editor. *Lasers in dermatology and medicine*. London: Springer; 2012. p. 187–192. DOI: 10.1007/978-0-85729-281-0.
17. Platonova DV, Zamyatina VA, Dymov AM, Kovalenko AA, Vinarov AZ, Minaev VP. [Laser lithotripsy]. *Urologiya*. 2015;6:116–121. Russian.

УДК 621.373:539.2

СИНТЕЗ И ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА, ПОЛУЧАЕМЫХ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИЕЙ МЕТАЛЛА В ЖИДКОСТИ

Г. А. ГУСАКОВ¹⁾, М. В. ПУЗЫРЕВ¹⁾,
И. В. ГОРУДКО²⁾, Е. В. ШАМОВА³⁾, Р. Н. ДОРОЖКИН²⁾

¹⁾Институт прикладных физических проблем им. А. Н. Севченко БГУ,
ул. Курчатова, 7, 220045, г. Минск, Беларусь

²⁾Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

³⁾Институт биофизики и клеточной инженерии НАН Беларуси,
ул. Академическая, 27, 220072, г. Минск, Беларусь

Исследован процесс абляции серебра в воде мощными лазерными импульсами ($\lambda = 1064$ нм, $\tau = 20$ нс) в диапазоне плотностей мощности от $2,6 \cdot 10^8$ до $5,5 \cdot 10^8$ Вт/см². Определены зависимости эффективности абляции и распределения наночастиц серебра по размерам от плотности мощности лазерного излучения и от длительности синтеза. Установлено, что образующиеся наночастицы имеют мультимодальное распределение, в котором можно выделить три фракции со средними размерами 5; 50 и более 100 нм. Частицы диаметром более 100 нм

Образец цитирования:

Гусakov ГА, Пузырев МВ, Горудко ИВ, Шамова ЕВ, Дорожкин РН. Синтез и оптические характеристики наночастиц серебра, получаемых лазерной абляцией металла в жидкости. *Журнал Белорусского государственного университета. Физика*. 2022;2:39–49.
<https://doi.org/10.33581/2520-2243-2022-2-39-49>

For citation:

Gusakov GA, Puzyrev MV, Gorudko IV, Shamova EV, Dorozhkin RN. Synthesis and optical characteristics of silver nanoparticles produced by laser ablation of metal in liquid. *Journal of the Belarusian State University. Physics*. 2022;2:39–49. Russian.
<https://doi.org/10.33581/2520-2243-2022-2-39-49>

Авторы:

Григорий Анатольевич Гусakov – кандидат физико-математических наук; ведущий научный сотрудник лаборатории лазерной плазмодинамики.

Михаил Валентинович Пузырев – кандидат физико-математических наук, доцент; заведующий лабораторией лазерной плазмодинамики.

Ирина Владимировна Горудко – кандидат биологических наук, доцент; доцент кафедры биофизики физического факультета.

Екатерина Вячеславовна Шамова – кандидат биологических наук; заведующий лабораторией медицинской биофизики.

Радислав Николаевич Дорожкин – студент физического факультета. Научный руководитель – И. В. Горудко.

Authors:

Grigory A. Gusakov, PhD (physics and mathematics); leading researcher at the laboratory of laser plasma dynamics.
gga68@rambler.ru

Michail V. Puzyrev, PhD (physics and mathematics), docent; head of the laboratory of laser plasma dynamics.
puzyrev@bsu.by

Irina V. Gorudko, PhD (biology), docent; associate professor at the department of biophysics, faculty of physics.
irinagorudko@gmail.com

Ekaterina V. Shamova, PhD (biology); head of the laboratory of medical biophysics.
lubakova@gmail.com

Radislav N. Dorozhkin, student at the faculty of physics.
dorozhkinr@yandex.by

формируются в результате удаления жидкокапельной фазы непосредственно с поверхности мишени за счет гидродинамического механизма, частицы размером 5 и 50 нм – в результате конденсации на разных стадиях охлаждения пароплазменного образования. Доля этих фракций в золе серебра определяется эффективной плотностью мощности лазера на поверхности мишени. Показано, что импульсное лазерное облучение золя наночастиц серебра после завершения процесса синтеза позволяет существенно сузить гранулометрический состав и повысить стабильность получаемой суспензии. Установлено, что синтезированные наночастицы серебра, нанесенные на кремниевую подложку, способны эффективно усиливать сигнал комбинационного рассеяния сывороточного альбумина человека.

Ключевые слова: наночастицы серебра; лазерная абляция в жидкостях; плазмонный резонанс; гигантское комбинационное рассеяние света.

SYNTHESIS AND OPTICAL CHARACTERISTICS OF SILVER NANOPARTICLES PRODUCED BY LASER ABLATION OF METAL IN LIQUID

G. A. GUSAKOV^a, M. V. PUZYREV^a,
I. V. GORUDKO^b, E. V. SHAMOVA^c, R. N. DOROZHKIN^b

^aA. N. Sevchenko Institute of Applied Physical Problems, Belarusian State University,
7 Kurčatava Street, Minsk 220045, Belarus

^bBelarusian State University, 4 Niezaliežnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus

^cInstitute of Biophysics and Cell Engineering, National Academy of Sciences of Belarus,
27 Akademičnaja Street, Minsk 220072, Belarus

Corresponding author: G. A. Gusakov (gga68@rambler.ru)

The process of silver ablation in water by high-power laser pulses ($\lambda = 1064$ nm, $\tau = 20$ ns) in the power density range from $2.6 \cdot 10^8$ to $5.5 \cdot 10^8$ W/cm² has been investigated. The dependences of the ablation efficiency and the size distribution of silver nanoparticles on the power density of laser radiation and on the duration of synthesis have been determined. It was found that the resulting nanoparticles have a multimodal size distribution, in which three fractions with average sizes of 5; 50 and more than 100 nm can be distinguished. Particles with a diameter of more than 100 nm are formed as a result of the removal of the liquid-droplet phase directly from the target surface due to the hydrodynamic mechanism, particles 5 and 50 nm in size are formed due to condensation at different stages of cooling of the vapor-plasma formation. The proportion of these fractions in the silver sol is determined by the effective density of the laser power on the target surface. It is shown that pulsed laser irradiation of a sol of silver nanoparticles after the completion of the synthesis process makes it possible to significantly narrow the particle size distribution and increase the stability of the resulting suspension. It was found that the synthesised silver nanoparticles deposited on a silicon substrate can effectively enhance the Raman signal of human serum albumin.

Keywords: silver nanoparticles; laser ablation in liquids; plasmon resonance; surface-enhanced Raman scattering.

Введение

Среди множества современных наноматериалов особое место занимают наночастицы (НЧ) благородных металлов из-за их специфических физических и химических свойств [1–11]. Во-первых, НЧ благородных металлов отличаются наличием оптически активных плазмонных мод, которые вызывают интенсивное поглощение света в видимой и ближней инфракрасной (ИК) областях. Данный эффект получил название поверхностного плазмонного резонанса (ППР). Сечение экстинкции в полосе ППР НЧ благородных металлов может быть в 10^6 раз больше, чем у лучших органических хромофоров. Усиление локального поля из-за ППР лежит в основе эффекта гигантского комбинационного рассеяния (ГКР). В последнее время интерес к использованию спектроскопии ГКР для надежного обнаружения, идентификации и структурного исследования различных биоорганических молекул в сверхнизких концентрациях стремительно возрастает [3–6]. Во-вторых, высокая химическая и физическая стабильность НЧ благородных металлов в совокупности с отсутствием цитотоксичности и возможностью относительно несложной функционализации поверхности широким рядом органических молекул делает их перспективным материалом для создания различных биомаркеров, систем адресной доставки лекарств, антибактериальных препаратов и т. д. [7–11].

В настоящее время НЧ благородных металлов нашли применение в разнообразных технологических областях, таких как биологическое и медицинское зондирование, катализ, электроника и плазмоника [3–11], и перечень этих областей постоянно расширяется. Все сказанное выше обуславливает интерес к совершенствованию методов синтеза металлических НЧ.

В последние годы лазерный абляционный синтез в жидкостях стал надежной альтернативой традиционным методам химического восстановления для получения НЧ благородных металлов [2; 10; 12–15]. Основное достоинство этого метода – его стерильность. При лазерном синтезе не нужно использовать стабилизирующие молекулы или другие химикаты. Синтезированные таким образом НЧ представляют интерес для тех приложений, где требуется высокая чистота материала. В ряде случаев НЧ, полученные лазерной абляцией, демонстрируют лучшие характеристики по сравнению с частицами, полученными химическими методами [15; 16]. Тем не менее, несмотря на довольно большое количество публикаций, посвященных исследованию синтеза НЧ металлов в жидкостях лазерным методом, механизм абляции полностью не изучен. Нет четкой связи между размерами синтезируемых НЧ и параметрами лазерного излучения [2; 12–14], что затрудняет получение металлических наноструктур с заданными характеристиками. Особенно большое значение это имеет для дальнейшего развития спектроскопии ГКР. Как известно, положение и интенсивность полосы ППР определяются размером и формой НЧ благородных металлов, что, в свою очередь, оказывает существенное влияние на усиление сигнала комбинационного рассеяния (КР) [3; 4; 17; 18]. Таким образом, изготовление новых эффективных плазмонных структур на основе НЧ благородных металлов с четко определенными размером и геометрией является важной современной проблемой, решение которой позволит расширить возможности метода ГКР.

Цель настоящей работы – исследование влияния параметров лазерного абляционного синтеза в жидкостях на эффективность образования и распределение по размерам НЧ серебра, а также оценка возможности применения полученных НЧ при реализации метода ГКР в медико-биологических исследованиях.

Оборудование и методика эксперимента

Для формирования коллоидных растворов НЧ серебра применялся Nd : YAG³⁺-лазер с длиной волны 1064 нм, генерирующий импульсы длительностью на полувысоте 20 нс со средней энергией 230 мДж. Частота следования импульсов составляла 5 Гц. В качестве мишени выступала массивная пластина из серебра (99,99 %), которая располагалась внутри стеклянной кюветы объемом 20 мл, заполненной деионизированной водой. Схема эксперимента приведена на рис. 1.

Толщина слоя жидкости перед мишенью составляла 15 мм. Плотность мощности лазерного излучения на поверхности мишени изменялась в диапазоне от $2,6 \cdot 10^8$ до $5,5 \cdot 10^8$ Вт/см² путем изменения фокусировки лазерного пучка. При этом диаметр лазерного пятна изменялся в диапазоне от 2,4 до 1,6 мм. Время синтеза варьировалось от 0,5 до 15,0 мин.

Основным методом исследования полученных НЧ являлась абсорбционная спектроскопия ППР. Измерения проводились в кварцевой кювете толщиной 2 мм на спектрофотометре PV 1251 (SOLAR, Беларусь). Реальные контуры полосы ППР сравнивались с модельными спектральными зависимостями фактора эффективности экстинкции, построенными согласно теории Ми с применением программного пакета *MiePlot v4618*.

В качестве модельного биологического объекта использовался сывороточный альбумин человека (САЧ) фирмы *Sigma-Aldrich* (США), нанесенный на кремниевые подложки. Для подготовки образцов подложки помещали в эппендорф, содержащий раствор белка в деионизированной воде (10^{-4} моль/л), и инкубировали в течение 1 ч при 4 °С, затем высушивали при комнатной температуре в закрытых емкостях (для защиты от пыли) и сразу использовали для экспериментов по регистрации спектров КР. Спектры КР регистрировались с помощью сканирующего конфокального микроскопа *Nanofinder High End (LOTIS III, Беларусь – Япония)* при возбуждении излучением полупроводникового лазера с длиной волны 532 нм и мощностью 60 мВт. Для фокусировки лазерного излучения на поверхности образца применялся объектив с увеличением $\times 50$ ($NA = 0,8$). Расчетный диаметр лазерного пятна на поверхности образца был равен 0,81 мкм. Соответственно, средняя плотность мощности лазерного излучения на поверхности образца составляла $\sim 1,2 \cdot 10^4$ Вт/см².

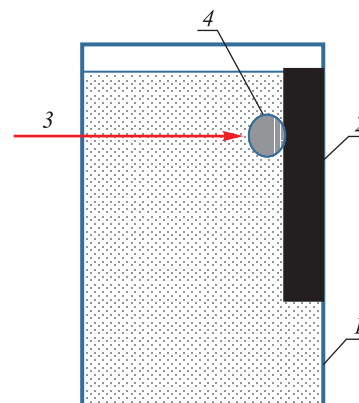


Рис. 1. Схема синтеза НЧ серебра:

1 – кювета с водой; 2 – серебряная мишень;
3 – лазерный луч; 4 – плазменный факел

Fig. 1. Scheme of silver nanoparticles synthesis:

1 – cuvette with water; 2 – silver target;
3 – laser beam; 4 – plasma plume

Результаты и их обсуждение

На рис. 2 приведены спектры полосы ППР НЧ серебра, синтезированных при различных плотностях мощности лазерного излучения. Длительность синтеза во всех экспериментах составляла 30 с. Видно, что увеличение плотности мощности приводит к немонокотным изменениям как интенсивности, так и формы полосы ППР.

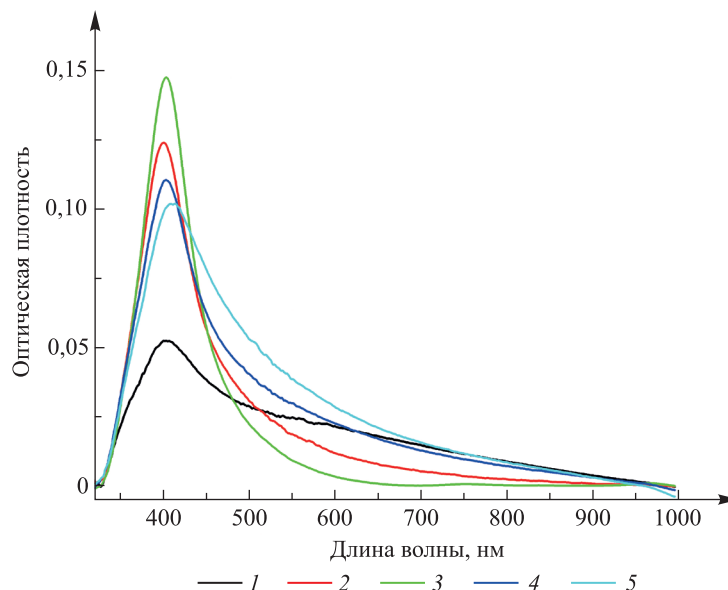


Рис. 2. Спектры экстинкции золь НЧ серебра, синтезированных при различной плотности мощности лазерного излучения:
1 – $2,6 \cdot 10^8$ Вт/см²; 2 – $3,0 \cdot 10^8$ Вт/см²; 3 – $3,3 \cdot 10^8$ Вт/см²;
4 – $3,7 \cdot 10^8$ Вт/см²; 5 – $5,5 \cdot 10^8$ Вт/см²

Fig. 2. Extinction spectra of silver nanoparticles sols synthesised at different laser power densities:
1 – $2,6 \cdot 10^8$ W/cm²; 2 – $3,0 \cdot 10^8$ W/cm²; 3 – $3,3 \cdot 10^8$ W/cm²;
4 – $3,7 \cdot 10^8$ W/cm²; 5 – $5,5 \cdot 10^8$ W/cm²

Из рис. 3, а, следует, что полученные спектры могут быть аппроксимированы пятью функциями Гаусса с максимумами 357; 398; 440; ~500 и ~620 нм. Согласно расчетам по теории Ми полоса 398 нм соответствует НЧ серебра со средним диаметром 5 нм, полоса 440 нм – частицам диаметром 50 нм, полоса 500 нм – частицам диаметром ~110 нм. Полоса с максимумом 620 нм, по-видимому, связана с крупными агрегатами частиц. На рис. 3, б, представлена зависимость относительной интенсивности этих полос от плотности мощности лазерного излучения. Видно, что при плотности мощности $2,6 \cdot 10^8$ Вт/см² в спектре доминируют полосы, принадлежащие частицам размером более 100 нм. С ростом плотности мощности вплоть до $3,3 \cdot 10^8$ Вт/см² доля крупных частиц снижается и резко увеличивается количество частиц размером 5 нм. Дальнейший рост плотности мощности лазерного излучения снова приводит к увеличению количества крупных частиц в золе.

Наблюдаемая картина хорошо согласуется с имеющимися данными по лазерной абляции серебра в атмосфере воздуха [19; 20]. При низкой плотности мощности лазерного излучения, когда эффективность плазмообразования невелика, эрозия металлической мишени под воздействием лазерного импульса происходит преимущественно за счет гидродинамического механизма. При этом имеет место вынос жидкокапельной фазы непосредственно с поверхности мишени. Эти капли образуют НЧ размером более 100 нм. С ростом плотности мощности лазерного излучения увеличивается доля пароплазменной фазы, и основную роль начинают играть процессы конденсации, приводящие к формированию частиц меньшего размера. Однако при достаточно высокой плотности пароплазменного образования вблизи поверхности мишени оно может экранировать часть лазерного импульса, что приводит к снижению эффективности лазерного воздействия. В рассматриваемом случае критическая плотность мощности, выше которой начинается экранирование поверхности мишени, составляет $\sim 3,5 \cdot 10^8$ Вт/см².

Стоит отметить, что распределение НЧ, образующихся при конденсации из пара, бимодально. Присутствуют фракции со средними размерами 5 и 50 нм. По данным работ [19; 20], образование НЧ размером 50 нм характерно для лазерной абляции серебра в атмосфере воздуха при нормальных условиях.

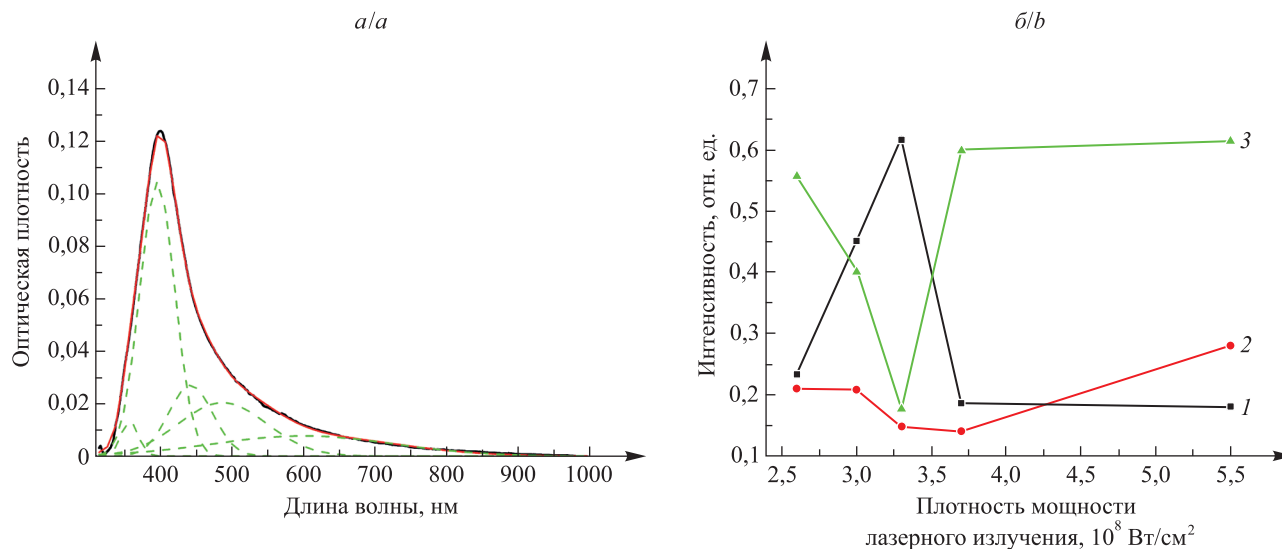


Рис. 3. Пример разложения экспериментального спектра с помощью пяти функций Гаусса (а), а также зависимость относительной интенсивности отдельных компонент спектра от плотности мощности лазерного излучения (б):

1 – полоса 398 нм; 2 – полоса 440 нм; 3 – сумма полос 500 и 620 нм

Fig. 3. An example of the expansion of the experimental spectrum using five Gaussian functions (a), as well as dependence of the relative intensity of individual components of the spectrum on the laser power density (b):

1 – 398 nm band; 2 – 440 nm band; 3 – the sum of the 500 and 620 nm bands

При этом частицы размером менее 20 нм не регистрируются. Плотность вещества в плазменном факеле в случае лазерной абляции металла в жидкости существенно выше, чем в случае абляции на воздухе, поэтому при резком остывании плазмы вероятно образование мелких частиц. Однако по мере остывания плазменного факела давление в нем падает, и условия конденсации могут приближаться к случаю абляции на воздухе. Таким образом, можно предположить, что частицы со средним диаметром 5 нм формируются при быстрой «закалке» переднего фронта плазменного факела, а частицы размером 50 нм – при относительно медленной релаксации образовавшегося на месте плазменного факела кавитационного пузыря.

На рис. 4 показаны изменения оптических характеристик золя НЧ серебра с течением времени синтеза. С учетом описанных выше результатов синтез проводился при плотности мощности $3,3 \cdot 10^8$ Вт/см², для которой эффект экранирования лазерного излучения плазменным факелом минимален. Видно, что скорость образования НЧ замедляется с ростом длительности синтеза. При этом зависимость имеет выраженный ступенчатый характер. В интервалах времени 60–90, 120–180, 240–300 и 360–600 с синтез практически останавливается, а затем вновь начинается рост концентрации НЧ в золе. Более детальный анализ спектров (см., например, рис. 4, а, кривые 2 и 3) позволяет сделать вывод, что с ростом оптической плотности золя начинается экранирование лазерного излучения за счет поглощения или рассеяния на НЧ. Основную роль играют крупные частицы размером более 100 нм, край полосы ППР которых затрагивает ближний ИК-диапазон. При снижении эффективной плотности мощности на поверхности мишени вероятность образования крупных частиц растет, что приводит к дальнейшему торможению процесса синтеза. Вместе с тем известно [12; 15; 21], что под воздействием лазерного излучения происходит фрагментация крупных НЧ, и оптическая прозрачность золя в ближнем ИК-диапазоне увеличивается (см., например, рис. 4, а, кривые 3 и 4). Конкурентное протекание этих двух процессов и обуславливает ступенчатую зависимость скорости абляции от длительности синтеза.

Для проверки этого предположения авторами был поставлен эксперимент, в котором проводилось дополнительное лазерное облучение золя НЧ серебра после окончания синтеза. При этом полностью сохранялась конфигурация оборудования, используемая при синтезе, только из кюветы извлекалась серебряная мишень. Результаты эксперимента приведены на рис. 5 (спектры 1 и 2). Видно, что после дополнительного облучения интенсивность поглощения в длинноволновом крыле спектра заметно уменьшается и происходит рост поглощения в полосе 400 нм. Это свидетельствует о дроблении НЧ серебра под воздействием лазерного излучения. Облучение золя НЧ серебра лазерными импульсами после окончания процесса синтеза позволяет существенно повысить стабильность полученной суспензии (см. рис. 5, спектры 3 и 4).

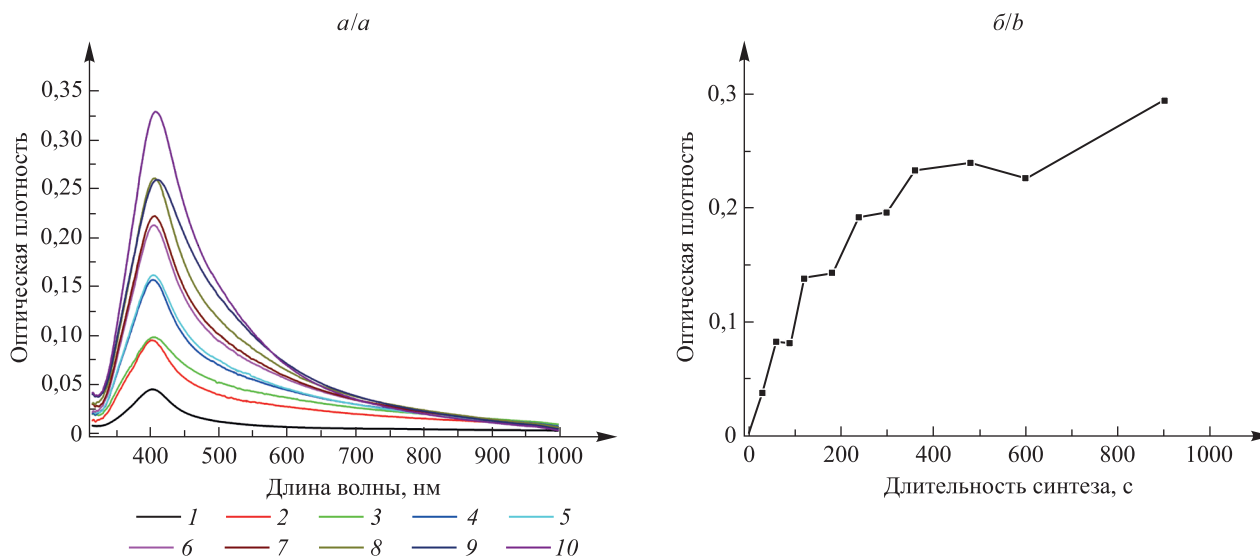


Рис. 4. Спектры экстинкции золей НЧ серебра (а), синтезированных при плотности мощности лазерного излучения $3,3 \cdot 10^8 \text{ Вт/см}^2$ в течение 30 с (1), 60 с (2), 90 с (3), 120 с (4), 180 с (5), 240 с (6), 300 с (7), 360 с (8), 600 с (9), 900 с (10).
Зависимость интенсивности полосы ППР от длительности синтеза (б)

Fig. 4. Extinction spectra of silver nanoparticles sols (a) synthesised at an laser power density of $3.3 \cdot 10^8 \text{ W/cm}^2$ during 30 s (1), 60 s (2), 90 s (3), 120 s (4), 180 s (5), 240 s (6), 300 s (7), 360 s (8), 600 s (9), 900 s (10).
Dependence of the surface plasmon resonance band intensity on the synthesis duration (b)

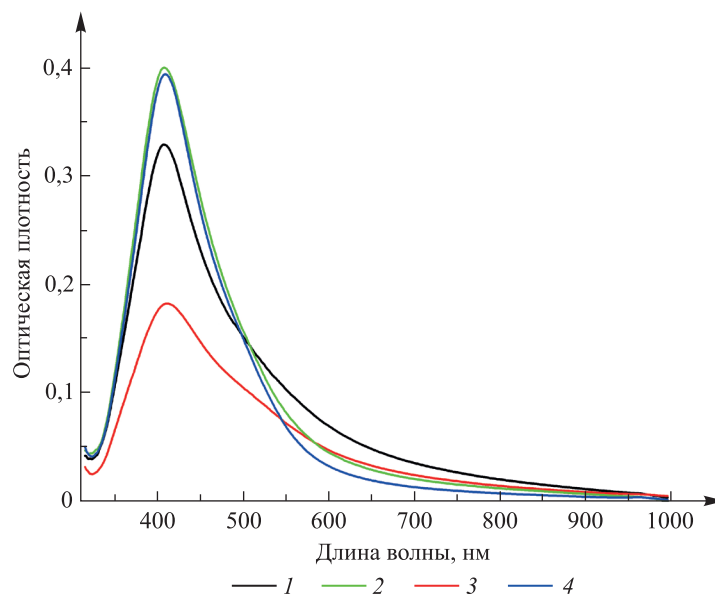


Рис. 5. Спектры экстинкции золей НЧ серебра, синтезированных при плотности мощности лазерного излучения $3,3 \cdot 10^8 \text{ Вт/см}^2$ в течение 15 мин:
1 – исходный золь; 2 – золь после дополнительного лазерного облучения на протяжении 30 мин;
3 и 4 – золи 1 и 2 соответственно после 2 недель хранения

Fig. 5. Extinction spectra of silver nanoparticles sols synthesised at laser power density of $3.3 \cdot 10^8 \text{ W/cm}^2$ during 15 min:
1 – initial sol; 2 – sol after additional laser irradiation for 30 min;
3 and 4 – sols 1 and 2, respectively, after 2 weeks of storage

Для оценки возможности применения полученных НЧ серебра при проведении исследований биологических объектов методом ГКР капля золя, соответствующего спектру 4 на рис. 5, была нанесена на кремниевую подложку. После высыхания капли золя подложку инкубировали в течение 1 ч при 4 °С в растворе САЧ в деионизированной воде (10^{-4} моль/л). Затем подложку высушивали при комнатной температуре. Таким же образом изготавливался контрольный образец на чистой кремниевой подложке без НЧ. Оба образца были исследованы методом КРС. При регистрации спектров использовался режим 2D-сканирования. Шаг сканирования был равен 1 мкм. Площадь исследуемого участка составляла 10×10 мкм. Результирующий спектр получался путем усреднения спектров в отдельных точках.

Полученные результаты приведены на рис. 6, а. Спектр образца на чистой кремниевой подложке содержит только широкую полосу низкой интенсивности с максимумом в диапазоне $940\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ на фоне слабой люминесценции с максимумом $\sim 1700\text{ см}^{-1}$ ($\sim 585\text{ нм}$). Полоса $940\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ является сигналом второго порядка от кремниевой подложки [22]. Полоса люминесценции с максимумом $\sim 585\text{ нм}$, по-видимому, связана с кислородными вакансиями в естественном окисном слое на поверхности кремния [23]. Таким образом, можно констатировать, что в спектре КРС САЧ на чистой кремниевой подложке полосы, связанные с белковыми молекулами, полностью отсутствуют. Данный эффект, очевидно, обусловлен низкой концентрацией анализата. Напротив, в спектре образца на подложке с НЧ серебра присутствуют интенсивные линии, характерные для белковых молекул (см. рис. 6, б; таблицу). Отсюда следует, что синтезированные в настоящей работе НЧ способны эффективно усиливать сигнал КРС.

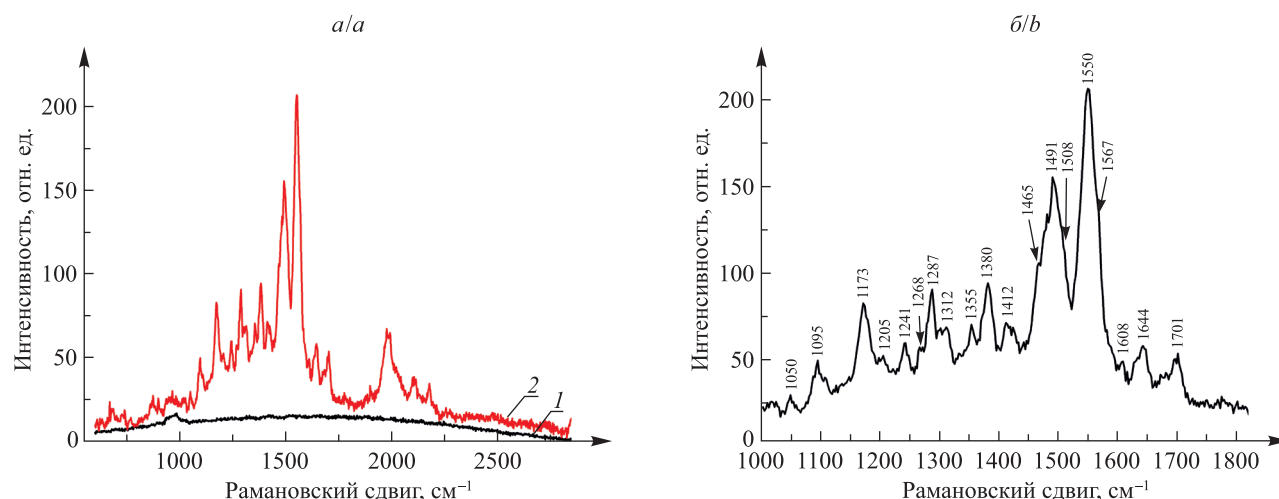


Рис. 6. Спектры КРС САЧ (а), полученные на кремниевых подложках без НЧ серебра (1) и в присутствии НЧ серебра (2).
Декомпозиция спектра ГКР САЧ в диапазоне $1000\text{--}1800\text{ см}^{-1}$ (б)

Fig. 6. Raman spectra of human serum albumin (a) obtained on silicon substrates without silver nanoparticles (1) and in the presence of silver nanoparticles (2).
Decomposition of the surface-enhanced Raman scattering spectrum of human serum albumin in the range $1000\text{--}1800\text{ см}^{-1}$ (b)

Сравнение полученного авторами спектра ГКР САЧ со спектром, полученным в работе [24]

Comparison of the surface-enhanced Raman scattering spectrum of human serum albumin obtained by the authors with the spectrum obtained in the work [24]

Полученные авторами данные		Данные работы [24]		Наиболее вероятное отнесение полос*
Положение максимума полосы, см^{-1}	Интенсивность, отн. ед.	Положение максимума полосы, см^{-1}	Интенсивность, отн. ед.	
1701	0,16	1739	0,02	$\nu(\text{C}=\text{O})$
1644	0,14	—	—	Амид I
1608	0,02	—	—	$\delta_{\text{as}}(\text{NH}_3^+)$, $\nu(\text{R})$
1567	0,12	—	—	$\nu_{\text{as}}(\text{—COO}^-)$, $\nu(\text{R})$

Окончание таблицы
Ending table

Полученные авторами данные		Данные работы [24]		Наиболее вероятное отнесение полос*
Положение максимума полосы, см ⁻¹	Интенсивность, отн. ед.	Положение максимума полосы, см ⁻¹	Интенсивность, отн. ед.	
1550	1,00	1550	1,00	Амид II, $\nu(R)$
1508	0,21	1512	0,19	$\delta_s(NH_3^+)$, $\nu(R)$
1491	0,63	1490	0,04	$\delta_s(NH_3^+)$
1465	0,17	1466	0,08	$\delta(CH_2)$, $\delta_{as}(CH_3)$
1412	0,11	1406	0,33	$\nu_s(-COO^-)$
1380	0,25	—	—	$\nu_s(-COO^-)$, $\delta_s(CH_3)$
—	—	1366	0,13	$\delta_s(CH_3)$, $\omega(CH_2)$
1355	0,07	—	—	
—	—	1345	0,14	
1312	0,11	1319	0,21	$\tau(CH_2)$
1287	0,19	1290	0,07	Амид III, $\tau(CH_2)$, $\rho(NH_3^+)$, $\tau(NH_2)$
1268	0,04	1271	0,18	
1241	0,07	1231	0,09	
1205	0,04	1217	0,08	$\tau(NH_2)$, $\rho(NH_2)$, $\nu(C-C)$, $\nu(C-N)$, $\nu(C-O)$, $\delta(R)$
1173	0,25	1170	0,86	
1095	0,10	1116	0,17	
—	—	1070	0,52	
1050	0,02	1058	0,39	

Примечание. * – согласно данным работ [24; 25]. Обозначение колебаний: ν – валентные, δ – деформационные, τ – торсионные, ρ – маятниковые, s – симметричные, as – асимметричные, $\nu(R)$ – плоскостные валентные колебания скелета $C=C$ в ароматическом кольце, $\delta(R)$ – внеплоскостные деформационные колебания $C-H$ в ароматическом кольце.

Полученный авторами спектр ГКР САЧ в целом согласуется с результатами исследования [24] (см. таблицу). Тем не менее при детальном сопоставлении спектров наблюдаются различия в соотношении интенсивностей основных полос КР. Следует отметить, что в работе [24] использовались полученные химическим методом НЧ, которые были стабилизированы цитратом натрия для предотвращения агрегации. Наличие на поверхности химически синтезированных НЧ цитрат-ионов может приводить к изменению механизма взаимодействия между НЧ и молекулами аналита по сравнению с «чистыми» НЧ, полученными лазерной абляцией. Взаимодействие НЧ с теми или иными боковыми цепями аминокислотных фрагментов белковых молекул может приводить к селективному усилению отдельных полос КР. Кроме того, в полученном авторами спектре ГКР САЧ наблюдается группа полос в диапазоне 1900–2200 см⁻¹ (см. рис. 6, а, спектр 2), которые отсутствуют в спектре, полученном в работе [24]. Данные полосы могут соответствовать колебаниям иминогруппы в молекуле аргинина [25] или являться составными колебаниями [26]. Как правило, эти полосы не проявляются в спектрах КР и ГКР. Их появление авторы работ [26; 27] связывают с эффектом наноплинзы. Согласно теории [27] наноагрегаты, образованные металлическими сферами разного радиуса с малым межчастичным расстоянием, представляют собой конечные детерминированные системы, которые могут эффективно концентрировать оптические поля. По данным работы [27], максимальное усиление сигнала КР достигается, когда диаметр близко расположенных металлических НЧ отличается на порядок. Это соотношение, по-видимому, реализуется в проведенном авторами эксперименте. Анализ полосы ППР НЧ серебра после синтеза и дополнительного лазерного облучения (см. рис. 5, спектры 2 и 4) показывает, что основную долю составляют фракции НЧ со средними диаметрами 5 и 50 нм. Таким образом, реализуются условия для дополнительного усиления сигнала КР за счет эффекта наноплинзы. Однако детальный анализ этих эффектов является темой отдельного исследования.

Заключение

Лазерная абляция в жидкостях является эффективным методом синтеза НЧ серебра. Однако образующиеся НЧ имеют мультимодальное распределение по размерам. Анализ спектров ППР позволил выделить три фракции со средними размерами 5; 50 и более 100 нм. Предполагается, что частицы диаметром более 100 нм образуются в результате удаления жидкокапельной фазы непосредственно с поверхности мишени за счет гидродинамического механизма, частицы размером 5 и 50 нм – в результате конденсации на разных стадиях охлаждения пароплазменного образования. Доля этих фракций в золе серебра определяется эффективной плотностью мощности лазерного излучения на поверхности мишени.

Установлено, что при плотности мощности лазерного излучения не более $3,5 \cdot 10^8$ Вт/см² существенное влияние на процесс абляции оказывает экранирование лазерного импульса пароплазменным образованием вблизи поверхности мишени. С увеличением продолжительности синтеза начинают сказываться процессы взаимодействия лазерного излучения с жидкой средой за счет увеличения оптической плотности образующегося золя НЧ серебра. В результате уменьшается энергия лазерных импульсов, что приводит к снижению эффективности абляции. С другой стороны, под действием лазерного излучения происходит фрагментация крупных НЧ, и оптическая прозрачность золя в ближнем ИК-диапазоне увеличивается. Конкурентное протекание этих двух процессов приводит к ступенчатой зависимости скорости абляции от продолжительности синтеза.

Показано, что импульсное лазерное облучение золя НЧ серебра после завершения процесса синтеза позволяет существенно сузить гранулометрический состав и повысить стабильность получаемой суспензии. Установлено, что синтезированные НЧ серебра, нанесенные на кремниевую подложку, способны эффективно усиливать сигнал КР САЧ.

Библиографические ссылки

1. Крутяков ЮА, Кудринский АА, Оленин АЮ, Лисичкин ГВ. Синтез и свойства наночастиц серебра: достижения и перспективы. *Успехи химии*. 2008;77(3):242–269. DOI: 10.1070/RC2008v077n03ABEH003751.
2. Rao SV, Podagatlapalli GK, Hamad S. Ultrafast laser ablation in liquids for nanomaterials and applications. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2014;14(2):1364–1388. DOI: 10.1166/jnn.2014.9138.
3. Shenashen MA, El-Safty SA, Elshehy EA. Synthesis, morphological control, and properties of silver nanoparticles in potential applications. *Particle and Particle Systems Characterization*. 2014;31(3):293–316. DOI: 10.1002/ppsc.201300181.
4. Amendola V. Correlation of surface-enhanced Raman scattering (SERS) with the surface density of gold nanoparticles: evaluation of the critical number of SERS tags for a detectable signal. *Beilstein Journal of Nanotechnology*. 2019;10:1016–1023. DOI: 10.3762/bjnano.10.102.
5. Lee HK, Lee YH, Koh CSL, Phan-Quang GC, Han X, Lay CL, et al. Designing surface-enhanced Raman scattering (SERS) platforms beyond hotspot engineering: emerging opportunities in analyte manipulations and hybrid materials. *Chemical Society Reviews*. 2019;48(3):731–756. DOI: 10.1039/C7CS00786H.
6. Терентьева ЕА, Апяри ВВ, Кочук ЕВ, Дмитриенко СГ, Золотов ЮА. Применение наночастиц серебра в спектрофотометрии. *Журнал аналитической химии*. 2017;72(11):978–999. DOI: 10.7868/S0044450217110020.
7. Baetke SC, Lammers T, Kiessling F. Applications of nanoparticles for diagnosis and therapy of cancer. *British Journal of Radiology*. 2015;88(1054):20150207. DOI: 10.1259/bjr.20150207.
8. Lee SH, Jun B-H. Silver nanoparticles: synthesis and application for nanomedicine. *International Journal of Molecular Sciences*. 2019;20(4):865. DOI: 10.3390/ijms20040865.
9. Aggarwal P, Hall JB, McLeland CB, Dobrovolskaia MA, McNeil SE. Nanoparticle interaction with plasma proteins as it relates to particle biodistribution, biocompatibility and therapeutic efficacy. *Advanced Drug Delivery Reviews*. 2009;61(6):428–437. DOI: 10.1016/j.addr.2009.03.009.
10. Naddeo JJ, Ratti M, O'Malley SM, Griepenburg JC, Bubbs DM, Klein EA. Antibacterial properties of nanoparticles: a comparative review of chemically synthesized and laser-generated particles. *Advanced Science, Engineering and Medicine*. 2015;7(12):1044–1057. DOI: 10.1166/asem.2015.1811.
11. Siripattanakul-Ratpukdi S, Furracker M. Review: issues of silver nanoparticles in engineered environmental treatment systems. *Water, Air and Soil Pollution*. 2014;225(4):1939. DOI: 10.1007/s11270-014-1939-4.
12. Amendola V, Meneghetti M. Laser ablation synthesis in solution and size manipulation of noble metal nanoparticles. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2009;11(20):3805–3821. DOI: 10.1039/b900654k.
13. Amendola V, Meneghetti M. What controls the composition and the structure of nanomaterials generated by laser ablation in liquid solution? *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2013;15(9):3027–3046. DOI: 10.1039/C2CP42895D.
14. Tarasenko NV, Butsen AV, Nevar EA, Savastenko NA. Synthesis of nanosized particles during laser ablation of gold in water. *Applied Surface Science*. 2006;252(13):4439–4444. DOI: 10.1016/j.apsusc.2005.07.150.
15. Ratti M, Naddeo JJ, Griepenburg JC, O'Malley SM, Bubbs DM, Klein EA. Production of metal nanoparticles by pulsed laser-ablation in liquids: a tool for studying the antibacterial properties of nanoparticles. *Journal of Visualized Experiments*. 2017;124:55416. DOI: 10.3791/55416.
16. Matsukovich AS, Shabunya-Klyachkovskaya EV, Sawczak M, Grochowska K, Maskowicz D, Śliwinski G. Gold nanoparticles for surface-enhanced Raman spectroscopy. *International Journal of Nanoscience*. 2019;18(3–4):1940069. DOI: 10.1142/S0219581X19400696.

17. Stampilecoskie KG, Scaiano JC, Tiwari VS, Anis H. Optimal size of silver nanoparticles for surface-enhanced Raman spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry C*. 2011;115(5):1403–1409. DOI: 10.1021/jp106666t.
18. He RX, Liang R, Peng P, Zou YN. Effect of the size of silver nanoparticles on SERS signal enhancement. *Journal of Nanoparticle Research*. 2017;19(8):267. DOI: 10.1007/s11051-017-3953-0.
19. Goncharov VK, Kozadaev KV, Makarov VV, Shchegrikovich DV. Occurrence of erosion processes in the near-surface region of metals exposed to intense nanosecond laser pulses. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*. 2013;86(4):798–804. DOI: 10.1007/s10891-013-0897-9.
20. Kozadaev KV. Condensation of ablation plumes in the irradiation of metals by high-intensity nanosecond laser pulses at atmospheric pressure. *Quantum Electronics*. 2016;46(1):16–22. DOI: 10.1070/QE2016v046n01ABEH015801.
21. Tarasenko NV, Butsen AV, Nevar EA. Laser-induced modification of metal nanoparticles formed by laser ablation technique in liquids. *Applied Surface Science*. 2005;247:418–422. DOI: 10.1016/j.apsusc.2005.01.093.
22. Zhu M, Han Y, Wehrspohn RB, Godet C, Etemadi R, Ballutaud D. The origin of visible photoluminescence from silicon oxide thin films prepared by dual-plasma chemical vapor deposition. *Journal of Applied Physics*. 1998;83:5386–5393. DOI: 10.1063/1.367407.
23. Temple PA, Hathaway CE. Multiphonon Raman spectrum of silicon. *Physical Review B*. 1973;7:3685–3697. DOI: 10.1103/PhysRevB.7.3685.
24. Szekeres PG, Kneipp J. Different binding sites of serum albumins in the protein corona of gold nanoparticles. *Analyst*. 2018;143(24):6061–6068. DOI: 10.1039/c8an01321g.
25. Socrates G. *Infrared and Raman characteristic group frequencies: tables and charts*. 3rd edition. New York: John Wiley & Sons; 2004. 364 p.
26. Kneipp J, Kneipp H, Kneipp K. Two-photon vibrational spectroscopy for biosciences based on surface-enhanced hyper-Raman scattering. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 2006;103(46):17149–17153. DOI: 10.1073/pnas.0608262103.
27. Kneipp J, Li X, Sherwood M, Panne U, Kneipp H, Stockman MI, et al. Gold nanolenses generated by laser ablation-efficient enhancing structure for surface enhanced Raman scattering analytics and sensing. *Analytical Chemistry*. 2008;80(11):4247–4251. DOI: 10.1021/ac8002215.

References

1. Krutyakov YuA, Kudrinskiy AA, Olenin AYU, Lisichkin GV. Synthesis and properties of silver nanoparticles: achievements and prospects. *Uspekhi khimii*. 2008;77(3):242–269. Russian. DOI: 10.1070/RC2008v077n03ABEH003751.
2. Rao SV, Podagatlapalli GK, Hamad S. Ultrafast laser ablation in liquids for nanomaterials and applications. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2014;14(2):1364–1388. DOI: 10.1166/jnn.2014.9138.
3. Shenashen MA, El-Safty SA, Elshehy EA. Synthesis, morphological control, and properties of silver nanoparticles in potential applications. *Particle and Particle Systems Characterization*. 2014;31(3):293–316. DOI: 10.1002/ppsc.201300181.
4. Amendola V. Correlation of surface-enhanced Raman scattering (SERS) with the surface density of gold nanoparticles: evaluation of the critical number of SERS tags for a detectable signal. *Beilstein Journal of Nanotechnology*. 2019;10:1016–1023. DOI: 10.3762/bjnano.10.102.
5. Lee HK, Lee YH, Koh CSL, Phan-Quang GC, Han X, Lay CL, et al. Designing surface-enhanced Raman scattering (SERS) platforms beyond hotspot engineering: emerging opportunities in analyte manipulations and hybrid materials. *Chemical Society Reviews*. 2019;48(3):731–756. DOI: 10.1039/C7CS00786H.
6. Terent'eva EA, Apyari VV, Kochuk EV, Dmitrienko SG, Zolotov YuA. [Application of silver nanoparticles in spectrophotometry]. *Zhurnal analiticheskoi khimii*. 2017;72(11):978–999. Russian. DOI: 10.7868/S0044450217110020.
7. Baetke SC, Lammers T, Kiessling F. Applications of nanoparticles for diagnosis and therapy of cancer. *British Journal of Radiology*. 2015;88(1054):20150207. DOI: 10.1259/bjr.20150207.
8. Lee SH, Jun B-H. Silver nanoparticles: synthesis and application for nanomedicine. *International Journal of Molecular Sciences*. 2019;20(4):865. DOI: 10.3390/ijms20040865.
9. Aggarwal P, Hall JB, McLeland CB, Dobrovolskaia MA, McNeil SE. Nanoparticle interaction with plasma proteins as it relates to particle biodistribution, biocompatibility and therapeutic efficacy. *Advanced Drug Delivery Reviews*. 2009;61(6):428–437. DOI: 10.1016/j.addr.2009.03.009.
10. Naddeo JJ, Ratti M, O'Malley SM, Griepenburg JC, Bubb DM, Klein EA. Antibacterial properties of nanoparticles: a comparative review of chemically synthesized and laser-generated particles. *Advanced Science, Engineering and Medicine*. 2015;7(12):1044–1057. DOI: 10.1166/asem.2015.1811.
11. Siripattanakul-Ratpukdi S, Furracker M. Review: issues of silver nanoparticles in engineered environmental treatment systems. *Water, Air and Soil Pollution*. 2014;225(4):1939. DOI: 10.1007/s11270-014-1939-4.
12. Amendola V, Meneghetti M. Laser ablation synthesis in solution and size manipulation of noble metal nanoparticles. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2009;11(20):3805–3821. DOI: 10.1039/b900654k.
13. Amendola V, Meneghetti M. What controls the composition and the structure of nanomaterials generated by laser ablation in liquid solution? *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2013;15(9):3027–3046. DOI: 10.1039/C2CP42895D.
14. Tarasenko NV, Butsen AV, Nevar EA, Savastenko NA. Synthesis of nanosized particles during laser ablation of gold in water. *Applied Surface Science*. 2006;252(13):4439–4444. DOI: 10.1016/j.apsusc.2005.07.150.
15. Ratti M, Naddeo JJ, Griepenburg JC, O'Malley SM, Bubb DM, Klein EA. Production of metal nanoparticles by pulsed laser-ablation in liquids: a tool for studying the antibacterial properties of nanoparticles. *Journal of Visualized Experiments*. 2017;124:55416. DOI: 10.3791/55416.
16. Matsukovich AS, Shabunya-Klyachkovskaya EV, Sawczak M, Grochowska K, Maskowicz D, Śliwinski G. Gold nanoparticles for surface-enhanced Raman spectroscopy. *International Journal of Nanoscience*. 2019;18(3–4):1940069. DOI: 10.1142/S0219581X19400696.
17. Stampilecoskie KG, Scaiano JC, Tiwari VS, Anis H. Optimal size of silver nanoparticles for surface-enhanced Raman spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry C*. 2011;115(5):1403–1409. DOI: 10.1021/jp106666t.
18. He RX, Liang R, Peng P, Zou YN. Effect of the size of silver nanoparticles on SERS signal enhancement. *Journal of Nanoparticle Research*. 2017;19(8):267. DOI: 10.1007/s11051-017-3953-0.

19. Goncharov VK, Kozadaev KV, Makarov VV, Shchegrikovich DV. Occurrence of erosion processes in the near-surface region of metals exposed to intense nanosecond laser pulses. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*. 2013;86(4):798–804. DOI: 10.1007/s10891-013-0897-9.
20. Kozadaev KV. Condensation of ablation plumes in the irradiation of metals by high-intensity nanosecond laser pulses at atmospheric pressure. *Quantum Electronics*. 2016;46(1):16–22. DOI: 10.1070/QE2016v046n01ABEH015801.
21. Tarasenko NV, Butsen AV, Nevar EA. Laser-induced modification of metal nanoparticles formed by laser ablation technique in liquids. *Applied Surface Science*. 2005;247:418–422. DOI: 10.1016/j.apsusc.2005.01.093.
22. Zhu M, Han Y, Wehrspohn RB, Godet C, Etemadi R, Ballutaud D. The origin of visible photoluminescence from silicon oxide thin films prepared by dual-plasma chemical vapor deposition. *Journal of Applied Physics*. 1998;83:5386–5393. DOI: 10.1063/1.367407.
23. Temple PA, Hathaway CE. Multiphonon Raman spectrum of silicon. *Physical Review B*. 1973;7:3685–3697. DOI: 10.1103/PhysRevB.7.3685.
24. Szekeres PG, Kneipp J. Different binding sites of serum albumins in the protein corona of gold nanoparticles. *Analyst*. 2018;143(24):6061–6068. DOI: 10.1039/c8an01321g.
25. Socrates G. *Infrared and Raman characteristic group frequencies: tables and charts*. 3rd edition. New York: John Wiley & Sons; 2004. 364 p.
26. Kneipp J, Kneipp H, Kneipp K. Two-photon vibrational spectroscopy for biosciences based on surface-enhanced hyper-Raman scattering. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 2006;103(46):17149–17153. DOI: 10.1073/pnas.0608262103.
27. Kneipp J, Li X, Sherwood M, Panne U, Kneipp H, Stockman MI, et al. Gold nanolenses generated by laser ablation-efficient enhancing structure for surface enhanced Raman scattering analytics and sensing. *Analytical Chemistry*. 2008;80(11):4247–4251. DOI: 10.1021/ac8002215.

Получена 17.01.2022 / исправлена 24.01.2022 / принята 26.01.2022.
Received 17.01.2022 / revised 24.01.2022 / accepted 26.01.2022.

УДК 521.32

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОСТРОЕНИЯ РЕГИОНАЛЬНОЙ ГРУППИРОВКИ НАНОСПУТНИКОВ ПУТЕМ ПОПУТНОГО ЗАПУСКА С РАЗЛИЧНЫХ КОСМОДРОМОВ

А. А. СПИРИДОНОВ¹⁾, В. С. БАРАНОВА¹⁾, В. А. САЕЧНИКОВ¹⁾, Д. В. УШАКОВ¹⁾

¹⁾Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

Разработана маршрутная карта построения региональной группировки наноспутников путем попутного запуска по информации китайских провайдеров. Для создания группировки наноспутников, решающей целевые задачи сбора данных с мобильных объектов и обслуживания сервисов, был разработан программный модуль, предназначенный для анализа орбитального построения глобальной группировки *Spire Global*, выполняющей аналогичные

Образец цитирования:

Спиридонов АА, Баранова ВС, Саечников ВА, Ушаков ДВ. Моделирование построения региональной группировки наноспутников путем попутного запуска с различных космодромов. *Журнал Белорусского государственного университета. Физика*. 2022;2:50–59 (на англ.). <https://doi.org/10.33581/2520-2243-2022-2-50-59>

For citation:

Spiridonov AA, Baranova VS, Saetchnikov VA, Ushakov DV. The regional nanosatellite constellation modelling formation by a piggyback launch from different spaceports. *Journal of the Belarusian State University. Physics*. 2022;2:50–59. <https://doi.org/10.33581/2520-2243-2022-2-50-59>

Авторы:

Александр Александрович Спиридонов – старший преподаватель и научный сотрудник кафедры физики и аэрокосмических технологий факультета радиоп физики и компьютерных технологий.

Василина Сергеевна Баранова – ассистент кафедры физики и аэрокосмических технологий факультета радиоп физики и компьютерных технологий.

Владимир Алексеевич Саечников – доктор физико-математических наук, профессор; заведующий кафедрой физики и аэрокосмических технологий факультета радиоп физики и компьютерных технологий.

Дмитрий Владимирович Ушаков – кандидат физико-математических наук, доцент; декан факультета радиоп физики и компьютерных технологий.

Authors:

Alexander A. Spiridonov, senior lecturer and researcher at the department of physics and aerospace technologies, faculty of radiophysics and computer technologies.

spirid@bsu.by

<https://orcid.org/0000-0003-2047-2147>

Vasilina S. Baranova, teaching assistant at the department of physics and aerospace technologies, faculty of radiophysics and computer technologies.

vbaranova@bsu.by

<https://orcid.org/0000-0002-8060-6015>

Vladimir A. Saetchnikov, doctor of science (physics and mathematics), full professor; head of the department of physics and aerospace technologies, faculty of radiophysics and computer technologies.

saetchnikov@bsu.by

<https://orcid.org/0000-0001-9064-4384>

Dmitrii V. Ushakov, PhD (physics and mathematics), docent; dean of the faculty of radiophysics and computer technologies.

ushakovdv@bsu.by

<https://orcid.org/0000-0002-2108-7024>

задачи. Структура группировки наноспутников *Spire Global* изучена на основе анализа базы данных орбитальных параметров, представленных в формате TLE (*two-line element set*), а также баз данных спутниковых группировок и сайта разработчика. Для построения группировки использовались две схемы запуска – запуск с Международной космической станции и попутный запуск. Исследованы схемы развертывания наноспутников, орбитальные параметры и параметры полета. Для моделирования построения региональной группировки проанализированы запуски наноспутников с космодромов Тайюань и Цзюцюань на орбиты с наклоном около 90° , наилучшим образом соответствующие пролету над Минском ($\varphi = 53^\circ 54' 27''$ с. ш., $\lambda = 27^\circ 33' 52''$ в. д.). Разработан метод предполетного прогнозирования орбиты наноспутника при попутном запуске. Данный метод предполагает определение вектора состояния наноспутника в первый день полета и на начало выполнения группировкой целевой задачи. Начальные данные, необходимые для моделирования предложенным методом, включают в себя время запуска, координаты космодрома, тип ракеты-носителя, наклонение и высоту орбиты (период). Также проводился анализ истории запусков и динамики движения спутника на аналогичных орбитах. Установлено, что для организации региональной группировки со средней продолжительностью перерыва радиовидимости порядка 36 мин при максимальном значении 85 мин достаточно пяти запусков.

Ключевые слова: группировка наноспутников; попутный запуск; предполетное прогнозирование орбиты.

Благодарность. Работа выполнена при поддержке государственных программ научных исследований Республики Беларусь «Высокотехнологичные технологии и оборудование» и «Цифровые и космические технологии, безопасность человека, общества и государства».

THE REGIONAL NANOSATELLITE CONSTELLATION MODELLING FORMATION BY A PIGGYBACK LAUNCH FROM DIFFERENT SPACEPORTS

A. A. SPIRIDONOV^a, V. S. BARANOVA^a, V. A. SAETCHNIKOV^a, D. V. USHAKOV^a

^aBelarusian State University, 4 Niezaliežnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus

Corresponding author: A. A. Spiridonov (spirid@bsu.by)

The roadmap for constructing a regional nanosatellite constellation using the piggyback launch according to Chinese provider information has developed. For nanosatellite constellation formation to a specific purpose, it is necessary to analyse existing constellation operated similar tasks. Therefore, the software module for the Spire Global constellation orbital construction analysis was developed. The construction of Spire Global nanosatellites constellation based on orbital parameters database in the two-line element set format, satellite constellation databases and the developer site was analysed. A launch from the International Space Station and a piggyback launch were used for constellation formation. Nanosatellite deployment schemes, orbital parameters and flight parameters are investigated launches from the Taiyuan and Jiuquan Satellite Launch Centers with orbit inclination about 90° , that best correspond to the passes over Minsk ($\varphi = 53^\circ 54' 27''$ N, $\lambda = 27^\circ 33' 52''$ E) are analysed. The method of nanosatellite orbit preflight prediction at a passing launch has been developed. It involves a finding the nanosatellite state vector in the first flight day and at the time of constellation mission operate start. The launch time, satellite launch center coordinates, launch vehicle type, orbit inclination and altitude (period) are used in the method. In addition, the launch history and the satellite motion dynamics analysis on similar orbits is carried out. It was found that five launches are enough to organise a regional nanosatellite constellation with average radio visibility interruption time of at least 36 min with a maximum value of 85 min.

Keywords: nanosatellite constellation; piggyback launch; pre-flight orbit prediction.

Acknowledgements. This work was supported by the state programs of scientific research of the Republic of Belarus «High-tech technologies and equipment» and «Digital and space technologies, human, society and state security».

Introduction

In Belarusian State University, the development of Earth remote sensing onboard satellite equipment has been carried out for 40 years at the aerospace research department of A. N. Sevchenko Institute of Applied Physical Problems [1] and at the department of physical optics [2]. In 2010, the radio physics and computer technology faculty started specialists preparation for aerospace sector. A university nanosatellite and a ground-based control system have been developed for the quality students training [3].

Over the past decade, there has been a worldwide trend towards the nanosatellite constellations formation for various purposes [4; 5]. As of early 2022, 52 constellations were still deploying. Of these, 27 – communication constellations (radio and optical range, data transmission, Internet), 13 – remote sensing, 5 – weather

phenomena research, 3 – mobile objects automatic tracking (aircrafts and ships) and 4 – scientific research constellations [6; 7]. More than 50 nanosatellite constellations are planned for the future [8], including new task specifications such as asteroid observation, solar and ionospheric research. The number of satellites in the constellation ranges from tens to thousands.

For satellite constellations deploying are used a launch from the International Space Station and a piggyback launch (most often in sun-synchronous orbit) as secondary payload integration [9; 10]. The information enables the satellite developers to select a suitable launch for the mission is provided by a launch service in advance. This information includes the launch time, orbit inclination and altitude, and the launch vehicle type and characteristics.

Various constellation deployment methods are used. For single-plane nanosatellite constellation configurations the necessary in-plane separation can be achieved by either the launch vehicle upper-stage, carrier vehicles [11], differential separation spring deployment, differential drag [12], or nanosatellite propulsion systems [13]. For nanosatellite constellation with multiple orbital planes the requirement for out-of-plane manoeuvring can be costly. The paper [12] proposes a method for deploying a nanosatellite constellation to several orbital planes from a single launch vehicle. The method is based on commercially available deorbit devices that are used to lower the initial orbit, and that are discarded after the correct altitude has been reached. Calculations and simulations presented in the paper are shown, that with a launch of 6 satellites to an initial 800 km sun-synchronous orbit, orbital plane separation of approximately 30° between each satellite can be achieved within five years, with each satellite in its own final 600 km orbital plane [12]. Due to the long timescales, this method is best suited for long lifetime nanosatellite missions. In the work [14] constellation deployment method using plasma drag is proposed. Analytical analysis and numerical simulation results both agree that the constellation deployment time is proportional to the inverse square root of magnetic moment, the square root of desired phase angle and the square root of satellite mass [14]. Allowable constellation deployment time one year and more, this method is the best suited for long lifetime nanosatellite missions.

When creating a nanosatellite constellation to collecting data from mobile facilities and service for a particular region with a pass frequency 15–20 times a day does not require many spacecrafts in different planes. To meet the demand of information users requests, 5–6 nanosatellite is enough, when the period of repeated observations does not exceed 1–2 h [15]. In this paper to minimise the deployment time and cost of the nanosatellite constellation formation for collecting data from mobile facilities and service over the Minsk territory, a deployment scheme by launching nanosatellites from different spaceports is proposed. It is assumed that the nanosatellites do not have a propulsion system that allowed them to be separated according to the latitude argument in one orbital plane, which they would have acquired with a joint piggyback launch. Therefore, with the help of single launch vehicle, it is advisable to launch one nanosatellite of the constellation. The nanosatellite constellation is deployed in an orbital inclinations close to 90° , to provide extensive communication coverage over Minsk region. The key parameters for nanosatellite constellation are average radio visibility interruption time of at least 40 min with a 90 min maximum value. For example, this allows to control the aircraft traffic and unmanned aerial vehicles over a certain region [16].

For nanosatellite constellation formation to a specific purpose, it is necessary to analyse existing constellation operated similar tasks. It is necessary to assess the methods of constellation formation, to analyse the orbital parameters and to carry out numerical simulation of its operation dynamics. For analyse and numerical simulation, the Spire Global constellation has chosen.

Spire Global constellation analyses

Spire Global constellation is engaged in weather phenomena research, tasks of moving objects automatic tracking – planes and ships [16; 17]. The Spire Lemur and Minas nanosatellites are Cubesat 3U standard with a mass of 4.6 kg and two years design life [16]. They have the following onboard payload: STRATOS navigational receiver for remote atmosphere and ionosphere sensing, and accurate orbit determination; SENSE receiver for ship signals; ADS-B receiver (automatic dependent surveillance-broadcasting) for aircraft tracking; various weather sensors [16; 17]. Using the GNSS (Global Navigation Satellite System) receiver STRATOS (vertical sensing resolution of the 100 m order; longitudinal 200 km; transverse 1 km) [17] and various weather sensors for remote atmosphere and ionosphere sensing, the considered constellation provides the following user services: global weather forecast at different altitudes; produces 50 weather variables; provides various time intervals for weather forecast (short-term – forecast every hour, average – forecast every 6 h, long-term – forecast of the last 3 days or more) [16]. Based on the Automatic Identification System data processing, the receiver SENSE collects data and tracks the ships. The ADS-B receiver data provides information on aircraft tracking.

This work analyses the construction of Spire Global nanosatellites constellation based on orbital parameters database in the two-line element set (TLE) format [18], satellite constellation [8] databases and the

developer site [16]. A launch from the International Space Station and a piggyback launch were used for constellation formation. During the period 2016–2022, 34 nanosatellites were launched from the International Space Station (2, 4 or 8 satellites each). As of March 2022, only 14 nanosatellites are active (2 satellites are expected to deorbit shortly). The orbital parameters of these Spire Global constellation satellites are as follows: inclination 51.6° , eccentricity less than 0.001, orbital altitude from 200 to 470 km. Between 2015 and 2022, 105 nanosatellites were successfully orbiting by 20 piggyback launches (with 2, 4, 6 or 8 satellites each). There are currently 101 nanosatellites in orbit. The orbital parameters of these Spire Global constellation satellites are as follows: inclination 36.9° (8 satellites), 49.9° (1 satellite), 82.9° (2 satellites), 85.0° (2 satellites) and from 97.3° to 97.7° (88 satellites); eccentricity less than 0.001; altitude range is from 500 to 650 km.

A software for the Spire Global constellation orbital construction analysis was developed based on the simplified general perturbations model [19; 20] and initial TLE data [21]. It includes estimates for the constellation orbits formation, the modelling of nanosatellites Lemur constellation dynamics and the pass parameters prediction over the Belarusian State University ground receiving station. The orbital parameters of the 115 – satellites constellation on 14 March 2022 were modelling. It was determined that satellites altitude ranged between 200 and 650 km at the time of the simulation. Besides, had defined the satellites orbital eccentricities are close to zero that would allow the circular motion model use for further modelling. Satellites are at different orbital inclinations. The 88 satellites are in sun-synchronous orbit, with inclinations ranging from 97.3° to 97.7° . The orbital planes are almost evenly distributed along the ascending node longitude, allowing global monitoring of all longitudes from 0 to 360° . However, as shown in fig. 1, Spire Global satellites weren't observed with ascending node longitudes from 162.9° to 179.6° and from 230.1° to 256.6° at the start time of simulation on 14 March 2022.

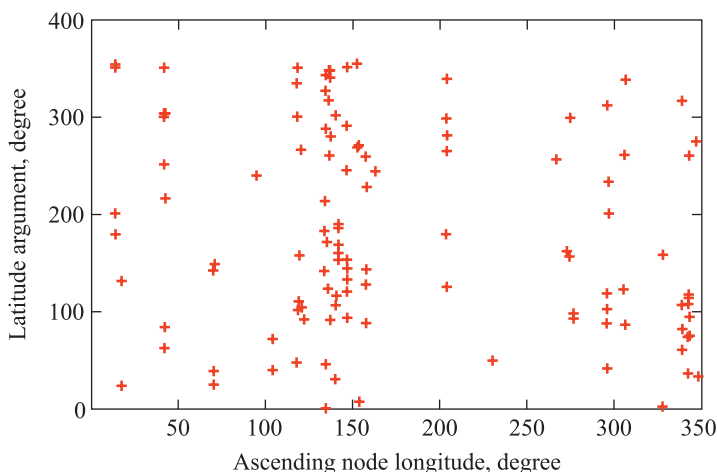


Fig. 1. The dependence of the latitude argument on the ascending node longitude for the Spire Global nanosatellite constellation

The highest number of satellites (50 %) was in the range ascending node longitude of 118.5° to 162.9° . In the plane of one orbit, the most uniform satellites distribution over the argument latitude was observed for the ascending node longitudes: 41.7° ; 118.5° ; 133.5° – 157.4° ; 203.4° ; 295.8° . This allows global monitoring at all latitudes of -90° to $+90^\circ$ for ascending node longitude data at the time of modelling.

Pre-launch calculation orbital parameters method

In order to minimise the cost of the nanosatellite constellation formation for the purpose to solve the task of regional monitoring over the Minsk territory, a deployment scheme by launching nanosatellites from different spaceports is proposed. The mission target task begins a week after the constellation last nanosatellite launch. From the point the Belarusian State University has a positive experience with Chinese partners the information on the 2021 launches was chosen to analyse from the Chinese spaceports for the period June – November. Taking into account the Minsk geographical coordinates ($\varphi = 53^\circ 54' 27''$ N, $\lambda = 27^\circ 33' 52''$ E) 15 launches with an orbital inclination close to 90° were chosen from the following two launch sites: Jiuquan ($\varphi = 40^\circ 57' 29''$ N, $\lambda = 100^\circ 17' 28''$ E), Taiyuan ($\varphi = 38^\circ 50' 56.71''$ N, $\lambda = 111^\circ 36' 50.59''$ E).

In the paper [22] the satellite state vector determination method based on the perturbed circular motion for the piggyback launch into the solar-synchronous near-circular orbit has been developed. According to this method, the orbital period and satellite ascending node longitude are initially estimated from known launch time, orbital inclination and active launch path. Then, based on the launch history analysis results from the

target spaceport by similar launch vehicles, using the initial TLE files, the latitude argument at the satellite launched epoch time was numerically predicted. Besides, based on the perturbed circular motion, the nano-satellite pass parameters (elevation, azimuth) and the Doppler frequency shift or radio signals necessary for successful radio communication over the ground receiving station are calculated.

In order to calculate the state vector of the constellation nanosatellites, a pre-launch orbit prediction method was developed. It involves two stages: finding the nanosatellite state vector in the first flight day and at the time of constellation mission operate start. The method flowchart is presented by fig. 2. The following input data is used in the method: the launch time, target spaceport coordinates, launch vehicles type, orbit inclination and altitude (period), as well as the history and motion dynamics analysis results of previous launches from the target spaceport to orbit with similar altitudes and inclinations.

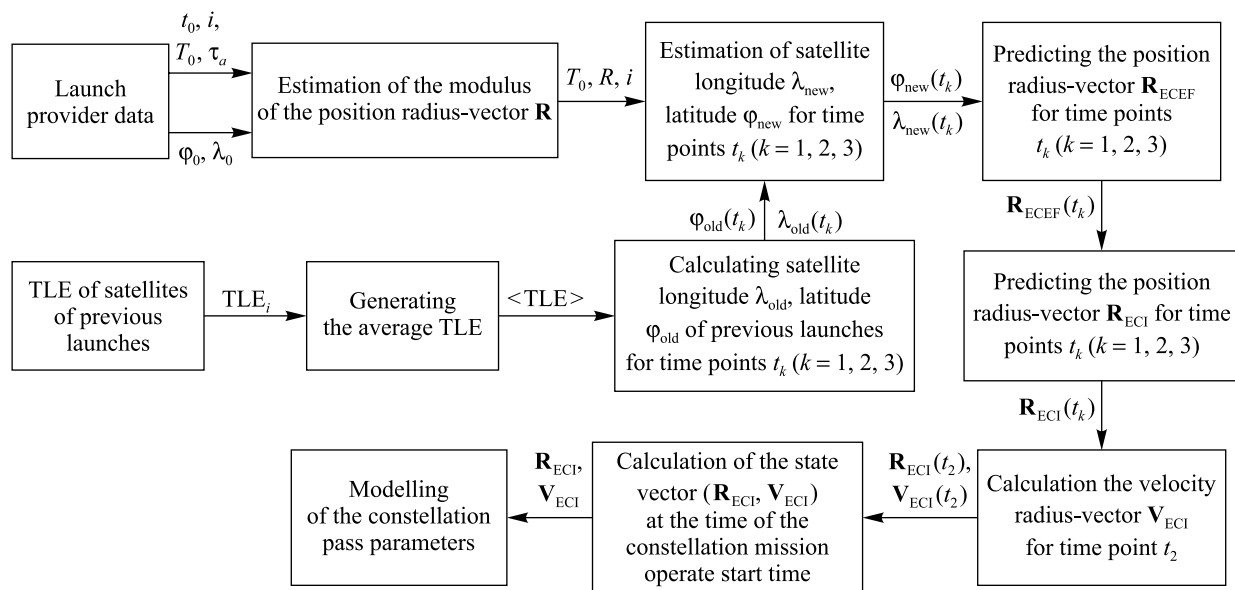


Fig. 2. Nanosatellite state vector calculation flowchart for constellation flight simulation

In the first stage, the nanosatellite state vector in the first flight day is calculated based on the minimum launch data (inclination i , altitude H_0 or period T_0 , launch time t_0 , target spaceport coordinates, launch vehicles type), and the launch history analysis results from the target spaceport by similar launch vehicles. In the process of satellite launch, the spent stages or boosters of the first and second launch vehicle stages should fall into specially designated areas for this purpose, where they can not cause any harm [23]. Therefore, it is assumed that the nanosatellite longitude λ_{new} and latitude φ_{new} from subsequent launches by similar vehicles at time $t_0 + \tau_a + \Delta t$ should coincide with the longitude λ_{old} and latitude φ_{old} of previous launches:

$$\lambda_{\text{new}}(t_0^{\text{new}} + \tau_a^{\text{new}} + \Delta t) = \lambda_{\text{old}}(t_0^{\text{old}} + \tau_a^{\text{old}} + \Delta t),$$

$$\varphi_{\text{new}}(t_0^{\text{new}} + \tau_a^{\text{new}} + \Delta t) = \varphi_{\text{old}}(t_0^{\text{old}} + \tau_a^{\text{old}} + \Delta t),$$

where t_0^{old} , t_0^{new} – previous and subsequent launch time; τ_a^{old} , τ_a^{new} – previous and subsequent active launch trajectory time interval; Δt – several minutes time interval.

To find the nanosatellite radius-vector and velocity vector at the epoch time t_e , the previous launches by similar vehicles are analysed, besides, nanosatellite longitude λ and latitude φ at three time moments $t_1 = t_e - \tau$, $t_2 = t_e$, $t_3 = t_e + \tau$ in the first flight day are estimated. Then, based on the orbital period T_0 , the position radius-vector modulus R is calculated [8; 19]:

$$R = \mu^{1/3} \left(\frac{T_0}{2\pi} \right)^{2/3},$$

where μ is the gravitational parameter of the Earth and is equal $398\,600.5 \text{ km}^3/\text{s}^2$.

Three nanosatellite radius-vectors $\mathbf{R}_{\text{ECEF}}(X_{\text{ECEF}}, Y_{\text{ECEF}}, Z_{\text{ECEF}})$ in the Earth-centered, Earth-fixed (ECEF) coordinate system at times t_1, t_2, t_3 (Earth's oblateness has ignored) are figured out as follows [19]:

$$Z_{\text{ECEF}} = R \sin \varphi; X_{\text{ECEF}} = R \cos \varphi \cos \lambda; Y_{\text{ECEF}} = R \cos \varphi \sin \lambda,$$

where $X_{\text{ECEF}}, Y_{\text{ECEF}}, Z_{\text{ECEF}}$ are coordinates of radius-vector $\mathbf{R}_{\text{ECEF}}$ in the ECEF coordinate system.

Since the greatest difference between geodesic latitude and geocentric latitude is reached at 45° latitude and is $0.1921^\circ = 11.315'$, geocentric latitude for calculations has used.

Transforming radius-vector from the Earth-fixed to the geocentric inertial coordinate system at the time moment t_k ($i_k = 1, 2, 3$). The nanosatellite radius-vector in Earth-centered inertial (ECI) coordinate system [19]:

$$\mathbf{R}_{\text{ECI}} = \begin{pmatrix} X_{\text{ECI}} \\ Y_{\text{ECI}} \\ Z_{\text{ECI}} \end{pmatrix} = R_3(-\theta_{\text{GST}}) \mathbf{R}_{\text{ECEF}} = R_3(-\theta_{\text{GST}}) \begin{pmatrix} X_{\text{ECEF}} \\ Y_{\text{ECEF}} \\ Z_{\text{ECEF}} \end{pmatrix},$$

where $R_3(-\theta_{\text{GST}}) = \begin{pmatrix} \cos(-\theta_{\text{GST}}) & \sin(-\theta_{\text{GST}}) & 0 \\ -\sin(-\theta_{\text{GST}}) & \cos(-\theta_{\text{GST}}) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$ is rotate matrix; X_{ECI} , Y_{ECI} , Z_{ECI} are coordinates of radius-

vector $\mathbf{R}_{\text{ECI}}$ in the ECI coordinate system; θ_{GST} is the Greenwich Sidereal Time (GST).

The Gibbs or Herrick – Gibbs method (for small time intervals values between the time moments t_i) is used to find the nanosatellite velocity vector $\mathbf{V}_{\text{ECI}}(t_2)$ from three position vectors $\mathbf{R}_{\text{ECI}}(t_i)$ [19]. Thus, the nanosatellite state vector in the first flight day at the epoch time $t_e = t_2$ is fully defined.

In the second stage, based on the nanosatellite state vector in the first flight day, the orbit prediction at the time constellation mission operate start is conducted. As known [19; 24], for a low-orbiting spacecraft, the main perturbing forces are the non-centrality Earth gravity field (mainly taking into account the second zone harmonic, that characterises the Earth polar compression) and the atmosphere resistance force.

Since the prediction time interval can reach several months to estimate the nanosatellite state vector, a simplified perturbed motion takes into account only secular orbital parameter perturbations are used. The secular average motion perturbations (average motion derivative) based on nanosatellite motion dynamics analysis of previous launches to similar altitudes and inclinations are estimated.

Then, in the simplified perturbed nanosatellite motion model (taking into account the secular perturbations from the second zone harmonic and from the mean motion derivative), a nanosatellite state vector assessment at the constellation flight simulation beginning time are made (a week after the last constellation nanosatellite launch).

The input data in the simplified perturbed motion model for nanosatellites orbital parameters calculating at the constellation mission operate start time t , expressed in the Julian date format, are: Δt – the difference between the constellation mission operate start time and the epoch elements time t_e , expressed in the Julian date format ($\Delta t = t - t_e$); semi-major axis a_0 ; orbit parameter p_0 ; eccentricity e_0 ; inclination i ; ascending node longitude Ω_0 ; perigee argument w_0 ; mean anomaly M_0 ; mean motion n_0 , calculated based on nanosatellites state vector at the epoch time t_e .

First, the nanosatellite orbital parameters at the constellation mission operate start time t , taking into account the secular perturbations from the first zone harmonic and the atmosphere resistance force (the mean motion first derivative) are determined [19]:

$$a = a_0 - \frac{2a_0}{3n_0} \dot{n} \Delta t, \quad e = e_0 - \frac{2(1 - e_0)}{3n_0} \dot{n} \Delta t, \quad \Omega = \Omega_0 - \frac{3n_0 R_E^2 J_2}{2p_0^2} \cos(i) \Delta t,$$

$$w = w_0 + \frac{3n_0 R_E^2 J_2}{4p_0^2} (4 - 5 \sin^2(i)) \Delta t, \quad M = M_0 + n_0 \Delta t + \frac{\dot{n}}{2} \Delta t^2,$$

$$p = a(1 - e^2),$$

where $J_2 = 0.0010826267$ is the second zonal harmonic; $R_E = 6378.137$ km is the mean equatorial radius of the Earth.

Then, the Kepler equation for eccentric anomaly E has been solved:

$$E - e \sin E = M.$$

After calculating the eccentric anomaly E , we find the true anomaly ϑ at the constellation operate start moment of time t [19; 24]:

$$\operatorname{tg} \frac{\vartheta}{2} = \sqrt{\frac{1+e}{1-e}} \operatorname{tg} \frac{E}{2} \quad \text{or} \quad \cos \vartheta = \frac{\cos E - e}{1 - e \cos E}.$$

The current nanosatellite state vector at the constellation operate start time t in the orbital coordinate system is determined with the used the radius vector module and the true anomaly angle ϑ as [9; 19]:

$$X_{\text{orb}} = R_{\text{orb}} \cos \vartheta, Y_{\text{orb}} = R_{\text{orb}} \sin \vartheta, Z_{\text{orb}} = 0,$$

$$V_{X_{\text{orb}}} = -\sin \vartheta \sqrt{\frac{\mu}{p}}, V_{Y_{\text{orb}}} = (e + \cos \vartheta) \sqrt{\frac{\mu}{p}}, V_{Z_{\text{orb}}} = 0,$$

where $R_{\text{orb}} = \frac{p}{1 + e \cos \vartheta}$ is the orbital radius vector module.

As a result, the nanosatellite position vector $\mathbf{R}_{\text{ECI}}(t) = (X, Y, Z)$ and the velocity vector $\mathbf{V}_{\text{ECI}}(t) = (V_x, V_y, V_z)$ in the geocentric inertial coordinate system ($OXYZ$) at the constellation operate start time are determined [9; 19]:

$$\begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix} = R_3(-\Omega) R_1(-i) R_3(-w) \begin{pmatrix} X_{\text{orb}} \\ Y_{\text{orb}} \\ Z_{\text{orb}} \end{pmatrix},$$

$$\begin{pmatrix} V_x \\ V_y \\ V_z \end{pmatrix} = R_3(-\Omega) R_1(-i) R_3(-w) \begin{pmatrix} V_{X_{\text{orb}}} \\ V_{Y_{\text{orb}}} \\ V_{Z_{\text{orb}}} \end{pmatrix},$$

where $R_1(\alpha) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \alpha & \sin \alpha \\ 0 & -\sin \alpha & \cos \alpha \end{pmatrix}$ is rotation matrix.

Results and discussion

For 15 launches from the Jiuquan and Taiyuan spaceports at 00:00:00 UTC (coordinated universal time) 11 November 2021 the nanosatellite constellation orbital parameters were calculated. As the result, the route map for the regional nanosatellites constellation formation was developed, that presented in fig. 3.

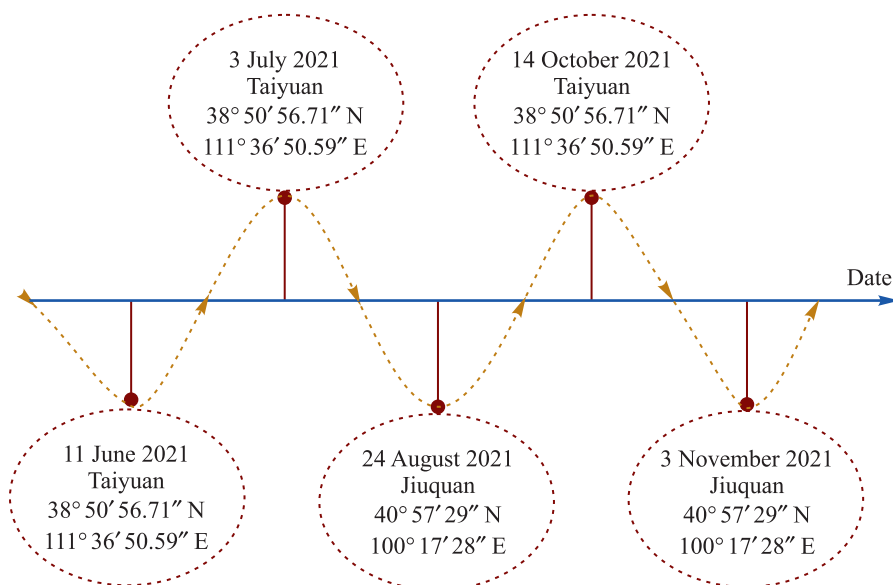


Fig. 3. Route map of the regional nanosatellites constellation formation for selected five launches from Jiuquan and Taiyuan

According presented road map (see fig. 3), five launches (11 June, 3 July, 24 August, 14 October, 3 November) were chosen to produce five orbital planes differing in ascending node longitude Ω (20°, 24.8°, 37.9°, 80.3°, 140.4°). For the close nanosatellite orbital planes (with $\Omega = 20^\circ$ and $\Omega = 24.8^\circ$), the launches spaced by the latitude argument u to diametrically opposite points of the orbit were selected, as shown in the table.

Nanosatellite orbital parameters for five selected launches

Date and lunch time (spaceport)	Nanosatellite number	i , degree	H, km	Ω , degree	u , degree
11 June 2021 (Taiyuan)	4	97.50	493	24.8	279.1
3 July 2021(Taiyuan)	5	97.52	536	20	124.4
24 August 2021 (Jiuquan)	1	86.41	1099	37.9	73.3
14 October 2021 (Taiyuan)	3	97.46	514	140.4	47.6
3 November 2021 (Jiuquan)	2	98.10	695	80.3	131.8

The constellation with five nanosatellites during its pass over the Minsk at the daily interval of 11 November 2021 was modelled. Figure 4 presents a visibility constellation nanosatellites time chart. It has been established that the largest number of times (10) in the Minsk sight area was nanosatellite 1, with a 18 min maximum interval. The rest (nanosatellites 2–5) passed 7–8 times with a 13 min maximum interval. At the same time, the constellation radio visibility interruption time was 36 min with an 85 min maximum value.

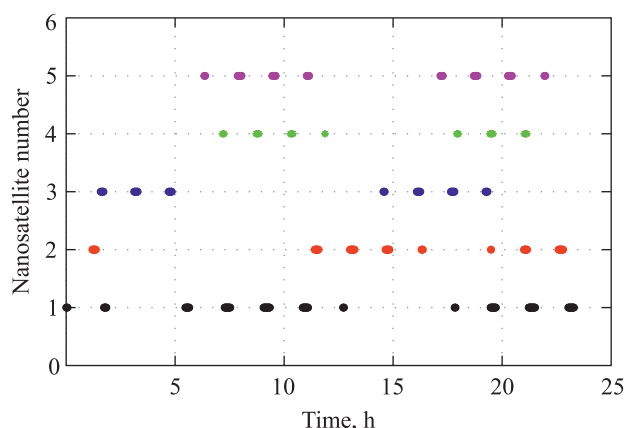


Fig. 4. The visibility constellation nanosatellites time chart

Conclusion

The software module for the nanosatellite constellation orbital construction analysis was developed. The construction of Spire Global nanosatellites constellation based on orbital parameters database in the TLE format, satellite constellation databases and the developer site information was analysed. The pre-flight piggyback launched nanosatellite orbit prediction method was developed. It involves two stages: finding the nanosatellite state vector in the first flight day and at the time of constellation mission operate start. The roadmap for constructing a regional nanosatellite constellation to collecting data from mobile facilities and service using the piggyback launch according to Chinese provider information has developed. Launches from the Taiyuan and Jiuquan Satellite Launch Centers with orbit inclination about 90° , that best correspond to the passes over Minsk are analysed. It was found that five launches are enough to organise a regional nanosatellite constellation with average radio visibility interruption time of at least 36 min with an 85 min maximum value.

Библиографические ссылки

1. Мартинов АО, Катковский ЛВ, Станчик ВВ, Беляев БИ. Исследование атмосферы с помощью сканирующего солнечного спектрополяриметра. *Журнал Белорусского государственного университета. Физика*. 2018;3:20–30.
2. Коваленко МН, Минько АА, Дидковский ЯИ, Последович МР, Шарашкин СН. Экспериментальный образец широкозахватного оптоэлектронного сканера с системой регистрации, хранения и обработки данных. *Журнал Белорусского государственного университета. Физика*. 2018;3:31–37.
3. Saetchnikov V, Semenovich S, Spiridonov A, Tcherniavskaja E, Cherny V, Stetsko I, et al. BSUSat-1 – research/educational lab – one year in orbit. In: *IEEE 7th International workshop on metrology for AeroSpace (MetroAeroSpace); 2020 June 22–24; Pisa, Italy*. [S. l.]: Institute of Electrical and Electronics Engineers; 2020. p. 111–116. DOI: 10.1109/MetroAeroSpace48742.2020.9160137.
4. Villela T, Costa CA, Brandão AM, Bueno FT, Leonardi R. Towards the thousandth cubesat: a statistical overview. *International Journal of Aerospace Engineering*. 2019;2019:5063145. DOI: 10.1155/2019/5063145.
5. Garzaniti N, Tekic Z, Kukolj D, Golar A. Review of technology trends in new space missions using a patent analytics approach. *Progress in Aerospace Sciences*. 2021;125:100727. DOI: 10.1016/j.paerosci.2021.100727.

6. Curzi G, Modenini D, Tortora P. Large constellations of small satellites: a survey of near future challenges and missions. *Aerospace*. 2020;7(9):133. DOI: 10.3390/aerospace7090133.
7. Спиридонов АА, Велиган ВА, Шалатонин ИА, Баранова ВС, Ушаков ДВ, Черный ВЕ и др. Низкоорбитальные группировки малоразмерных космических аппаратов. В: Кугейко ММ, Афоненко АА, Баркова АВ, редакторы. *Квантовая электроника. Материалы XIII Международной научно-технической конференции; 22–26 ноября 2021 г.; Минск, Беларусь*. Минск: БГУ; 2021. с. 421–424.
8. Nanosatellite & cubesat database [Internet]. [S. l.]: Erik Kulu; 2014–2022 [modified 2022 January 1; cited 2022 March 20]. Available from: <https://www.nanosats.eu/database>.
9. Spiridonov AA, Kesik AG, Saetchnikov VA, Cherny VE, Ushakov DV. Determination of the orbit of an unknown ultra-small spacecraft based on the circular perturbed motion model and measurements of the Doppler frequency shift. *Moscow University Physics Bulletin*. 2020;75(5):488–495. DOI: 10.3103/S0027134920050203.
10. Masters D, Duly T, Esterhuizen S, Irisov V, Jales P, Nguyen V, et al. Status and accomplishments of the Spire Earth observing nanosatellite constellation. *Proceedings of SPIE. Remote Sensing*. 2020;11530:115300V. DOI: 10.1117/12.2574110.
11. McGrath C, Kerr E, Macdonald M. An analytical, low-cost deployment strategy for satellite constellations. In: Hatton S, editor. *Proceedings of the 13th Reinventing space conference*. Cham: Springer; 2018. p. 107–116. DOI: 10.1007/978-3-319-32817-1_11.
12. Leppinen H. Deploying a single-launch nanosatellite constellation to several orbital planes using drag maneuvers. *Acta Astronautica*. 2016;121:23–28. DOI: 10.1016/j.actaastro.2015.12.036.
13. Marinar A, Nicholas A, Cahoy K. Ad hoc CubeSat constellations: secondary launch coverage and distribution. In: *IEEE Aerospace conference; 2013 March 2–9; Big Sky, MT, USA*. [S. l.]: Institute of Electrical and Electronics Engineers; 2013. DOI: 10.1109/aero.2013.6497174.
14. Park JH, Matsuzawa S, Inamori T, Jeung I-S. Nanosatellite constellation deployment using on-board magnetic torquer interaction with space plasma. *Advances in Space Research*. 2018;61(8):2010–2021. DOI: 10.1016/j.asr.2018.01.038.
15. Klyushnikov VYu. Status and prospects of developing commercial nano satellite constellations for Earth remote sensing. *AIP Conference Proceedings*. 2021;2318(1):190008. DOI: 10.1063/5.0036069.
16. Harnessing space to solve problems on Earth [Internet; cited 2022 March 14]. Available from: <https://spire.com>.
17. Angling MJ, Nogués-Correig O, Nguyen V, Vetra-Carvalho S, Bocquet F-X, Nordstrom K, et al. Sensing the ionosphere with the Spire radio occultation constellation. *Journal of Space Weather and Space Climate*. 2021;11:56. DOI: 10.1051/swsc/2021040.
18. NORAD general perturbations (GP) element sets. Current data [Internet; cited 2022 March 14]. Available from: <https://celestrak.com/NORAD/elements/>.
19. Vallado DA. *Fundamentals of astrodynamics and applications*. 4th edition. Wertz J, editor. Hawthorne: Microcosm Press; 2013. 1106 p.
20. Vallado DA, Crawford P, Hujsak R, Kelso TS. Revisiting spacetrack report #3. In: *AIAA/AAS Astrodynamics specialist conference and exhibit; 2006 August 21–24; Keystone, Colorado, USA*. [S. l.]: American Institute of Aeronautics and Astronautics; 2006. DOI: 10.2514/6.2006-6753.
21. Wang R, Liu J, Zhang QM. Propagation errors analysis of TLE data. *Advances in Space Research*. 2009;43(7):1065–1069. DOI: 10.1016/j.asr.2008.11.017.
22. Spiridonov AA, Saetchnikov VA, Ushakov DV, Cherny VE. Pre-Flight calculation of the orbital parameters of a small satellite. *AIP Conference Proceedings*. 2022;2456(1):030037. DOI: 10.1063/5.0074461.
23. Лысенко ЛН, Бетанов ВВ, Звягин ФВ. *Теоретические основы баллистико-навигационного обеспечения космических полетов*. Лысенко ЛН, редактор. Москва: Издательство МГТУ имени Н. Э. Баумана; 2014. 518 с.
24. Capderou M. *Satellites orbits and missions*. Paris: Springer; 2005. 564 p. DOI: 10.1007/b139118.

References

1. Martinov AO, Katkouski LV, Stanchick VV, Beliaev BI. Investigation of the atmosphere with a scanning solar spectropolarimeter. *Journal of the Belarusian State University. Physics*. 2018;3:20–30. Russian.
2. Kovalenko MN, Minko AA, Didkovsky YI, Psiadlovich MR, Sharashkin SN. Prototype of a wide-angle optoelectronic scanner with a system for data recording, storage, and processing. *Journal of the Belarusian State University. Physics*. 2018;3:31–37. Russian.
3. Saetchnikov V, Semenov S, Spiridonov A, Tcherniavskaia E, Cherny V, Stetsko I, et al. BSUSat-1 – research/educational lab – one year in orbit. In: *IEEE 7th International workshop on metrology for AeroSpace (MetroAeroSpace); 2020 June 22–24; Pisa, Italy*. [S. l.]: Institute of Electrical and Electronics Engineers; 2020. p. 111–116. DOI: 10.1109/MetroAeroSpace48742.2020.9160137.
4. Villela T, Costa CA, Brandão AM, Bueno FT, Leonardi R. Towards the thousandth cubesat: a statistical overview. *International Journal of Aerospace Engineering*. 2019;2019:5063145. DOI: 10.1155/2019/5063145.
5. Garzaniti N, Tekic Z, Kukolj D, Golkar A. Review of technology trends in new space missions using a patent analytics approach. *Progress in Aerospace Sciences*. 2021;125:100727. DOI: 10.1016/j.paerosci.2021.100727.
6. Curzi G, Modenini D, Tortora P. Large constellations of small satellites: a survey of near future challenges and missions. *Aerospace*. 2020;7(9):133. DOI: 10.3390/aerospace7090133.
7. Spiridonov AA, Veligan VA, Shalatonin IA, Baranova VS, Ushakov DV, Cherny VE, et al. Low-orbit constellations of small sized satellites. In: Kugeiko MM, Aфоненко АА, Баркова АВ, editors. *Kvantovaya elektronika. Materialy XIII Mezhdunarodnoi nauchno-tehnicheskoi konferentsii; 22–26 noyabrya 2021 g.; Minsk, Belarus* [Quantum electronics: materials of the 13th International scientific and technical conference; 2021 November 22–26; Minsk, Belarus]. Minsk: Belarusian State University; 2021. p. 421–424. Russian.
8. Nanosatellite & cubesat database [Internet]. [S. l.]: Erik Kulu; 2014–2022 [modified 2022 January 1; cited 2022 March 20]. Available from: <https://www.nanosats.eu/database>.
9. Spiridonov AA, Kesik AG, Saetchnikov VA, Cherny VE, Ushakov DV. Determination of the orbit of an unknown ultra-small spacecraft based on the circular perturbed motion model and measurements of the Doppler frequency shift. *Moscow University Physics Bulletin*. 2020;75(5):488–495. DOI: 10.3103/S0027134920050203.
10. Masters D, Duly T, Esterhuizen S, Irisov V, Jales P, Nguyen V, et al. Status and accomplishments of the Spire Earth observing nanosatellite constellation. *Proceedings of SPIE. Remote Sensing*. 2020;11530:115300V. DOI: 10.1117/12.2574110.

11. McGrath C, Kerr E, Macdonald M. An analytical, low-cost deployment strategy for satellite constellations. In: Hatton S, editor. *Proceedings of the 13th Reinventing space conference*. Cham: Springer; 2018. p. 107–116. DOI: 10.1007/978-3-319-32817-1_11.
12. Leppinen H. Deploying a single-launch nanosatellite constellation to several orbital planes using drag maneuvers. *Acta Astronautica*. 2016;121:23–28. DOI: 10.1016/j.actaastro.2015.12.036.
13. Marinan A, Nicholas A, Cahoy K. Ad hoc CubeSat constellations: secondary launch coverage and distribution. In: *IEEE Aerospace conference; 2013 March 2–9; Big Sky, MT, USA*. [S. l.]: Institute of Electrical and Electronics Engineers; 2013. DOI: 10.1109/aero.2013.6497174.
14. Park JH, Matsuzawa S, Inamori T, Jeung I-S. Nanosatellite constellation deployment using on-board magnetic torquer interaction with space plasma. *Advances in Space Research*. 2018;61(8):2010–2021. DOI: 10.1016/j.asr.2018.01.038.
15. Klyushnikov VYu. Status and prospects of developing commercial nano satellite constellations for Earth remote sensing. *AIP Conference Proceedings*. 2021;2318(1):190008. DOI: 10.1063/5.0036069.
16. Harnessing space to solve problems on Earth [Internet; cited 2022 March 14]. Available from: <https://spire.com>.
17. Angling MJ, Nogués-Correig O, Nguyen V, Vetra-Carvalho S, Bocquet F-X, Nordstrom K, et al. Sensing the ionosphere with the Spire radio occultation constellation. *Journal of Space Weather and Space Climate*. 2021;11:56. DOI: 10.1051/swsc/2021040.
18. NORAD general perturbations (GP) element sets. Current data [Internet; cited 2022 March 14]. Available from: <https://celestrak.com/NORAD/elements/>.
19. Vallado DA. *Fundamentals of astrodynamics and applications*. 4th edition. Wertz J, editor. Hawthorne: Microcosm Press; 2013. 1106 p.
20. Vallado DA, Crawford P, Hujsak R, Kelso TS. Revisiting spacetrack report #3. In: *AIAA/AAS Astrodynamics specialist conference and exhibit; 2006 August 21–24; Keystone, Colorado, USA*. [S. l.]: American Institute of Aeronautics and Astronautics; 2006. DOI: 10.2514/6.2006-6753.
21. Wang R, Liu J, Zhang QM. Propagation errors analysis of TLE data. *Advances in Space Research*. 2009;43(7):1065–1069. DOI: 10.1016/j.asr.2008.11.017.
22. Spiridonov AA, Saetchnikov VA, Ushakov DV, Cherny VE. Pre-Flight calculation of the orbital parameters of a small satellite. *AIP Conference Proceedings*. 2022;2456(1):030037. DOI: 10.1063/5.0074461.
23. Lysenko LN, Betanov VV, Zvyagin FV. *Teoreticheskie osnovy ballistiko-navigatsionnogo obespecheniya kosmicheskikh poletov* [Theoretical foundations of ballistic and navigation support for space flights]. Lysenko LN, editor. Moscow: Izdatel'stvo MGTU imeni N. E. Bauman; 2014. 518 p. Russian.
24. Capderou M. *Satellites orbits and missions*. Paris: Springer; 2005. 564 p. DOI: 10.1007/b139118.

Received 26.04.2022 / revised 04.05.2022 / accepted 05.05.2022.

УДК 004.932.2

МЕТОД ФОРМИРОВАНИЯ ПАНОРАМНЫХ ИЗОБРАЖЕНИЙ ПО МУЛЬТИСПЕКТРАЛЬНЫМ ДАННЫМ БЕСПИЛОТНОГО ЛЕТАТЕЛЬНОГО АППАРАТА, УЧИТЫВАЮЩИЙ ДИСТОРСИЮ КАМЕРЫ

А. А. ЛОМАКО¹⁾

¹⁾Институт прикладных физических проблем им. А. Н. Севченко БГУ,
ул. Курчатова, 7, 220045, г. Минск, Беларусь

Работа посвящена исследованию и модификации существующих методов объединения ряда изображений, получаемых с использованием мультиспектральной камеры, установленной на беспилотном летательном аппарате, в единое панорамное изображение в целях его дальнейшей тематической обработки. Предложен обобщенный метод для автоматизированного решения данной задачи на основе существующих детекторов и дескрипторов особых областей изображений, а также разработанного метода фильтрации совпадений особых областей. Проведен анализ по выбору оптимальных детекторов и дескрипторов особых точек для задач сшивки изображений участков лесного массива. Установлено, что комбинация методов ORB и FREAK показывает лучшие результаты в поиске и описании особых точек для указанных выше задач, чем методы BRISK, SURF и ORB. Особое внимание уделено важности определения и коррекции дисторсии камеры, используемой при получении данных, изложены применяемый метод и результаты коррекции дисторсии. Оценено влияние дисторсии съемочной аппаратуры на среднеквадратичное отклонение смещения между особыми точками при совмещении данных. Показано, что предложенный метод автоматического получения панорамных мультиспектральных изображений при решении задачи сшивки ряда мультиспектральных изображений позволяет осуществлять сшивку изображений со средней точностью до 5 пк.

Ключевые слова: компьютерное зрение; коэффициенты дисторсии; панорамное изображение; детекторы точек; дескрипторы точек.

CONSIDERING CAMERA DISTORTION PANORAMIC IMAGES FORMING METHOD FOR UNMANNED AERIAL VEHICLE MULTISPECTRAL DATA

А. А. LAMAKA^a

^aA. N. Sevchenko Institute of Applied Physical Problems, Belarusian State University,
7 Kurčatava Street, Minsk 220045, Belarus

The work is devoted to the study and modification of existing methods for merging a number of images obtained using a multispectral camera installed on an unmanned aerial vehicle into a single panoramic image for the purpose of its further thematic processing. A generalised method based on the existing detectors and descriptors of special areas of images was

Образец цитирования:

Ломако АА. Метод формирования панорамных изображений по мультиспектральным данным беспилотного летательного аппарата, учитывающий дисторсию камеры. *Журнал Белорусского государственного университета. Физика*. 2022;2:60–69.
<https://doi.org/10.33581/2520-2243-2022-2-60-69>

For citation:

Lamaka AA. Considering camera distortion panoramic images forming method for unmanned aerial vehicle multispectral data. *Journal of the Belarusian State University. Physics*. 2022;2: 60–69. Russian.
<https://doi.org/10.33581/2520-2243-2022-2-60-69>

Автор:

Алексей Андреевич Ломако – научный сотрудник лаборатории дистанционной фотометрии отдела аэрокосмических исследований.

Author:

Aliaksei A. Lamaka, researcher at the laboratory of remote photometry, department of aerospace research.
alekseylomako@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0002-8535-8882>

proposed for the automated solution of this issue, as well as the developed method for filtering matches of special areas. An analysis was carried out to select the best detectors and descriptors of special areas for the tasks of merging images of forest areas. It has been determined that the combination of ORB and FREAK methods show better results in detecting and describing specific points to perform the above tasks, than BRISK, SURF and ORB methods. Particular attention is paid to the importance of determining and correcting camera distortion used in data acquisition, the method used and the results of distortion correction are described. The effect of camera distortion to the displacement between singular points standard deviation in the case of data alignment is estimated. It is shown that the proposed automatic obtaining panoramic multispectral images method makes it possible to connect images with an average accuracy of up to 5 pixels when solving connection of multispectral images set issues.

Keywords: computer vision; distortion coefficients; panoramic image; point detectors; point descriptors.

Введение

Одним из приоритетных направлений при изучении природных явлений в настоящее время являются исследования с использованием данных дистанционного зондирования Земли. К таким исследованиям относятся измерения, проводимые с помощью беспилотных летательных аппаратов (БПЛА) с малых высот [1]. Отличительная особенность подобных измерений – необходимость предварительной обработки данных перед проведением их тематической обработки. В ситуации, когда в качестве съемочной аппаратуры используются фотоаппараты или мультиспектральные камеры, под предварительной обработкой понимается широкий спектр операций, одна из целей которых состоит в получении единого изображения, являющегося результатом сшивки ряда изначально зарегистрированных изображений. В зависимости от высоты съемки набор этих операций может различаться. Однако независимо от высоты съемки все подобные эксперименты имеют общие черты, такие как необходимость учета оптических параметров съемочной аппаратуры и необходимость сшивки последовательно зарегистрированных изображений.

В последнее десятилетие среди методов построения панорам – цельных изображений, полученных путем сборки из нескольких отдельных снимков, – все чаще вместо корреляционного анализа и фазового корреляционного анализа, основанного на быстром фурье-преобразовании изображений [2], используются методы, базирующиеся на выделении так называемых особых точек, т. е. областей, изображение каждой из которых можно отличить от изображения всех соседних с ней областей. Для этого применяются специальные алгоритмы – детекторы. Численные характеристики особых точек при таком подходе определяются с помощью других алгоритмов – вычислителей дескрипторов, где дескриптор – это некая математическая конструкция (как правило, вектор), определенным образом описывающая особую точку и позволяющая сравнивать различные точки между собой [3].

Существует широкий спектр детекторов особых точек. В литературе выделяют следующие детекторы: детектор Харриса – Ши – Томаши, детектор пятен, детекторы признаков FAST (*features from accelerated segments test*), SIFT (*scale invariant feature transform*), SURF (*speed-up robust features*), Star, BRIEF (*binary robust independent elementary features*), BRISK¹ и ORB (*oriented FAST and rotated BRIEF*) [3]. Большинство этих алгоритмов обладают собственными вычислителями дескрипторов, однако существуют и специфические вычислители дескрипторов, например FREAK (*fast retinal keypoint*) [3]. В публикациях [4–6] авторами осуществлялся анализ по поиску наиболее информативных детекторов для решения конкретных задач. Большинство исследователей отмечают хорошие результаты, получаемые с использованием детектора особых точек SURF, а также высокую скорость при работе с детектором FAST. В статье [7] были обозначены сложности со сшивкой большого числа изображений методом SIFT, обусловленные наличием дисторсии у камер. Однако вышеописанные исследования не уделяют внимания распознаванию особых областей в сложных условиях сшивки изображений лесного массива, полученных с малых высот. Хотя проблема дисторсии камер и упоминается, но включить коррекцию дисторсии в процесс обработки изображений не предлагается.

Целью настоящего исследования являлась разработка автоматизированного метода формирования панорамного цифрового изображения на основе связанного ряда изображений, полученных с использованием установленной на БПЛА мультиспектральной камеры. Это предполагало определение набора наилучших алгоритмов поиска особых точек и вычисления дескрипторов для задачи сшивки цифровых изображений лесного массива. Большинство программных пакетов не справляются с решением данной задачи в автоматическом режиме. Кроме того, вследствие существенного влияния дисторсии на результаты сшивки в качестве первого этапа предварительной обработки мультиспектральных изображений стояла задача коррекции дисторсии.

¹BRISK – это не акроним, а написание о методе BRIEF (*brief* – краткий, *brisk* – проворный).

Приборы и методы исследования

Описанные в статье исследования проводились на данных, полученных с использованием БПЛА DJI Phantom 4 Multispectral² (SZ DJI Technology Co., Ltd., Китай). Программа управления БПЛА позволяет задавать площадь съемки, после чего БПЛА выполняет последовательную съемку, совершая полет галсами. Частота галсов зависит от заданного перекрытия кадров и высоты полета. В ходе эксперимента осуществлялись полеты на высоте от 80 до 120 м. Измерения проводились в октябре 2021 г. в Минской области. Входными данными мультиспектральной камеры являются RGB-изображения, а также изображения в пяти спектральных каналах: (450 ± 16) нм (синий), (560 ± 16) нм (зеленый), (650 ± 16) нм (красный), (730 ± 16) нм (красный край) и (840 ± 26) нм (ближний ИК).

Для сшивки данных применялся предлагаемый метод формирования панорамных изображений. Общая структура метода сшивки изображений, полученных с использованием БПЛА, включает несколько этапов: коррекцию дисторсии во входных данных, привязку каналов друг к другу (в случае необходимости), сшивку изображений в общий панорамный снимок. Этот метод можно использовать на данных как мультиспектральных камер (без внесения изменений), так и других камер (с внесением определенных коррекций в состав алгоритма).

При проведении исследований применялась библиотека OpenCV на языке программирования C++ с использованием фреймворка Qt.

Коррекция дисторсии в мультиспектральных изображениях. Первой задачей, которую важно решить, является определение параметров дисторсии камеры и учет дисторсии для коррекции зарегистрированных изображений. Как известно, существуют два вида дисторсии [3]: радиальная (связана с неправильной формой линзы) и тангенциальная (обусловлена дефектами сборки камеры в целом). Преобразование координат можно описать в виде полинома с коэффициентами ряда Тейлора и зависимостью от расстояния между точкой кадра и осью объектива. Для радиальной дисторсии

$$\begin{aligned}x_{\text{corr}}^r &= x(1 + k_1 r^2 + k_2 r^4 + k_3 r^6), \\y_{\text{corr}}^r &= y(1 + k_1 r^2 + k_2 r^4 + k_3 r^6),\end{aligned}\tag{1}$$

где r – расстояние от точки кадра до оси объектива; k_i , $i = \overline{1, 3}$, – коэффициенты ряда Тейлора, связанные с радиальной дисторсией; x, y – координаты пиксела до проведения коррекции дисторсии; $x_{\text{corr}}^r, y_{\text{corr}}^r$ – координаты пиксела после проведения коррекции радиальной дисторсии.

Для тангенциальной дисторсии

$$\begin{aligned}x_{\text{corr}}^t &= x + \left[2p_1 xy + p_2 (r^2 + 2x^2) \right], \\y_{\text{corr}}^t &= y + \left[p_1 (r^2 + 2y^2) + 2p_2 xy \right],\end{aligned}\tag{2}$$

где p_i , $i = \overline{1, 2}$, – коэффициенты ряда Тейлора, связанные с тангенциальной дисторсией; $x_{\text{corr}}^t, y_{\text{corr}}^t$ – координаты пиксела после проведения коррекции тангенциальной дисторсии.

Коэффициенты k_1, k_2, k_3, p_1, p_2 в формулах (1) и (2) и являются искомыми коэффициентами дисторсии. При этом для каждого из каналов мультиспектральной камеры указанные коэффициенты определяются независимо.

Для решения поставленной задачи в исследовании применялся метод калибровки по шахматной доске с расположенными в белых квадратах графическими кодами (ChArUco [3]). За счет графических кодов данный метод позволяет использовать при калибровке только часть общей поверхности: алгоритм всегда распознает, какой именно участок был зарегистрирован. Это преимущество крайне важно в условиях, когда при регистрации данных оператору видно изображение лишь в одном из каналов, и в некоторых каналах в таком случае может быть зарегистрирована только часть калибровочной доски (в различных камерах объективы каналов могут быть по-разному разнесены друг относительно друга). В эксперименте использовалась доска формата A1 размерности 12×8 квадратов.

Связывание каналов мультиспектральных изображений. Зачастую каналы мультиспектрального изображения при наложении не совпадают идеально, в результате чего в совмещенном мультиспектральном изображении наблюдается сдвиг, который приводит к визуальной размытости изображения. Это обусловлено тем, что поля зрения каждого из каналов камеры немного развернуты друг относительно друга.

В связи с этим вторым шагом метода является связывание каналов мультиспектрального изображения с целью минимизировать величину сдвига между ними. Под связыванием в данном случае понимается

²<https://www.dji.com/p4-multispectral>.

привязка всех спектральных каналов к RGB-изображению. Такой вариант выбран в силу того, что преобразованное в оттенки серого RGB-изображение включает в себя широкую спектральную область, пересекающуюся с большинством нуждающихся в привязке спектральных каналов.

Процесс связывания каналов, в свою очередь, также можно разделить на этапы.

Этап 1. Чтение RGB-изображения.

Этап 2. Преобразование RGB-изображения в градации серого.

Этап 3. Поиск и фильтрация особых областей в этом изображении с помощью детектора областей, а также вычисление дескрипторов особых областей с помощью вычислителя дескрипторов.

В качестве методов поиска особых областей в работе использовались алгоритмы SIFT, BRIEF, SURF, BRISK, ORB. Для вычисления дескрипторов областей, как правило, применялись вычислители, входящие в состав детекторов. В случае детектора ORB также использовалось его сочетание с вычислителем дескрипторов FREAK.

Этап 4. Чтение изображения спектрального канала.

Этап 5. Поиск и фильтрация особых областей в изображении спектрального канала с помощью ранее использованного детектора областей, а также вычисление дескрипторов особых областей с помощью вычислителя дескрипторов.

Этап 6. Поиск совпадений среди особых областей двух изображений (использовалось сопоставление прямым перебором, а также метод Хэмлинга).

Этап 7. Фильтрация совпадений по особым признакам.

Алгоритмы поиска совпадений среди особых областей двух изображений настроены в библиотеке OpenCV таким образом, что N особых точек первого изображения связываются с N особыми точками второго изображения, после чего часть наименее близких связей отбрасываются. Однако в ситуации с анализом изображений лесных массивов присутствует существенный процент ошибочных соответствий, которые обладают схожими дескрипторами. В этом случае необходим дополнительный этап фильтрации совпадений особых областей. В качестве способа фильтрации предлагается ввести критерий отбора по особым признакам. Каждая особая область имеет координаты собственного центра в изображении. Если совместить начала координат двух изображений, можно считать, что совпадающие особые области в двух изображениях находятся в одной системе координат. В этом случае можно выделить две метрики, характеризующие смещение центра особой области от кадра к кадру. Первая метрика – длина отрезка, соединяющего центры совпадающих областей:

$$R = \sqrt{(x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2}, \quad (3)$$

где x_2, y_2 – координаты центра особой области во втором изображении; x_1, y_1 – координаты центра особой области в первом изображении.

Вторая метрика, которую предлагается ввести, – это угол наклона отрезка, соединяющего центры особых областей:

$$\alpha = \arctg\left(\frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1}\right). \quad (4)$$

По всему набору совпадений особых областей двух изображений определяются моды R_M и α_M метрик, описанных в формулах (3) и (4) соответственно. В таком случае критерием для отбора i -го соответствия может считаться попадание значений обеих метрик этого соответствия в некие доверительные интервалы, выбираемые экспериментально:

$$\begin{cases} |R_M - R_i| < \varepsilon_R, \\ |\alpha_M - \alpha_i| < \varepsilon_\alpha, \end{cases}$$

где ε_R – максимально допустимое отклонение длины отрезка, соединяющего совпадения, от моды распределения по всему списку совпадений; ε_α – максимально допустимое отклонение угла наклона отрезка, соединяющего совпадения, от моды распределения по всему списку совпадений; R_i, α_i – значения метрик i -го соответствия.

Этап 8. Определение смещения между изображениями по отфильтрованному списку совпадений и гомографическое преобразование изображения спектрального канала.

Далее осуществляется переход к следующему спектральному каналу (при его наличии) и повторяются этапы 4–8.

Объединение изображений в панорамный снимок. Следующим шагом в обработке является сшивка последовательно полученных в ходе полета БПЛА снимков в панорамное изображение. Данная часть

метода во многом повторяет связывание каналов мультиспектрального изображения. Здесь также используются поиск и фильтрация особых областей с вычислением дескрипторов, но сопоставляются особые области двух преобразованных в оттенки серого RGB-изображений. В сопоставлении каналов нет необходимости, так как все каналы привязаны к RGB-изображениям на предыдущем этапе.

Особенностью сшивки изображений по сравнению со связыванием каналов при проведении исследования являлось отсутствие необходимости применения гомографического преобразования для объединения изображений. Это обусловлено наличием в БПЛА DJI Phantom 4 Multispectral гиросtabilизации.

Также важно отметить, что в данной работе при добавлении нового изображения к панораме часть изображения (25 % в случае с выбранным перекрытием), наиболее близкая к уже созданной на предыдущих этапах панораме, удалялась. Таким образом отбрасывались краевые точки изображения, что особенно важно при регистрации участков леса с малых высот.

Результаты и их обсуждение

Для калибровки мультиспектральной камеры БПЛА DJI Phantom 4 Multispectral по параметрам дисторсии были зарегистрированы 78 изображений мира под различными углами съемки. С математической точки зрения достаточно 10 изображений. Однако на практике рекомендуется регистрировать не менее 20 изображений [3]. В настоящем эксперименте такое большое количество изображений понадобилось вследствие того, что каждый спектральный канал анализировался независимо. Зачастую, если в одном канале качество изображения было хорошим, в другом канале изображение могло оказаться смазанным. Результаты процедуры калибровки для каналов камеры БПЛА DJI Phantom 4 Multispectral представлены в таблице.

Результаты процедуры калибровки камеры DJI Phantom 4 Multispectral
DJI Phantom 4 Multispectral camera calibration results

Спектральный канал	RGB	450 нм	560 нм	650 нм	730 нм	840 нм
Ошибка репроекции, пк	0,48	0,44	0,44	0,44	0,43	0,43

Ошибка репроекции в таблице – это сумма квадратов расстояний между вычисленными (спроецированными) положениями образов точек пространства на плоскости снимка и фактическим их положением на снимке [3]. На практике было установлено, что при определении параметров дисторсии удовлетворительной является ошибка репроекции около 0,5 пк и менее (при величинах ошибки репроекции порядка 0,8–1,0 пк уже наблюдаются существенные искажения изображений). Важно отметить, что дальнейшие шаги по сшивке изображений следует совершать только после коррекции дисторсии. Искажения на изображениях проявляются вследствие дисторсии даже при использовании высококачественных камер.

Одной из наиболее важных частей исследования был выбор метода поиска особых областей в изображениях, метода вычисления дескриптора и метода сравнения дескрипторов. Первоначальная оценка качества работы различных методов проводилась путем сравнения мод особых метрик, которые получались в результате сопоставления изображений. Как правило, моды отличаются несущественно (не более чем на 1 %), и может сложиться впечатление, что результат сшивки не сильно зависит от выбора обозначенных выше методов. Однако в некоторых случаях отличия мод оказывались все же достаточно существенными. На основе предварительных оценок было принято решение для выбора методов провести анализ гистограмм распределения особых метрик, построенных на основе совмещения изображений с использованием различных методов. Анализ выполнялся для десяти пар изображений. На рис. 1 представлены гистограммы распределения длин отрезков, соединяющих центры совпадающих областей, построенные с помощью методов поиска особых областей BRISK, SURF и ORB для одной пары изображений. Для вычисления дескрипторов областей применялись вычислители, входящие в состав детекторов. Совместно с детектором ORB также использовался вычислитель дескрипторов FREAK. На рис. 2 представлены гистограммы распределения углов наклона отрезков, соединяющих центры особых областей, полученные с помощью аналогичных методов. На всех гистограммах было проанализировано по 3000 особых областей.

Для построения гистограмм распределений (см. рис. 1 и 2) из всего исследованного ряда была выбрана пара изображений, сшивка которых, по визуальным оценкам, производится наихудшим образом. В данном случае на гистограммах можно увидеть, что некоторые методы (ORB) не справляются с задачей выделения корректной моды смещения, а результат работы других методов (BRISK, SURF) вызывает сомнения, поскольку мода в распределении выделяется несущественно. В этой ситуации наилучшим образом себя проявляет комбинация детектора ORB и вычислителя дескрипторов FREAK.

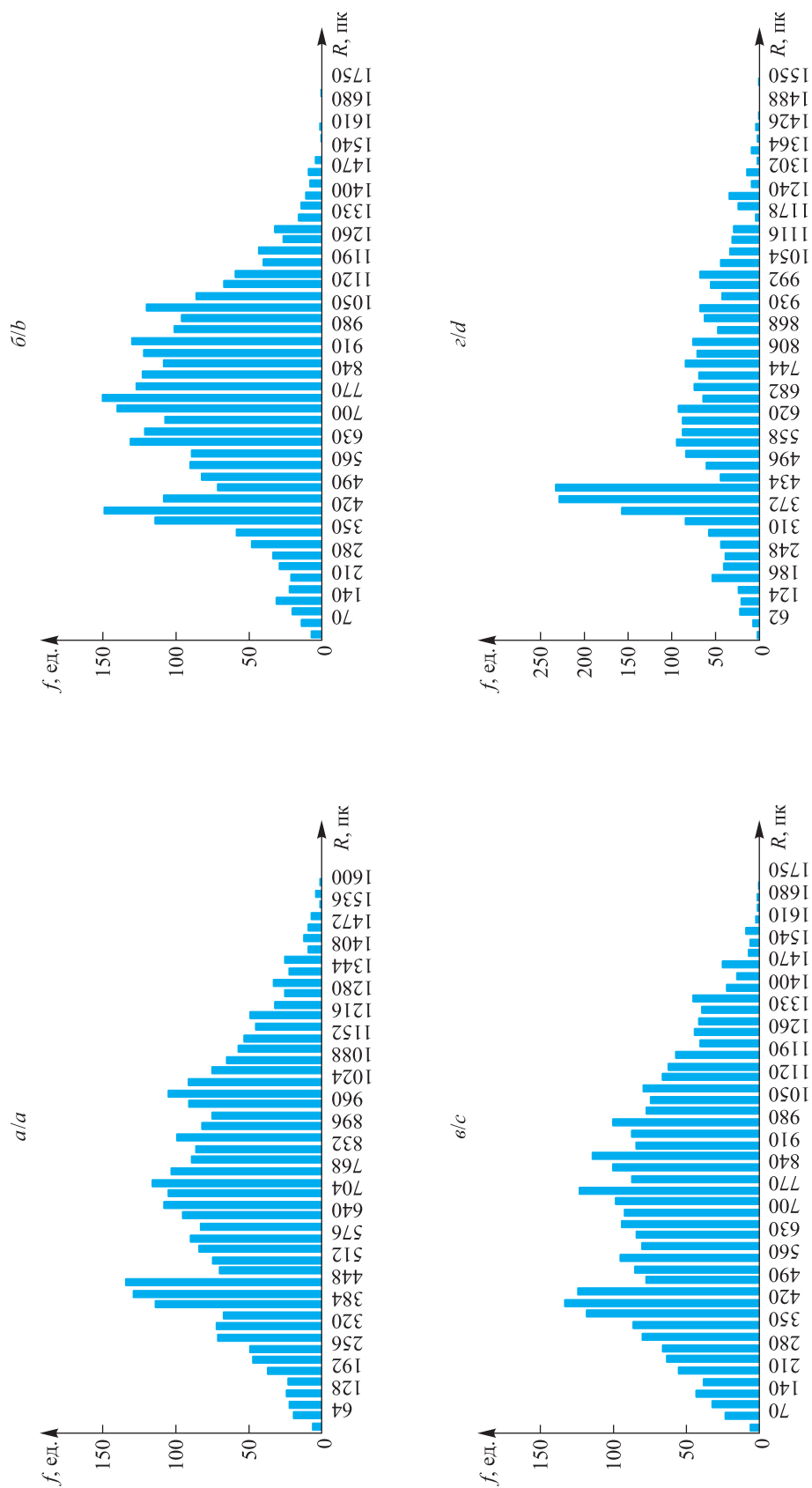


Рис. 1. Гистограммы распределения длин отрезков, соединяющих центры совпадающих областей, построенные с помощью различных детекторов и вычислителей дескрипторов:
 a – BRISK; b – ORB; c – SURF; d – комбинация методов ORB и FREAK

Fig. 1. Histograms of the distribution of the lengths of the segments that connect matches built using various detectors and descriptor calculators:
 a – BRISK; b – ORB; c – SURF; d – ORB and FREAK combination

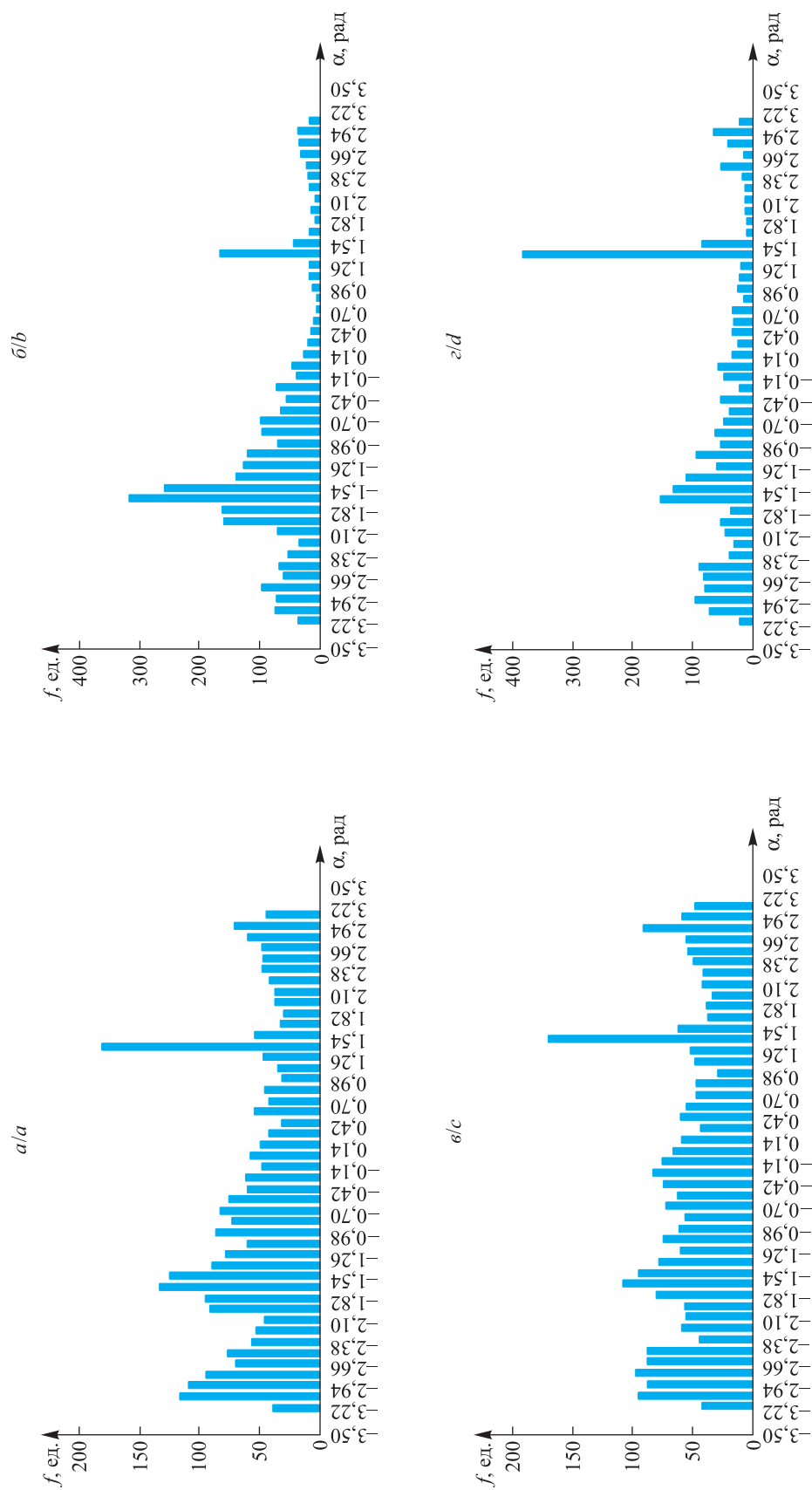


Рис. 2. Гистограммы распределения углов наклона отрезков, соединяющих центры особых областей, построенные с помощью различных детекторов и вычислителей дескрипторов:
 a – BRISK; b – ORB; c – SURF; d – комбинация методов ORB и FREAK

Fig. 2. Histograms of the distribution of the slope angles of the segments that connect matches built using various detectors and descriptor calculators:
 a – BRISK; b – ORB; c – SURF; d – ORB and FREAK combination

Преимущество комбинации методов ORB и FREAK сохраняется при анализе всего ряда данных. Качество выделения особых областей определялось как выраженность моды (процент совпадений особых точек в пиковом интервале от общего числа совпадений по паре изображений). При использовании комбинации методов ORB и FREAK в проанализированных данных этот параметр был на 26; 23 и 21 % выше, чем при использовании методов BRISK, SURF и ORB соответственно.

Также стоит отметить, что на результат поиска особых областей влияет и метод сравнения дескрипторов. В ходе анализа выявлено, что метод Хэмлинга в среднем на 3 % повышает пик в распределении особых признаков по сравнению с методом прямого перебора. Таким образом, в дальнейшем процессе обработки использовалась комбинация методов ORB и FREAK, а также метод сравнения дескрипторов Хэмлинга.

Результат совмещения каналов мультиспектрального изображения представлен на рис. 3 в виде сопоставления изображения исходного состояния одного из каналов и мультиспектральных изображений до и после совмещения (наложение всех каналов с прозрачностью 50 %).

Как видно из рис. 3, четкость изображения после процедуры совмещения каналов близка к четкости в каналах исходного изображения и существенно выше четкости исходного мультиспектрального изображения (эксперименты по определению численных значений изменения четкости изображений на текущий момент не проводились). Таким образом, описанный метод позволяет избегать существенных потерь четкости при формировании мультиспектрального изображения. В то же время стоит отметить, что некоторые потери четкости все же присутствуют. Основной вклад в такие потери вносит канал с центральной длиной волны 840 нм. Как описано выше, суть алгоритма состоит в привязке особых точек изображений каналов к особым точкам RGB-изображения, преобразованного в оттенки серого. Однако фактически в спектральном отношении RGB-изображение и канал с центральной длиной волны 840 нм не имеют области пересечения, поэтому слабо коррелируют между собой. Например, в ИК-области коэффициенты спектральной яркости растительности существенно выше, чем в видимой области, из-за чего изображения в каналах 840 и 450 нм существенно отличаются.

При переходе к этапу объединения изображений в мультиспектральное панорамное изображение описанный метод показывает хорошие результаты, позволяя в автоматическом режиме получать сшитые RGB-изображения высокого качества (рис. 4, а).

Также в качестве примера визуализации данных на рис. 4, б, представлена тепловая карта, полученная на основе расчета нормализованного относительного индекса растительности [8]:

$$NDVI = \frac{R_{NIR} - R_{red}}{R_{NIR} + R_{red}},$$

где R_{NIR} – яркость пикселей в канале 840 нм; R_{red} – яркость пикселей в канале 650 нм.

Диапазон яркостей был преобразован таким образом, чтобы тепловая карта показывала максимальные различия значений индекса в областях изображения, где его величина варьируется от 0 до 0,5.

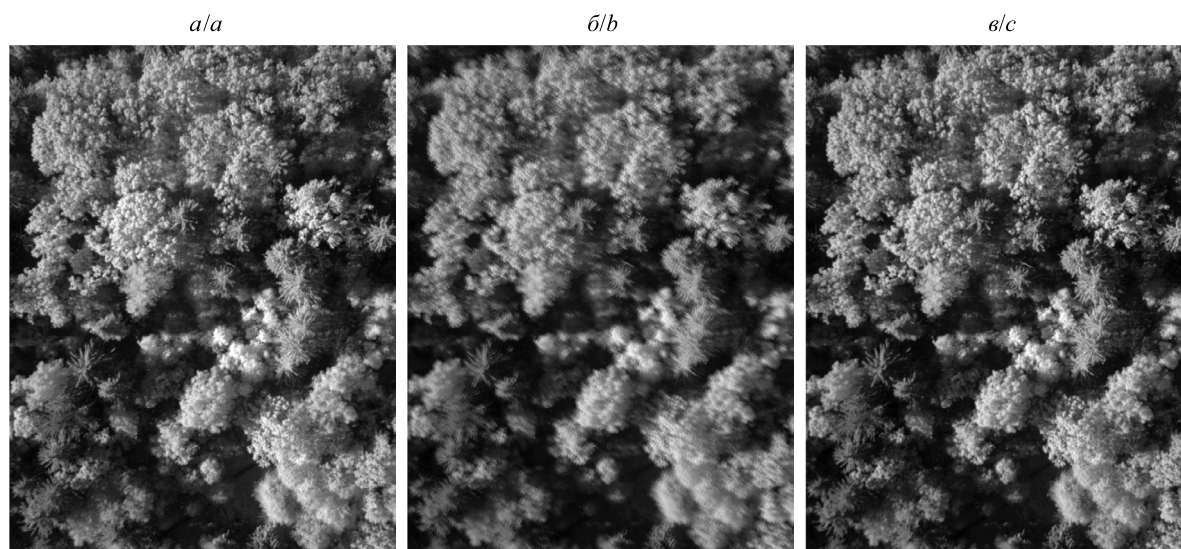


Рис. 3. Результат совмещения каналов мультиспектрального изображения:
а – исходное изображение канала 730 нм; б – наложение всех каналов с прозрачностью 50 % в исходном изображении; в – наложение всех каналов с прозрачностью 50 % в измененном изображении

Fig. 3. The result of the multispectral image bands merging:
а – the original image of the 730 nm band; б – the overlay of all of the bands with a transparency of 50 % in the original image; в – the overlay of all of the bands with a transparency of 50 % in the modified image

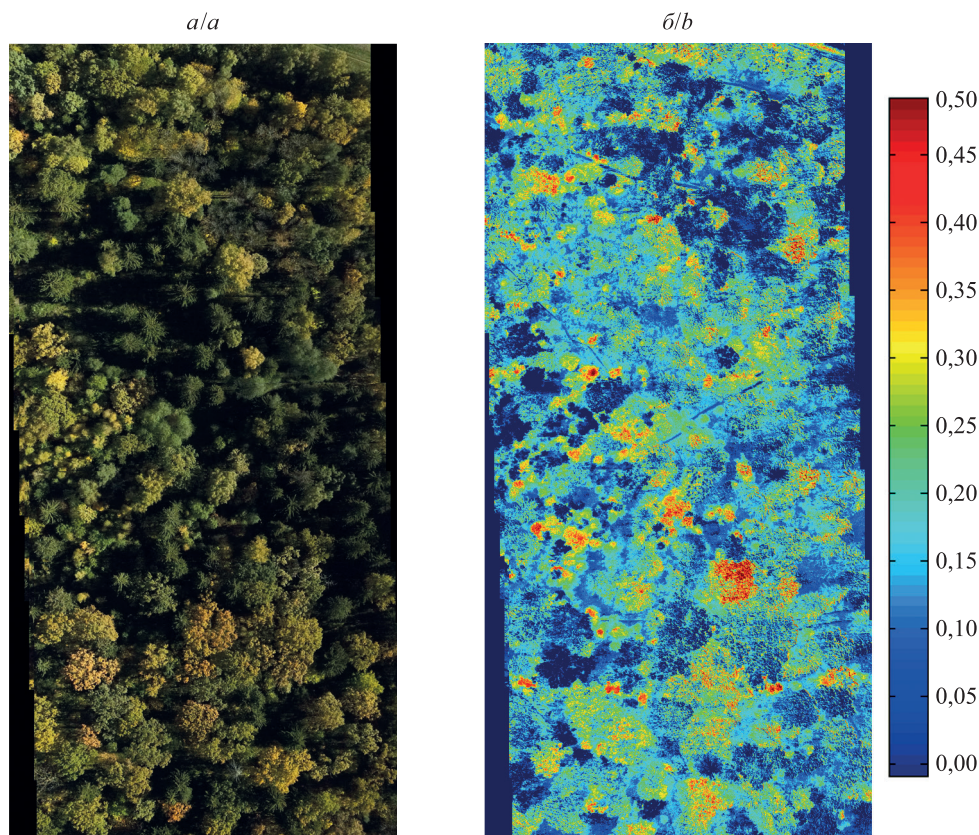


Рис. 4. Результат автоматической генерации панорамного изображения:
 a – панорамное RGB-изображение; b – тепловая карта на основе расчета
нормализованного относительного индекса растительности

Fig. 4. The result of panoramic image automatic generation:
 a – panoramic RGB image; b – heat map based on the normalised
difference vegetation index calculation

Несмотря на визуально достаточно высокое качество результата обработки, в данной части при решении задачи сшивки изображений леса проявляются особенности, связанные с влиянием на результат ветровой обстановки в процессе измерений. Так, вследствие наличия ветра в примерно 5 % случаев в экспериментальных данных проявлялась ситуация, когда в близлежащих кадрах относительное смещение крон деревьев и подстилающей поверхности было различным. Поэтому одним из ограничений на применение данного алгоритма для регистрации участков лесных массивов с малых высот является условие практически полного отсутствия ветра при проведении измерений.

Для оценки качества работы метода и влияния учета эффекта дисторсии на результат сшивки на ряде пар изображений было выделено в общей сложности более 10 000 соответствий особых точек, определенных с помощью детектора ORB и описанных с использованием дескриптора FREAK. После этого было рассчитано среднеквадратичное отклонение относительного смещения особых точек в зонах перекрытия изображений по результатам сшивки. Среднеквадратичное отклонение смещения между особыми точками при совмещении данных без учета дисторсии съемочной аппаратуры составило 5,20 пк, а с учетом дисторсии – 4,55 пк. Таким образом, при учете дисторсии съемочной аппаратуры среднеквадратичное отклонение смещения уменьшается на 12,5 %.

Для полноценного анализа (в том числе мультитременного) мультиспектральных изображений важно, чтобы входные данные для анализа были представлены в физических величинах (например, коэффициенты спектральной яркости). В частности, это возможно при использовании специализированных методик, основанных на наличии спутниковых мультиспектральных данных, где представлены снимки исследуемой территории, зарегистрированные синхронно с проведением эксперимента [9]. Также существует теоретическая возможность коррекции данных за счет применения дополнительных приборов (спектрометров либо мультиспектральных камер), осуществляющих контроль оптических параметров атмосферы во время проведения эксперимента по съемке подстилающей поверхности, что и является направлением для дальнейших исследований.

Заключение

Таким образом, методы, основанные на использовании детекторов и дескрипторов особых областей, хорошо справляются с задачей связывания каналов в мультиспектральных изображениях, а также с задачей сшивки изображений в панораму. Среди исследованных методов при анализе изображений лесного массива наилучшим образом себя проявляет комбинация детектора ORB, дескриптора FREAK и метода сопоставлений Хэмлинга.

При условии учета параметров дисторсии камеры среднеквадратичное отклонение смещения между точками соседних изображений при формировании панорамного изображения уменьшается в среднем на 12,5 %. Предложенный способ фильтрации по особым метрикам позволяет автоматизировать сшивку мультиспектральных изображений лесного массива.

Описанный трехэтапный метод автоматического получения панорамных мультиспектральных изображений при решении задачи сшивки ряда мультиспектральных изображений, полученных с использованием БПЛА, позволяет осуществлять сшивку изображений со средней точностью до 5 пк.

Библиографические ссылки

1. Lu H, Fan T, Ghimire P, Deng L. Experimental evaluation and consistency comparison of UAV multispectral minisensors. *Remote Sensing*. 2020;12(16):2542. DOI: 10.3390/rs12162542.
2. Лосев СВ. Устойчивость метода фазовой корреляции к возмущающим воздействиям при создании панорамных цифровых изображений. *Известия высших учебных заведений. Приборостроение*. 2015;58(11):908–914. DOI: 10.17586/0021-3454-2015-58-11-908-914.
3. Кэлер А, Брэдки Г. *Изучаем OpenCV 3*. Слинкин АА, переводчик; Мовчан Д, редактор. Москва: ДМК Пресс; 2017. 826 с.
4. Джгаркава ГМ, Лавров ДН. Использование метода SURF для обнаружения устойчивых признаков изображения при создании сферических панорамных снимков. *Математические структуры и моделирование*. 2011;22:95–100.
5. Макаров АС, Болсуновская МВ. Сравнительный анализ методов обнаружения особых точек на изображениях при различных уровнях освещения. *Научно-технические ведомости СПбГПУ. Информатика. Телекоммуникации. Управление*. 2018;11(2):7–18. DOI: 10.18721/JCSTCS.11201.
6. Пахирка АИ, Зотин АГ, Буряченко ВВ. Создание панорамных аэрофотоснимков с использованием квадрокоптера. *Программные продукты и системы*. 2018;31(2):362–367. DOI: 10.15827/0236-235X.122.362-367.
7. Тассов КЛ, Федотов АЛ. Формирование панорамных изображений от камер видеорегистрации автомобильного потока. *Научное издание МГТУ имени Н. Э. Баумана. Наука и образование* [Интернет]. 2012 [процитировано 20 марта 2022 г.];7: 223–230. Доступно по: <https://cyberleninka.ru/article/n/formirovanie-panoramnyh-izobrazheniy-ot-kamer-videoregistratsii-avtomobilnogo-potoka/viewer>.
8. Tucker CJ. Red and photographic infrared linear combinations for monitoring vegetation. *Remote Sensing of Environment*. 1979;8(2):127–150. DOI: 10.1016/0034-4257(79)90013-0.
9. Gowravaram S, Chao H, Molthan A, Zhao T, Tian P, Flanagan H, et al. Spectral reflectance estimation of UAS multispectral imagery using satellite cross-calibration method. *GSICS Quarterly*. 2022;15(4):3–5.

References

1. Lu H, Fan T, Ghimire P, Deng L. Experimental evaluation and consistency comparison of UAV multispectral minisensors. *Remote Sensing*. 2020;12(16):2542. DOI: 10.3390/rs12162542.
2. Losev SV. Resistance of phase correlation method to disturbances at creating of panoramic digital images. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Priborostroenie*. 2015;58(11):908–914. Russian. DOI: 10.17586/0021-3454-2015-58-11-908-914.
3. Kaehler A, Bradski G. *Learning OpenCV 3*. Loukides M, editor. Sebastopol: O'Reilly Media; 2016. 1022 p.
Russian edition: Kaehler A, Bradski G. *Izuchaem OpenCV 3*. Slinkin AA, translator; Movchan D, editor. Moscow: DMK Press; 2017. 826 p.
4. Dzhgarkava GM, Lavrov DN. [Using the SURF method to identify stable image features when detecting spherical panoramic observations]. *Matematicheskie struktury i modelirovanie*. 2011;22:95–100. Russian.
5. Makarov AS, Bolsunovskaya MV. Comparative analysis of methods for detecting special points in images at different levels of illumination. *St. Petersburg State Polytechnical University Journal. Computer Science. Telecommunications and Control Systems*. 2018;11(2):7–18. Russian. DOI: 10.18721/JCSTCS.11201.
6. Pahirka AI, Zotin AG, Buryachenko VV. Creation panoramic aerial images from quadcopter. *Software & Systems*. 2018;31(2):362–367. Russian. DOI: 10.15827/0236-235X.122.362-367.
7. Tassov KL, Fedotov AL. Formation of panoramic images from cameras of video recording of a car stream. *Scientific Periodical of the Bauman MSTU. Science and Education* [Internet]. 2012 [cited 2022 March 20];7:223–230. Available from: <https://cyberleninka.ru/article/n/formirovanie-panoramnyh-izobrazheniy-ot-kamer-videoregistratsii-avtomobilnogo-potoka/viewer>. Russian.
8. Tucker CJ. Red and photographic infrared linear combinations for monitoring vegetation. *Remote Sensing of Environment*. 1979;8(2):127–150. DOI: 10.1016/0034-4257(79)90013-0.
9. Gowravaram S, Chao H, Molthan A, Zhao T, Tian P, Flanagan H, et al. Spectral reflectance estimation of UAS multispectral imagery using satellite cross-calibration method. *GSICS Quarterly*. 2022;15(4):3–5.

НАНОМАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ

NANOMATERIALS AND NANOTECHNOLOGIES

УДК 621.315.592

СЕГРЕГАЦИОННО-ИНДУЦИРОВАННОЕ ФОРМИРОВАНИЕ НАНОКРИСТАЛЛОВ Ge В ОКСИДЕ КРЕМНИЯ

**О. Ю. НАЛИВАЙКО¹⁾, А. С. ТУРЦЕВИЧ²⁾,
В. И. ПЛЕБАНОВИЧ³⁾, П. И. ГАЙДУК⁴⁾**

¹⁾«Интеграл» – управляющая компания холдинга «Интеграл»,
ул. Казинца, 121а, 220108, г. Минск, Беларусь

²⁾Министерство промышленности Республики Беларусь,
пр. Партизанский, 2, корп. 4, 220033, г. Минск, Беларусь

³⁾«Планар» – управляющая компания холдинга «Планар»,
пр. Партизанский, 2, корп. 2, 220033, г. Минск, Беларусь

⁴⁾Белорусский государственный университет,
пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

Проведено исследование начальных стадий роста слоев сплавов $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ и уточнен механизм формирования нанокристаллов Ge, инкорпорированных в оксид кремния. Обнаружено, что на начальных стадиях выращивания слоев сплавов $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ происходит увеличение плотности островков-зародышей $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ в 2,5–3,4 раза по

Образец цитирования:

Наливайко ОЮ, Турцевич АС, Плебанович ВИ, Гайдук ПИ. Сегрегационно-индуцированное формирование нанокристаллов Ge в оксиде кремния. *Журнал Белорусского государственного университета. Физика*. 2022;2:70–78.
<https://doi.org/10.33581/2520-2243-2022-2-70-78>

For citation:

Nalivaiko OYu, Turtsevich AS, Plebanovich VI, Gaiduk PI. Segregation-induced formation of Ge nanocrystals in silicon oxide. *Journal of the Belarusian State University. Physics*. 2022;2: 70–78. Russian.
<https://doi.org/10.33581/2520-2243-2022-2-70-78>

Авторы:

Олег Юрьевич Наливайко – заместитель главного технолога.

Аркадий Степанович Турцевич – доктор технических наук, доцент; начальник управления электроники и приборостроения, электротехнической и оптико-механической промышленности.

Владимир Иванович Плебанович – кандидат технических наук, доцент; заместитель генерального директора по маркетингу.

Петр Иванович Гайдук – доктор физико-математических наук; профессор кафедры физической электроники и нанотехнологий факультета радиоп физики и компьютерных технологий.

Authors:

Oleg Yu. Nalivaiko, deputy chief technologist.
onalivaiko@integral.by

Arcady S. Turtsevich, doctor of science (engineering), docent; head of the department of electronics and instrument engineering, electrical and optical-mechanical industry.
minprom14@minprom.gov.by

Vladimir I. Plebanovich, PhD (engineering), docent; deputy general director for marketing.
vpleba@tut.by

Peter I. Gaiduk, doctor of science (physics and mathematics); professor at the department of physical electronics and nanotechnologies, faculty of radiophysics and computer technologies.
gaiduk@bsu.by

сравнению с плотностью островков поликристаллического кремния (от $1,07 \cdot 10^{11}$ до $1,90 \cdot 10^{11}$ см⁻² и от $3,1 \cdot 10^{10}$ до $4,3 \cdot 10^{10}$ см⁻² соответственно). Установлено уменьшение толщины слоя, соответствующего окончанию индукционного периода и образованию сплошного слоя Si_{1-x}Ge_x, до 8–10 нм (для поликристаллического кремния толщина аналогичного слоя составляет примерно 22 нм). Показано, что нанокристаллы Ge формируются за счет сегрегационного оттеснения атомов Ge фронтом окисления при термическом окислении слоя сплава Si_{1-x}Ge_x, полученного химическим осаждением из газовой фазы, причем окисление кремния происходит как по фронту окисления, так и по границам зерен. Получены МОП-структуры с нанокристаллами Ge, обладающие гистерезисом вольт-фарадных характеристик 1,7–1,8 В и плотностью токов утечки от $1,5 \cdot 10^{-16}$ до $2,2 \cdot 10^{-16}$ А/мкм².

Ключевые слова: химическое осаждение из газовой фазы; нанокристаллы Ge; термическое окисление бинарных сплавов.

SEGREGATION-INDUCED FORMATION OF Ge NANOCRYSTALS IN SILICON OXIDE

O. Yu. NALIVAICO^a, A. S. TURTSEVICH^b,
V. I. PLEBANOVICH^c, P. I. GAIDUK^d

^a«Integral» – Holding Management Company, 121a Kazinka Street, Minsk 220108, Belarus

^bMinistry of Industry of the Republic of Belarus, 2 Partyzanski Avenue, 4 building, Minsk 220033, Belarus

^c«Planar» – Holding Management Company, 2 Partyzanski Avenue, 2 building, Minsk 220033, Belarus

^dBelarusian State University, 4 Niezaliežnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus

Corresponding author: O. Yu. Nalivaiko (onalivaiko@integral.by)

The investigation of initial stage of Si_{1-x}Ge_x alloy deposition and clarification of Ge nanocrystal formation mechanism has been carried out. It was found that at the initial stages of growing layers of Si_{1-x}Ge_x alloys, the density of island-nuclei Si_{1-x}Ge_x increases by a factor of 2.5–3.4 compared to the density of polycrystalline silicon islands (from $1.07 \cdot 10^{11}$ to $1.90 \cdot 10^{11}$ cm⁻² and from $3.1 \cdot 10^{10}$ to $4.3 \cdot 10^{10}$ cm⁻² respectively). A decrease in the thickness of the layer corresponding to the end of the induction period and the formation of a continuous Si_{1-x}Ge_x layer to 8–10 nm (for polycrystalline silicon, the thickness of a similar layer is approximately 22 nm) has been established. It is shown that the Ge nanocrystal formation is occurred by segregationist pushback of Ge atoms by the SiO₂/Si_{1-x}Ge_x oxidation front and oxidation through grain boundaries during oxidation of Si_{1-x}Ge_x thin layers, produced by chemical vapor deposition. The MOS structure with array of Ge nanocrystal, which has the hysteresis capacitance characteristics of 1.7–1.8 V and leakage current density from $1.5 \cdot 10^{-16}$ to $2.2 \cdot 10^{-16}$ A/μm² was obtained.

Keywords: chemical vapor deposition; Ge nanocrystals; thermal oxidation of binary alloys.

Введение

Энергонезависимая память – это вид памяти, которая сохраняет информацию при отсутствии электрического питания. Самыми распространенными типами энергонезависимой памяти являются электрически стираемое перепрограммируемое постоянное запоминающее устройство (ЭСППЗУ) и флеш-память [1–4]. Все наиболее динамично развивающиеся устройства, такие как мобильные телефоны, цифровые камеры, планшеты, MP3-плееры, используют для хранения информации флеш-память, которая объединяет преимущества различных типов энергонезависимой памяти, в частности высокую плотность, обновляемость, электрическую стираемость, относительную быстроту и надежность [3].

Хранение информации в энергонезависимой памяти основано на изменении порогового напряжения полевого транзистора соответствующими импульсами напряжения. Реальным механизмом является инжекция заряда путем туннелирования и его хранение на плавающем затворе или в ловушках, расположенных в нитридном слое вблизи границы раздела Si/Si₃N₄, в приборах металл – нитрид – оксид – полупроводник (MNOS) или кремний – оксид – нитрид – оксид – кремний (SONOS) [3].

Основная проблема приборов с плавающим затвором заключается в том, что весь хранимый заряд может быть потерян через дефекты или слабые места в туннельном оксиде кремния с уменьшенной толщиной. Другой проблемой плавающего затвора является эффект включения стока (недостаточное насыщение тока стока) из-за сильной емкостной связи между стоком и плавающим затвором и между истоком и плавающим затвором.

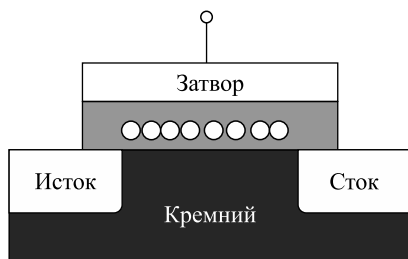


Рис. 1. Транзистор с нанокристаллами.
Источник: [3]

Fig. 1. Transistor with nanocrystals.
Source: [3]

Одно из возможных решений указанных проблем – замена плавающих затворов разделенными полупроводниковыми нанокристаллами, которые электрически изолированы (рис. 1) [2–5]. В этом случае потеря информации через локальные дефекты может быть исключена, а эффект включения стока сильно уменьшается.

Основными методами получения структур с внедренными полупроводниковыми нанокристаллами являются:

1) синтез ионным легированием, при котором кремний или германий имплантируются в оксид кремния с последующим отжигом или окислением при высокой температуре [6];

2) термообработка многослойных структур, полученных методом молекулярно-лучевой эпитаксии [7–9];

3) осаждение слоев SiO_2 , содержащих сверхстехиометрические концентрации примеси (Si или Ge), с последующим отжигом или окислением [10].

В работах [11–13] предлагается метод формирования нанокристаллов Ge сегрегационным отеснением Ge при термообработке в окисляющей среде тонких слоев сплавов $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, полученных методом химического осаждения из газовой фазы (ХОГФ). Однако особенности формирования МОП-структуры с нанокристаллами Ge изучены недостаточно полно.

Целью настоящей работы является исследование закономерностей начальных стадий осаждения слоев сплавов $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ и уточнение механизма формирования нанокристаллов Ge, внедренных в оксид кремния, с использованием тонких слоев сплавов $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, полученных методом ХОГФ.

Методика проведения исследований

Исследование начальных стадий роста слоев сплавов $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ проводилось на подложках монокристаллического кремния диаметром 100 мм с ориентацией (100) и удельным сопротивлением 12 Ом · см, легированных бором. Осаждение слоев осуществлялось в промышленном горизонтальном реакторе пониженного давления (РПД) с горячими стенками «Лада-34» при температуре 470–570 °С. Соотношение потоков моногермана и моносилана составляло 0,015, давление – 40 Па. Исследование поверхности осаждаемых слоев проводилось с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) на установке Hitachi S-4800 (Hitachi, Япония).

Для формирования МОП-структур с нанокристаллами Ge использовались пластины кремния марки КЭФ-4,5 (100) диаметром 100 мм, на которых выращивался туннельный оксид кремния толщиной 5 нм в сухом кислороде при температуре 850 °С. Осаждение тонких слоев сплава $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ выполнялось при температуре 560 °С [14]. Толщина слоев сплава $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ составляла ~20 нм. Для исключения влияния туннельного оксида кремния на рост слоев $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ осаждение проводилось на слой нелегированного аморфного кремния толщиной ~5 нм, осажденный в едином вакуумном цикле при одной и той же температуре. Слои сплава $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, используемые для формирования затворов, осаждались при температуре 500 °С и соотношении потоков моногермана и моносилана, равном 0,015, толщина слоев составляла 370 нм. Пленки Si_3N_4 толщиной 3 и 6 нм осаждались в горизонтальном РПД с горячими стенками «Лада-34» при температуре 690–700 °С с использованием дихлорсилана и аммиака [15].

Окисление слоев $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ проводилось при температуре 850 и 900 °С в сухом кислороде в течение 60 и 40 мин соответственно с последующим отжигом в атмосфере сухого азота при той же температуре. Слои сплава $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, используемые для формирования затворов, легировались фосфором (доза – $2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$) при энергии 30 и 60 кэВ (в две стадии) с последующим отжигом при температуре $(600 \pm 10)^\circ\text{C}$ в среде азота в течение 30 мин.

Структура образцов исследовалась методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с применением электронного микроскопа Philips CM-20 (Philips International B. V., Нидерланды) с ускоряющим напряжением 200 кВ. Содержание Ge в слоях сплавов $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ определялось методом резерфордовского обратного рассеяния ионов He^+ с энергией 1,0–1,5 МэВ в скользящей геометрии пучка на ускорительном комплексе AN-2500 (High Voltage Engineering Europa B. V., Нидерланды).

Измерение вольт-фарадных характеристик проводилось на конденсаторах с площадью обкладки $1,34 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2$ при частоте 1 МГц. Напряжение изменялось от –5 до +5 В с шагом 100 мВ и временем ожидания 100 мс. Величина гистерезиса определялась при емкости, составляющей 60 % максимального значения емкости структуры (это напряжение примерно соответствует напряжению плоских зон для обычного диэлектрика). Оценка токов утечки сформированных структур проводилась по результатам измерения вольт-амперных характеристик, при этом напряжение изменялось от 0 до –10 В с шагом 0,5 В и временем ожидания 5–9 с. Плотность токов утечки МОП-структуры определялась при напряжении 5 В.

Результаты и их обсуждение

На рис. 2 и 3 представлены зависимости плотности и размеров островков слоев $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, осажденных на подложку монокристаллического кремния без оксида кремния, от температуры осаждения.

При температуре 570 °С после осаждения в течение 180 с наблюдается рост островкового слоя (рис. 4) со средним размером островков $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 22 нм и плотностью $1,07 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$, что в 2,5–3,4 раза выше, чем при осаждении поликристаллического кремния (от $3,1 \cdot 10^{10}$ до $4,3 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ [16]). Островки имеют округлую форму. При увеличении длительности осаждения до 300 с средний размер островков возрастает до 33 нм, а плотность уменьшается до $7,22 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$. Дальнейшее увеличение длительности осаждения до 420 с приводит к возрастанию среднего размера островков до 40 нм и уменьшению их плотности до $5,64 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$. Затем происходят коалесценция островков и образование сплошного слоя $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$.

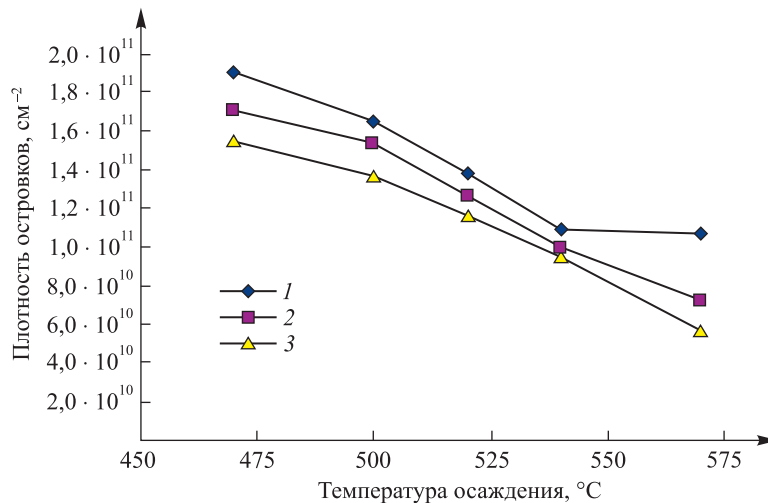


Рис. 2. Зависимость плотности островков $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ от температуры осаждения при различной длительности осаждения: 1 – 180 с; 2 – 300 с; 3 – 420 с

Fig. 2. Dependence of the density of $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ islands on the deposition temperature at different deposition times: 1 – 180 s; 2 – 300 s; 3 – 420 s

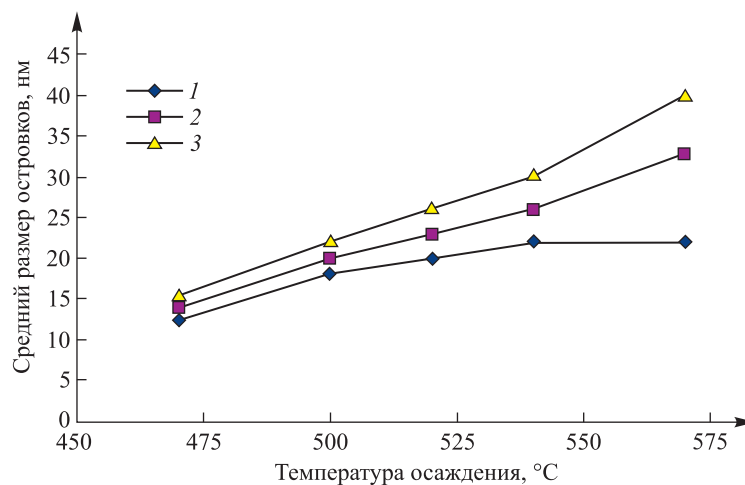


Рис. 3. Зависимость среднего размера островков $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ от температуры осаждения при различной длительности осаждения: 1 – 180 с; 2 – 300 с; 3 – 420 с

Fig. 3. Dependence of the average size of $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ islands on the deposition temperature at different deposition times: 1 – 180 s; 2 – 300 s; 3 – 420 s

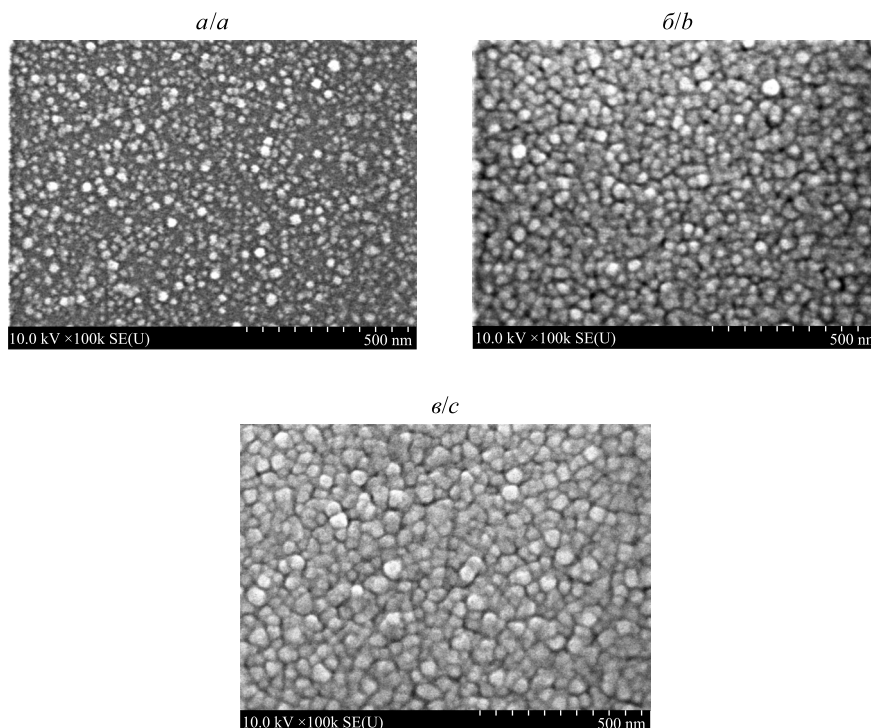


Рис. 4. РЭМ-изображения (увеличение $\times 100\,000$) микрорельефа поверхности зародышевого слоя $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, осажденного на монокремний при температуре 570 °C. Длительность осаждения: а – 180 с; б – 300 с; в – 420 с

Fig. 4. SEM image (magnification $\times 100\,000$) of the surface microrelief of the $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ seed layer deposited on monosilicon at a temperature of 570 °C. Deposition times: а – 180 s; б – 300 s; в – 420 s

При температуре 540 °C после осаждения в течение 180 с наблюдается рост островкового слоя со средним размером островков $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 22 нм и плотностью $1,15 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$. При увеличении длительности осаждения до 300 с средний размер островков возрастает до 26 нм, плотность островков уменьшается до $1,0 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$. При длительности осаждения 420 с средний размер островков увеличивается до 30 нм, а их плотность уменьшается до $9,0 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$. Толщина слоя, соответствующего окончанию индукционного периода и образованию сплошного слоя $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, при температуре 540 и 570 °C составляет примерно 8–10 нм, что значительно ниже, чем для пленок поликристаллического кремния (около 22 нм [16]).

При температуре 500 °C после осаждения в течение 180 с наблюдается рост островкового слоя со средним размером островков $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 17 нм и плотностью $1,65 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$. При увеличении длительности осаждения до 300 с средний размер островков возрастает до 20 нм, а плотность уменьшается до $1,53 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$. Дальнейшее увеличение длительности осаждения до 420 с приводит к возрастанию среднего размера островков до 22 нм и уменьшению их плотности до $1,38 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$, при этом слой $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ становится сплошным при толщине 12–15 нм, т. е. при большей толщине, чем при температуре осаждения 540 и 570 °C. Вероятно, это связано с уменьшением размера зародышей и снижением скорости роста островков как в вертикальном, так и горизонтальном направлении.

Таким образом, плотность островков $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ на кремнии монотонно возрастает с уменьшением температуры осаждения и достигает $1,9 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$ при температуре 470 °C. В то же время размер островков $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ с уменьшением температуры осаждения монотонно уменьшается. Установлены следующие закономерности начальных стадий роста слоев $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ на кремнии в горизонтальном РПД в диапазоне температур 470–570 °C:

- увеличение плотности островков-зародышей $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ в 2,5–3,4 раза при добавлении моногермана к моносилану (для поликристаллического кремния плотность островков составляет от $3,1 \cdot 10^{10}$ до $4,3 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$, для поликристаллического $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ – от $1,07 \cdot 10^{11}$ до $1,90 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$);
- снижение толщины слоя, соответствующего окончанию индукционного периода и образованию сплошного слоя $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, до 8–10 нм (для пленок поликристаллического кремния толщина аналогичного слоя составляет примерно 22 нм [16]).

Для формирования нанокристаллов Ge использовались слои сплава $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, полученные методом ХОГФ, толщиной 20–25 нм с содержанием Ge ~10 ат. %. Плотность нанокристаллов Ge, полученных окислением в сухом кислороде при температуре 850 °C, составляла от $0,9 \cdot 10^{11}$ до $2,0 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$.

В работе [13] показано, что окисление слоев $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ целесообразно проводить в атмосфере сухого кислорода, при этом скорость окисления $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ сравнима со скоростью окисления Si. На образцах, где $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ осаждался на туннельный оксид кремния с использованием в качестве управляющего электрода поликристаллического кремния, легированного диффузией фосфора, наблюдались плохая воспроизводимость гистерезиса вольт-фарадных характеристик и высокая плотность токов утечки, а в ряде случаев гистерезис отсутствовал. По-видимому, отсутствие гистерезиса обусловлено полным прокислением слоя $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ при термообработке, которое, вероятнее всего, происходит при проведении диффузии фосфора в поликристаллический кремний.

Для исключения полного прокисления Ge в данной работе предложено использовать дополнительный тонкий защитный слой нитрида кремния, капсулирующий матрицу нанокристаллов Ge (рис. 5, а). Кроме того, в целях снижения температурного воздействия на сформированные нанокристаллы Ge в качестве материала верхней обкладки использованы слои сплава $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ с содержанием Ge 25–30 ат. %.

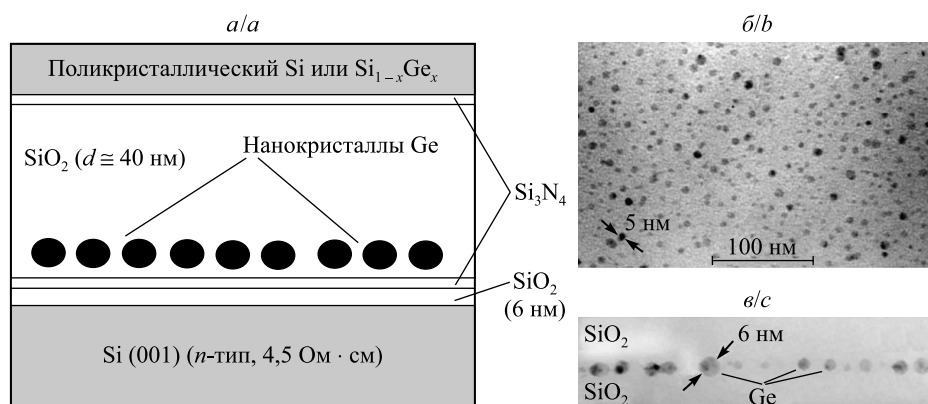


Рис. 5. Схема МОП-структуры с нанокристаллами Ge (а) и ПЭМ-фотографии структуры с нанокристаллами Ge в матрице оксида кремния в планарном сечении (б) и фрагмента нижней четверти поперечного сечения оксида кремния с нанокристаллами Ge (в)

Fig. 5. Scheme of the MOS structure with Ge nanocrystals (a) and TEM photos of the structures with Ge nanocrystals in a silicon oxide matrix in the planar section (b) and a fragment of the lower quarter of the silicon oxide cross section with Ge nanocrystals (c)

В соответствии с теорией окисления бинарных сплавов [17; 18] рост оксида зависит от состава сплава. В широком диапазоне температурно-временных условий окисление бинарных сплавов происходит селективным образом, т. е. с преимущественным окислением более активного компонента сплава, после истощения которого начинается окисление другого компонента. Это обусловлено различием энтальпий окисления разных атомов в сплаве и имеет место при сверхкритической концентрации более активного компонента. В случае сплавов $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ более активным компонентом является кремний [18], окисление которого превалирует, особенно при его высокой концентрации. Известно, что Si и Ge неограниченно растворимы друг в друге (образуют фазовую диаграмму с неограниченной растворимостью), тогда как в SiO_2 атомы Ge имеют низкую растворимость (менее 0,1 ат. %) [19]. Поэтому при окислении сплавов $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ происходит сегрегационное отеснение Ge фронтом $\text{SiO}_2/\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, что сопровождается образованием слоя $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ более насыщенного германием [13; 19]. По мере продвижения фронта окисления толщина оксида увеличивается, кинетический контроль процесса окисления сменяется диффузионным, это сопровождается резким уменьшением концентрации атомов кислорода на фронте окисления и снижением скорости окисления кремния, что в конечном итоге тормозит или даже предотвращает процесс окисления атомов Ge.

В настоящей работе при интерпретации результатов исследований авторы обратили внимание на корреляцию плотности наночастиц Ge, формируемых в результате сегрегационного отеснения фронтом окисления, с плотностью зерен в слоях поликристаллических сплавов $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ после их осаждения. Известна существенная роль границ зерен в процессе окисления: ускорение процесса окисления на границах зерен обусловлено локализацией высокой плотности оборванных связей, а также присутствием дефектов дислокационного типа и микродвойников, что стимулирует диффузию атомов кислорода и ускоряет процессы формирования связей Si—O. Поэтому логичным является предположение,

что ускоренное окисление межзеренных границ способствует преимущественному зарождению нанокристаллов Ge в точках соприкосновения межзеренных границ с фронтом окисления. Таким образом, оттеснение атомов Ge происходит как по фронту окисления $\text{SiO}_2/\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, так и по границам зерен с последующим формированием нанокристаллов Ge.

Типичный вид вольт-фарадных характеристик МОП-структуры с нанокристаллами Ge представлен на рис. 6.

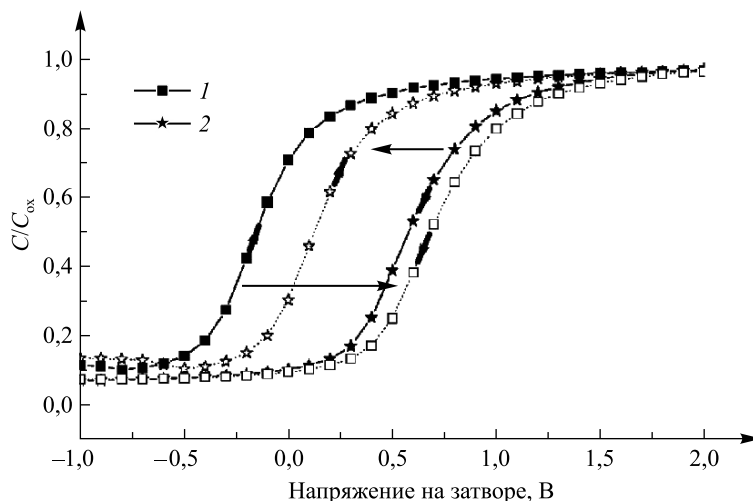


Рис. 6. Типичные вольт-фарадные характеристики МОП-структуры с матрицей нанокристаллов Ge в слое SiO_2 при изменении напряжения: 1 – от +5 до –5 В и от –5 до +5 В; 2 – от –5 до +5 В и от +5 до –5 В

Fig. 6. Typical capacitor-voltage characteristics of a MOS structure Ge nanocrystals matrix in the SiO_2 layer when voltage changes: from +5 to –5 V and from –5 to +5 V; 2 – from –5 to +5 V and from +5 to –5 V

На всех вариантах МОП-структур с $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ -затворами получен гистерезис вольт-фарадных характеристик в диапазоне 1,45–1,80 В с плотностью токов утечки от $1,5 \cdot 10^{-16}$ до $2,2 \cdot 10^{-16}$ А/мкм². Как и в случае с поликремниевым затвором, наиболее высокие значения гистерезиса вольт-фарадных характеристик (1,7–1,8 В) достигаются в структурах, где слои $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ осаждаются на тонкий слой нитрида кремния. Следует отметить, что на МОП-структурах с $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ -затворами величина гистерезиса имеет более высокую воспроизводимость по сравнению с МОП-структурами с поликремниевыми затворами (в первом случае разброс значений гистерезиса по пластине не превышает 0,1 В, во втором случае может достигать 0,25–0,30 В). Плотность токов утечки МОП-структур с $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ -затворами на два порядка ниже, чем у МОП-структур с поликремниевыми затворами.

Таким образом, капсулирование слоя $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ нитридом кремния обеспечило получение МОП-структур с нанокристаллами Ge, обладающих гистерезисом вольт-фарадных характеристик 1,7–1,8 В, а использование в качестве управляющего электрода слоя $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ с содержанием Ge 20–30 ат. % позволило снизить плотность токов утечки до значений от $1,5 \cdot 10^{-16}$ до $2,2 \cdot 10^{-16}$ А/мкм², что удовлетворяет требованиям, предъявляемым к субмикронным МОП-структурам. Данный способ может применяться для разработки новых приборов энергонезависимой памяти, использующих в качестве элементов хранения заряда (информации) нанокристаллы Ge, встроенные в затвор МОП-транзисторов и расположенные на расстоянии тунелирования от области канала.

Заключение

В работе исследованы закономерности выращивания слоев сплавов $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ в горизонтальном реакторе пониженного давления в диапазоне температур 470–570 °С и уточнен механизм окисления слоев сплавов $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ и формирования нанокристаллов Ge. Обнаружено, что на начальных стадиях выращивания слоев сплавов $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ происходит увеличение плотности островков-зародышей $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ в 2,5–3,4 раза по сравнению с плотностью островков поликристаллического кремния (от $1,07 \cdot 10^{11}$ до $1,90 \cdot 10^{11}$ см⁻² и от $3,1 \cdot 10^{10}$ до $4,3 \cdot 10^{10}$ см⁻² соответственно). Установлено уменьшение толщины слоя, соответствующего окончанию индукционного периода и образованию сплошного слоя $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, до 8–10 нм (для пленок поликристаллического кремния толщина аналогичного слоя составляет примерно 22 нм).

Показано, что при термообработке $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ в окисляющей среде нанокристаллы формируются за счет сегрегационного оттеснения атомов Ge фронтом окисления $\text{SiO}_2/\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, причем окисление кремния происходит как по фронту окисления, так и по границам зерен слоя $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, что способствует разделению нанокристаллов Ge.

Получены МОП-структуры с нанокристаллами Ge, обладающие гистерезисом вольт-фарадных характеристик 1,7–1,8 В и плотностью токов утечки от $1,5 \cdot 10^{-16}$ до $2,2 \cdot 10^{-16}$ А/мкм², что удовлетворяет требованиям, предъявляемым к субмикронным МОП-структурам.

Библиографические ссылки

1. Rajput R, Vaid R. Flash memory devices with metal floating gate/metal nanocrystals as the charge storage layer: a status review. *Facta Universitatis. Series: Electronics and Energetics*. 2020;33(2):155–167. DOI: 10.2298/FUEE2002155R.
2. Vasilache D, Cismaru A, Dragoman M, Stavarache I, Palade C, Lepadatu A-M, et al. Non-volatile memory devices based on Ge nanocrystals. *Physica Status Solidi A*. 2016;213(2):255–259. DOI: 10.1002/pssa.201532376.
3. Horváth ZsJ, Basa P. Nanocrystal non-volatile memory devices. *Materials Science Forum*. 2009;609:1–9. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.609.1.
4. Lehninger D, Beyer J, Heitmann J. A review on Ge nanocrystals embedded in SiO_2 and high- k dielectrics. *Physica Status Solidi A*. 2018;215(7):1701028. DOI: 10.1002/pssa.201701028.
5. Tiwari S, Wahl J, Silva H, Rana F, Welser J. Small silicon memories: confinement, single-electron, and interface state considerations. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*. 2000;71(4):403–414. DOI: 10.1007/s003390000553.
6. Normand P, Tsoukalas D, Kapetanakis E, Van Den Berg JA, Armour DG, Stoemenos J, et al. Formation of 2-D arrays of silicon nanocrystals in SiO_2 films by very-low energy Si^+ ion implantation. *Electrochemical and Solid-State Letters*. 1998;1(2):88–90. DOI: 10.1149/1.1390646.
7. Kanjilal A, Hansen JL, Gaiduk P, Larsen AN, Cherkashin N, Claverie A, et al. Structural and electrical properties of silicon dioxide layers with embedded germanium nanocrystals grown by molecular beam epitaxy. *Applied Physics Letters*. 2003;82(8):1212–1214. DOI: 10.1063/1.1555709.
8. Larsen AN, Kanjilal A, Hansen JL, Gaiduk P, Cherkashin N, Claverie A, et al. Germanium quantum dots in SiO_2 : fabrication and characterization. In: Borisenko VE, Gaponenko SV, Gurin VS, editors. *Physics, chemistry and application of nanostructures. Reviews and short notes to Nanomeeting-2003; 2003 May 20–23; Minsk, Belarus*. Singapore: World Scientific; 2003. p. 439–446. DOI: 10.1142/9789812796738_0103.
9. Das S, Singha RK, Das K, Dhar A, Ray SK. Silicon dioxide embedded germanium nanocrystals grown using molecular beam epitaxy for floating gate memory devices. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2009;9(9):5484–5488. DOI: 10.1166/jnn.2009.1186.
10. King Y-C, King T-J, Hu C. MOS memory using germanium nanocrystals formed by thermal oxidation of $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$. In: *International electron device meeting – 1998. Technical digest (cat. No. 98CH36217); 1998 December 6–9; San Francisco, USA*. Piscataway: The Institute of Electrical and Electronics Engineers; 1998. p. 115–118. DOI: 10.1109/IEDM.1998.746292.
11. Gaiduk PI, Novikov AG, Pshenichnij EN, Nalivaiko OYu, Malyshev VS, Plebanovich VI. Flash memory with Ge nanocrystals produced by CVD and thermal processing. In: Kołtunowicz T, editor. *New electrical and electronic technologies and their industrial implementation. 5th International conference; 2007 June 12–15; Zakopane, Poland*. Lublin: Publishing House of the Technical University of Lublin; 2007. p. 53.
12. Novikov AG, Gaiduk PI, Pshenichnij EN, Nalivaiko OYu, Malyshev VS, Plebanovich VI. Nanocrystal floating gate produced by CVD and thermal processing. In: *Micro- and nanoelectronics – 2007. The International conference; 2007 October 1–5; Moscow – Zvenigorod, Russia*. [S. l.]: [s. n.]; 2007. p. O3-02.
13. Новиков АГ, Наливайко ОЮ, Гайдук ПИ. Влияние режимов окисления на характеристики МОП-конденсаторов с нанокристаллами Ge. *Известия Национальной академии наук Беларуси. Серия физико-технических наук*. 2018;54(1):119–126. DOI: 10.29235/1561-2430-2018-54-1-119-126.
14. Наливайко ОЮ, Турцевич АС, Гайдук ПИ. Особенности осаждения тонких пленок SiGe в реакторе пониженного давления. В: *Вакуумная техника и технология – 2009. Сборник научных трудов научно-технического семинара; 9–11 июня 2009 г.; Санкт-Петербург, Россия*. Санкт-Петербург: [б. и.]; 2009. с. 59–60.
15. Наливайко ОЮ, Турцевич АС. Получение тонких пленок Si_3N_4 при пониженном давлении на пластинах диаметром до 200 мм. *Технология и конструирование в электронной аппаратуре*. 2012;6:34–39.
16. Наливайко ОЮ, Турцевич АС, Лепешкевич ГВ, Жигулин ДВ, Наливайко ВО. Исследование начальных стадий роста пленок $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ в горизонтальном реакторе пониженного давления. В: Попечиц ВИ, главный редактор. *Прикладные проблемы оптики, информатики, радиофизики и физики конденсированного состояния. Материалы Четвертой Международной научно-практической конференции; 11–12 мая 2017 г.; Минск, Беларусь*. Минск: Институт прикладных физических проблем имени А. Н. Севченко БГУ; 2017. с. 276–278.
17. Wagner C. Formation of composite scales consisting of oxides of different metals. *Journal of the Electrochemical Society*. 1956; 103(11):627–633. DOI: 10.1149/1.2430176.
18. Liou HK, Mei P, Gennser U, Yang ES. Effects of Ge concentration on SiGe oxidation behavior. *Applied Physics Letters*. 1991; 59(10):1200–1202. DOI: 10.1063/1.105502.
19. Novikov AG, Gaiduk PI. Germanium segregation in CVD grown SiGe layers. *Central European Journal of Physics*. 2010; 8(1):57–60. DOI: 10.2478/s11534-009-0082-0.

References

1. Rajput R, Vaid R. Flash memory devices with metal floating gate/metal nanocrystals as the charge storage layer: a status review. *Facta Universitatis. Series: Electronics and Energetics*. 2020;33(2):155–167. DOI: 10.2298/FUEE2002155R.
2. Vasilache D, Cismaru A, Dragoman M, Stavarache I, Palade C, Lepadatu A-M, et al. Non-volatile memory devices based on Ge nanocrystals. *Physica Status Solidi A*. 2016;213(2):255–259. DOI: 10.1002/pssa.201532376.

3. Horváth ZsJ, Basa P. Nanocrystal non-volatile memory devices. *Materials Science Forum*. 2009;609:1–9. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.609.1.
4. Lehniger D, Beyer J, Heitmann J. A review on Ge nanocrystals embedded in SiO₂ and high-*k* dielectrics. *Physica Status Solidi A*. 2018;215(7):1701028. DOI: 10.1002/pssa.201701028.
5. Tiwari S, Wahl J, Silva H, Rana F, Welser J. Small silicon memories: confinement, single-electron, and interface state considerations. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*. 2000;71(4):403–414. DOI: 10.1007/s003390000553.
6. Normand P, Tsoukalas D, Kapetanakis E, Van Den Berg JA, Armour DG, Stoemenos J, et al. Formation of 2-D arrays of silicon nanocrystals in SiO₂ films by very-low energy Si⁺ ion implantation. *Electrochemical and Solid-State Letters*. 1998;1(2):88–90. DOI: 10.1149/1.1390646.
7. Kanjilal A, Hansen JL, Gaiduk P, Larsen AN, Cherkashin N, Claverie A, et al. Structural and electrical properties of silicon dioxide layers with embedded germanium nanocrystals grown by molecular beam epitaxy. *Applied Physics Letters*. 2003;82(8):1212–1214. DOI: 10.1063/1.1555709.
8. Larsen AN, Kanjilal A, Hansen JL, Gaiduk P, Cherkashin N, Claverie A, et al. Germanium quantum dots in SiO₂: fabrication and characterization. In: Borisenko VE, Gaponenko SV, Gurin VS, editors. *Physics, chemistry and application of nanostructures. Reviews and short notes to Nanomeeting-2003; 2003 May 20–23; Minsk, Belarus*. Singapore: World Scientific; 2003. p. 439–446. DOI: 10.1142/9789812796738_0103.
9. Das S, Singha RK, Das K, Dhar A, Ray SK. Silicon dioxide embedded germanium nanocrystals grown using molecular beam epitaxy for floating gate memory devices. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2009;9(9):5484–5488. DOI: 10.1166/jnn.2009.1186.
10. King Y-C, King T-J, Hu C. MOS memory using germanium nanocrystals formed by thermal oxidation of Si_{1-x}Ge_x. In: *International electron device meeting – 1998. Technical digest (cat. No. 98CH36217); 1998 December 6–9; San Francisco, USA*. Piscataway: The Institute of Electrical and Electronics Engineers; 1998. p. 115–118. DOI: 10.1109/IEDM.1998.746292.
11. Gaiduk PI, Novikov AG, Pshenichnij EN, Nalivaiko OYu, Malyshev VS, Plebanovich VI. Flash memory with Ge nanocrystals produced by CVD and thermal processing. In: Kołtunowicz T, editor. *New electrical and electronic technologies and their industrial implementation. 5th International conference; 2007 June 12–15; Zakopane, Poland*. Lublin: Publishing House of the Technical University of Lublin; 2007. p. 53.
12. Novikov AG, Gaiduk PI, Pshenichnij EN, Nalivaiko OYu, Malyshev VS, Plebanovich VI. Nanocrystal floating gate produced by CVD and thermal processing. In: *Micro- and nanoelectronics – 2007. The International conference; 2007 October 1–5; Moscow – Zvenigorod, Russia*. [S. l.]: [s. n.]; 2007. p. O3-02.
13. Novikau AG, Nalivaiko OYu, Gaiduk PI. Thermal oxidation effect on electrical properties of mos capacitors with embedded Ge nanocrystals. *Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Physical-Technical Series*. 2018;54(1):119–126. Russian. DOI: 10.29235/1561-2430-2018-54-1-119-126.
14. Nalivaiko OYu, Turtsevich AS, Gaiduk PI. [Peculiarities of SiGe thin film deposition in a reduced pressure reactor]. In: *Vakuumnaya tekhnika i tekhnologiya – 2009. Sbornik nauchnykh trudov nauchno-tehnicheskogo seminar; 9–11 iyunya 2009 g.; Sankt-Peterburg, Rossiya* [Vacuum technique and technology – 2009. Collection of scientific papers of the scientific and technical seminar; 2009 June 9–11; Saint Petersburg, Russia]. Saint Petersburg: [s. n.]; 2009. p. 59–60. Russian.
15. Nalivaiko OYu, Turtsevich AS. The deposition of silicon nitride films under low pressure on wafers up to 200 mm. *Tekhnologiya i konstruirovaniye v elektronnoy apparature*. 2012;6:34–39. Russian.
16. Nalivaiko OYu, Turtsevich AS, Lepeshkevich GV, Zhigulin DV, Nalivaiko VO. [Study of the initial stages of Si_{1-x}Ge_x film growth Si_{1-x}Ge_x in a horizontal reduced pressure reactor]. In: Popchits VI, chief editor. *Prikladnye problemy optiki, informatiki, radiofiziki i fiziki kondensirovannogo sostoyaniya. Materialy Chetvertoi Mezhdunarodnoi nauchno-prakticheskoi konferentsii; 11–12 maya 2017 g.; Minsk, Belarus* [Applied problems of optics, informatics, radiophysics and condensed matter physics. Proceedings of the 4th International scientific and practical conference; 2017 May 11–12; Minsk, Belarus]. Minsk: A. N. Sevchenko Institute of Applied Physical Problems of the Belarusian State University; 2017. p. 276–278. Russian.
17. Wagner C. Formation of composite scales consisting of oxides of different metals. *Journal of the Electrochemical Society*. 1956; 103(11):627–633. DOI: 10.1149/1.2430176.
18. Liou HK, Mei P, Gennser U, Yang ES. Effects of Ge concentration on SiGe oxidation behavior. *Applied Physics Letters*. 1991; 59(10):1200–1202. DOI: 10.1063/1.105502.
19. Novikov AG, Gaiduk PI. Germanium segregation in CVD grown SiGe layers. *Central European Journal of Physics*. 2010; 8(1):57–60. DOI: 10.2478/s11534-009-0082-0.

Получена 13.04.2022 / исправлена 04.05.2022 / принята 05.05.2022.
Received 13.04.2022 / revised 04.05.2022 / accepted 05.05.2022.

ФИЗИКА И ТЕХНИКА ПОЛУПРОВОДНИКОВ

SEMICONDUCTOR PHYSICS AND ENGINEERING

УДК 539.23,539.24

ФОРМИРОВАНИЕ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СЛОЕВ 3C-SiC НА Si МЕТОДОМ БЫСТРОЙ ВАКУУМНО-ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

**М. В. ЛОБАНОК¹⁾, С. Л. ПРОКОПЬЕВ¹⁾,
М. А. МОХОВИКОВ²⁾, О. В. КОРОЛИК¹⁾, П. И. ГАЙДУК¹⁾**

¹⁾Белорусский государственный университет,
пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

²⁾Институт прикладных физических проблем им. А. Н. Севченко БГУ,
ул. Курчатова, 7, 220045, г. Минск, Беларусь

Представлены результаты исследования структуры и фазового состава эпитаксиальных слоев карбида кремния (SiC), сформированных на кремниевых подложках с ориентацией (100) при быстрой вакуумно-термической обработке. Методами просвечивающей электронной микроскопии установлено образование эпитаксиальных слоев

Образец цитирования:

Лобанок МВ, Прокопьев СЛ, Моховиков МА, Королик ОВ, Гайдук ПИ. Формирование эпитаксиальных слоев 3C-SiC на Si методом быстрой вакуумно-термической обработки. *Журнал Белорусского государственного университета. Физика*. 2022;2:79–86.
<https://doi.org/10.33581/2520-2243-2022-2-79-86>

For citation:

Lobanok MV, Prakopyeu SL, Makhavikou MA, Korolik OV, Gaiduk PI. Formation of epitaxial 3C-SiC layers on Si by rapid vacuum thermal processing. *Journal of the Belarusian State University. Physics*. 2022;2:79–86. Russian.
<https://doi.org/10.33581/2520-2243-2022-2-79-86>

Авторы:

Михаил Владимирович Лобанок – аспирант кафедры физической электроники и нанотехнологий факультета радиофизики и компьютерных технологий. Научный руководитель – П. И. Гайдук.

Станислав Леонидович Прокопьев – старший преподаватель кафедры физической электроники и нанотехнологий факультета радиофизики и компьютерных технологий.

Максим Александрович Моховиков – научный сотрудник лаборатории элионики.

Ольга Васильевна Королик – кандидат физико-математических наук; заведующий научно-исследовательской лабораторией энергоэффективных материалов и технологий кафедры энергофизики физического факультета.

Петр Иванович Гайдук – доктор физико-математических наук; профессор кафедры физической электроники и нанотехнологий факультета радиофизики и компьютерных технологий.

Authors:

Mikhail V. Lobanok, postgraduate student at the department of physical electronics and nanotechnologies, faculty of radiophysics and computer technologies.

lobanokmv@bsu.by

Stanislau L. Prakopyeu, senior lecturer at the department of physical electronics and nanotechnologies, faculty of radiophysics and computer technologies.

prokopyev@bsu.by

Maksim A. Makhavikou, researcher at the laboratory of elionics.

m.mohovikov@gmail.com

Olga V. Korolik, PhD (physics and mathematics); head of the laboratory of energy-efficient materials and technologies, department of energy physics, faculty of physics.

olga_zinchuk@tut.by

Peter I. Gaiduk, doctor of science (physics and mathematics); professor at the department of physical electronics and nanotechnologies, faculty of radiophysics and computer technologies.

gaiduk@bsu.by

кубического политаипа SiC (3C-SiC) на кремнии в процессе карбидизации при 1100 °C в течение 30 с при использовании в качестве источника углерода газовой смеси пропана (10 %) и аргона (90 %). Обнаружено формирование монокристаллического 3C-SiC с поликристаллическими включениями и двойниками по всем возможным плоскостям {111}. Достаточно узкая полоса 793 см⁻¹ поперечной оптической фононной моды SiC в спектре комбинационного рассеяния света подтверждает образование 3C-SiC. Отмечено, что наличие спектральной линии 180 см⁻¹ и полуширина полосы 793 см⁻¹ в спектре комбинационного рассеяния света свидетельствуют о присутствии дефектов деформации в SiC.

Ключевые слова: эпитаксиальные структуры SiC/Si; вакуумная карбидизация; быстрая термическая обработка; тонкие пленки.

Благодарность. Исследование выполнено в рамках проекта T22-030 Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований, а также частично проекта 3.1.2 государственной программы научных исследований «Фотоника и электроника для инноваций» (№ гос. регистрации 20212702).

FORMATION OF EPITAXIAL 3C-SiC LAYERS ON Si BY RAPID VACUUM THERMAL PROCESSING

M. V. LOBANOK^a, S. L. PRAKOPYEU^a,
M. A. MAKHAVIKOU^b, O. V. KOROLIK^a, P. I. GAIDUK^a

^aBelarusian State University, 4 Niezaliežnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus

^bA. N. Sevchenko Institute of Applied Physical Problems, Belarusian State University,
7 Kurčatava Street, Minsk 220045, Belarus

Corresponding author: M. V. Lobanok (lobanokmv@bsu.by)

The results of a study of the structure and phase composition of epitaxial layers of silicon carbide (SiC) formed on silicon substrate with orientation (100) under rapid vacuum thermal processing are presented. Planar-view transmission electron microscopy investigation revealed the formation of epitaxial layers of cubic polytype SiC (3C-SiC) on silicon in the process of carbidisation at 1100 °C during 30 s, using a gas mixture of propane (10 %) and argon (90 %) as a carbon source. The formation of a monocrystalline 3C-SiC with polycrystalline inclusions and twins on all possible planes {111} was found. A rather narrow band of 793 cm⁻¹ transverse optical phonon mode SiC on Raman spectra confirms the formation of a cubic polytype SiC. It is noted that the presence of a 180 cm⁻¹ spectral line and a 793 cm⁻¹ half-width band on Raman spectra indicate the presence of deformation defects in SiC.

Keywords: epitaxial structures SiC/Si; vacuum carbidisation; rapid thermal processing; thin films.

Acknowledgements. This work was supported by the framework of the project T22-030 of the Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research, as well as, in part, the project 3.1.2 of the state program of scientific research «Photonics and electronics for innovation» (No. 20212702).

Введение

Эпитаксиальные слои SiC на кремниевых подложках представляют интерес для разработки приборных структур микро- и оптоэлектроники, работающих при повышенных температурах и уровнях радиационного фона [1; 2]. В настоящее время слои SiC на кремниевых подложках используются при разработке фотодетекторов [3] и в качестве буферов для роста активных структур на основе GaN [4], AlN, ZnO [1]. Однако слои SiC, выращенные непосредственно на кремнии, имеют большое количество структурных дефектов [1; 5], связанных с несоответствием параметров кристаллических решеток SiC и Si (19,72 %), а также с различием коэффициентов термического расширения (~8 %) [1]. Для улучшения структурного качества SiC используют буферные слои, которые принимают на себя нагрузку по релаксации механических напряжений, обусловленных несоответствием параметров кристаллических решеток и различием коэффициентов термического расширения [6–9].

В качестве буфера могут применяться тонкие слои SiC, сформированные при карбидизации кремния [5–8]. Согласно исследованиям [6; 7] подобные буферные слои в значительной степени определяют структурное качество пленок SiC. В связи с этим получение низкодефектных гетероэпитаксиальных слоев 3C-SiC на поверхности пластин монокристаллического кремния является важной задачей для развития компонентной базы микро- и оптоэлектроники нового поколения.

В настоящее время ведутся исследования режимов карбидизации кремния для формирования эпитаксиальных слоев SiC. Для снижения напряжений авторы работ [7; 8; 10] используют высокотемпературные режимы карбидизации, а также вводят в реакционную камеру дополнительные газы, содержащие силан. Однако высокие температуры карбидизации (свыше 1300 °С) в большинстве случаев несовместимы с режимами формирования полупроводниковых структур для кремниевых приборов. Осуществить процесс карбидизации кремниевой пластины в заданных условиях за короткий интервал времени позволяет сочетание относительно низких температур карбидизации (1000–1200 °С) и вакуумной среды в установке быстрой термической обработки (БТО). В основном установки БТО применяются для термообработки имплантированных слоев [11], формирования омических контактов [12] и контактов Шоттки [13], карбидизации кремниевых подложек и эпитаксиального роста SiC на Si путем быстрого термического химического осаждения из паровой фазы [10; 14]. Целью настоящей работы является исследование особенностей формирования тонких слоев SiC в процессе быстрой вакуумно-термической обработки кремния.

Материалы и методы исследования

В качестве подложек для формирования слоев SiC использовали пластины монокристаллического кремния марки КДБ-12/24 с ориентацией (100). Перед проведением карбидизации все подложки очищали в 5 % водном растворе плавиковой кислоты с последующей промывкой в деионизированной воде. Далее образцы осушали сжатым азотом и переносили в реакционную камеру. Система БТО, используемая в данном исследовании, представляла собой модифицированную установку JetFirst 100 (*Jipelec*, Франция). Реакционная камера позволила работать в вакууме и осуществлять БТО больших площадей (диаметром до 100 мм) с использованием ксеноновых ламп на верхней стороне камеры. Типичное рабочее давление в камере на этапе карбидизации кремния составляло $\sim 1 \cdot 10^{-2}$ Па. Процесс формирования слоев SiC методом быстрой вакуумно-термической обработки кремниевых пластин изображен на рис. 1.

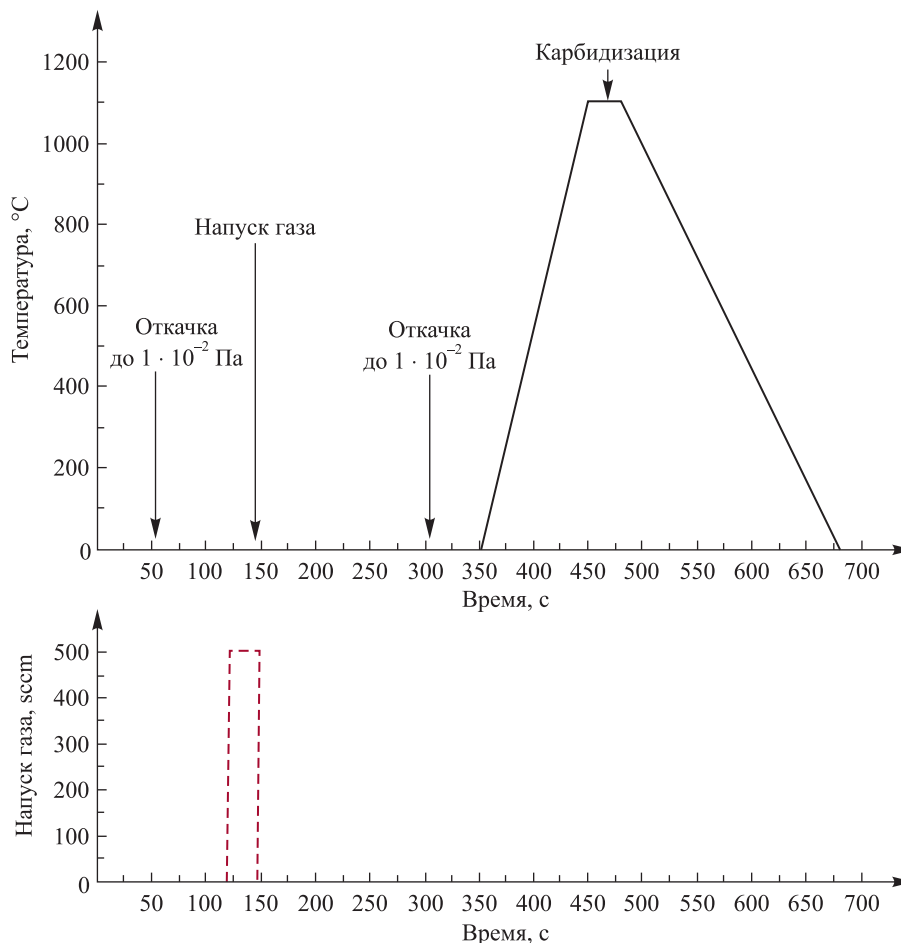


Рис. 1. График процесса карбидизации кремниевой пластины методом быстрой вакуумно-термической обработки

Fig. 1. Graph of silicon wafer carbonisation process by rapid vacuum thermal processing

Формирование слоев SiC на кремнии методом быстрой вакуумно-термической обработки включало следующие последовательные стадии: создание высоковакуумной реакционной газовой среды, нагрев до рабочей температуры, карбидизацию и охлаждение до комнатной температуры. Создание высоковакуумной реакционной газовой среды предполагало откачку атмосферного воздуха из камеры реактора до давления $1 \cdot 10^{-2}$ Па, напуск в камеру чистой газовой смеси пропана (10 %) и аргона (90 %) до атмосферного давления и повторную откачку газовой смеси до давления $1 \cdot 10^{-2}$ Па, в результате чего из вакуумной камеры удалялись кислород и другие газовые составляющие воздуха, а рабочая атмосфера содержала лишь остаточные пары пропан-аргоновой смеси с парциальным давлением менее $1 \cdot 10^{-2}$ Па. Нагрев до температуры карбидизации осуществлялся с достаточно высокой скоростью (~ 20 °C/c), после чего проводилась карбидизация при 1100 °C в течение 30 с. На протяжении всей процедуры нагрева и карбидизации в камере поддерживалось указанное выше давление остаточных паров пропан-аргоновой смеси. Компьютерное управление температурно-временными условиями нагрева и карбидизации осуществлялось с помощью термопарного (до 400 °C) и пирометрического (400–1100 °C) контроля температуры, при этом термопара и пирометр являлись элементами соответствующей обратной связи.

Структурно-фазовые характеристики сформированных слоев SiC изучали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и просвечивающей электронной дифракции (ПЭД) с использованием микроскопа Hitachi H-800 (Hitachi, Япония) при ускоряющем напряжении 150 кэВ. Кроме того, химический и фазовый состав образцов исследовался методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) на установке Nanofinder High End (LOTIS III, Беларусь – Япония). Источником излучения служил твердотельный лазер с диодной накачкой, работающий на длине волны возбуждения 532 нм. Мощность и время накопления составляли 2 мВт и 30 с соответственно. Излучение лазера фокусировалось на образце в пятно диаметром менее 1 мкм. Измерение спектров производилось при комнатной температуре в геометрии обратного рассеяния света при падении излучения нормально к поверхности образца. Спектральное разрешение было не хуже 3 см^{-1} . Образцы для исследований утонялись в планарном виде химико-динамическим методом в смеси концентрированных плавиковой и азотной кислот ($\text{HF} : \text{HNO}_3 = 1 : 5$) со стороны кремниевой подложки.

Результаты и их обсуждение

Методами ПЭМ и ПЭД установлено, что высоковакуумная карбидизация кремния при 1100 °C в течение 30 с приводит к формированию слоев SiC достаточно высокого кристаллического качества (рис. 2, а и б). Так, на ПЭД-изображении (см. рис. 2, а) можно выделить две группы точечных рефлексов, которые обусловлены дифракцией электронов: рефлексы кремниевой подложки ($a = 0,543 \text{ нм}$) типа $\{220\}$ и рефлексы слоя 3C-SiC ($a = 0,435 \text{ нм}$) типа $\{111\}$, $\{220\}$, $\{311\}$. Присутствие точечных рефлексов Si и 3C-SiC на дифракционной картине свидетельствует о наличии монокристаллической фазы в приграничном слое кремния и в сформированном слое SiC, а упорядоченное расположение рефлексов Si $\{220\}$ и SiC $\{220\}$ говорит о формировании эпитаксиального слоя SiC. В свою очередь, наблюдаемые концентрические кольца на ПЭД-изображении (см. рис. 2, а) указывают на наличие поликристаллической фазы в слое SiC. Расчетные значения параметров гранецентрированных кубических решеток 3C-SiC хорошо совпадают с измеренными расстояниями между рефлексами и диаметрами колец на электронограмме образца сформированной структуры SiC/Si. С учетом значительно более низкой относительной интенсивности колец по сравнению с интенсивностью точечных рефлексов можно сказать, что в процессе карбидизации происходит преимущественное образование монокристаллического SiC. Однако на наличие двумерных дефектов во всех возможных плоскостях $\{111\}$ указывают экстрарефлексы, обозначенные как вторичные двойники SiC (см. рис. 2, а). Эти рефлексы являются результатом дифракции на вторичных двойниках SiC и имеют индексы типа $\frac{1}{9}\{\bar{7} \bar{5} 13\}$ и $\frac{1}{9}\{\bar{1} 1 1 1\}$.

На рис. 2, б, представлено ПЭМ-изображение в темном поле структуры SiC/Si. Темнопольное планарное изображение получено на дифракционном кольце 3C-SiC $\{111\}$. На изображении можно выделить яркие светлые пятна двух типов. К первому типу относятся области с полосчатым контрастом (указаны стрелками). В качестве примера в правом верхнем углу на рис. 2, б, приведено увеличенное изображение. Согласно исследованиям дефектов в эпитаксиальных слоях кремния [15] подобные области с характерным контрастом, вероятно, являются микродвойниковыми ламелями SiC. Пятна второго типа представляют собой поликристаллические включения 3C-SiC $\{111\}$ и имеют размер от 10 до 80 нм.

Результаты анализа спектров КРС хорошо коррелируют с данными ПЭД. Так, на спектре КРС, представленном на рис. 3, а, можно выделить пики 793 и 180 см^{-1} , а также широкую полосу в районе

850–1000 cm^{-1} . Достаточно узкий пик 793 cm^{-1} соответствует поперечному оптическому (*transverse optical*, TO) фонону 3C-SiC. Согласно исследованиям релаксации деформации в гетероструктуре SiC/Si [16] относительно большую (30 cm^{-1}) полуширину пика 793 cm^{-1} можно объяснить наличием дефектов деформации в слоях SiC. В свою очередь, пик 180 cm^{-1} соответствует продольной акустической (*longitudinal acoustic*, LA) фононной моде SiC, которая проявляется только при гексагональной ориентации кристалла SiC [17]. Вероятно, появление подобного пика связано с наличием двойников деформации в сформированном слое SiC [17]. Широкая полоса в области 850–1000 cm^{-1} обусловлена КРС-полосой второго порядка 940 cm^{-1} в кремнии и продольным оптическим (*longitudinal optical*, LO) фононом SiC, который в монокристалле расположен между 965 и 972 cm^{-1} . Две полосы с максимумами вблизи 480 и 520 cm^{-1} принадлежат кремниевой подложке (480 cm^{-1} – аморфный Si, 520 cm^{-1} – кристаллический Si). Появление в спектре КРС наряду с пиком 520 cm^{-1} пиков в области 480–500 cm^{-1} может быть связано с нарушением структуры и уменьшением толщины кремниевой подложки в результате химического травления. В свою очередь, спектр КРС, представленный на рис. 3, б, содержит пики в области 1300–1600 cm^{-1} , обусловленные колебаниями атомов углерода и связей C—H. Широкую полосу 1310 cm^{-1} можно отнести к связям C—C. Достаточно узкий пик 1450 cm^{-1} соответствует колебаниям связей C—H. Полоса в спектре КРС в области 1530 cm^{-1} может быть связана как с полосой второго порядка SiC [18], так и с аморфной фазой углерода [19].

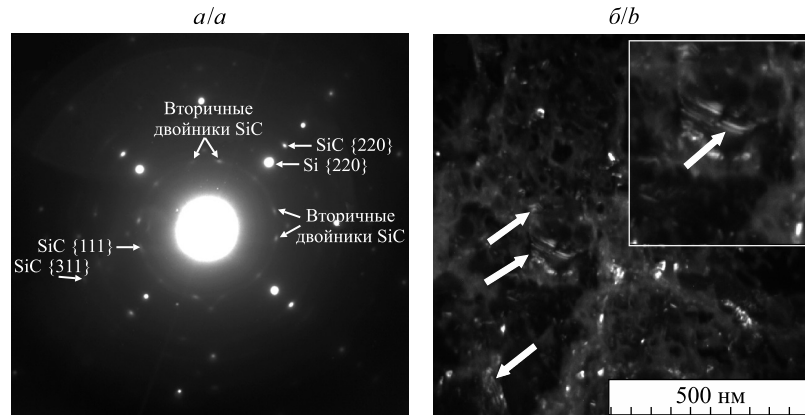


Рис. 2. ПЭД-микрофотография (а) и ПЭМ-изображение в темном поле (б) эпитаксиального слоя SiC, выращенного на лицевой стороне подложки Si (100) при 1100 °C в течение 30 с

Fig. 2. Transmission electron diffraction pattern (a) and transmission electron microscopy image in dark field mode (b) of epitaxial SiC layer grown on the front side of a Si (100) substrate at 1100 °C during 30 s

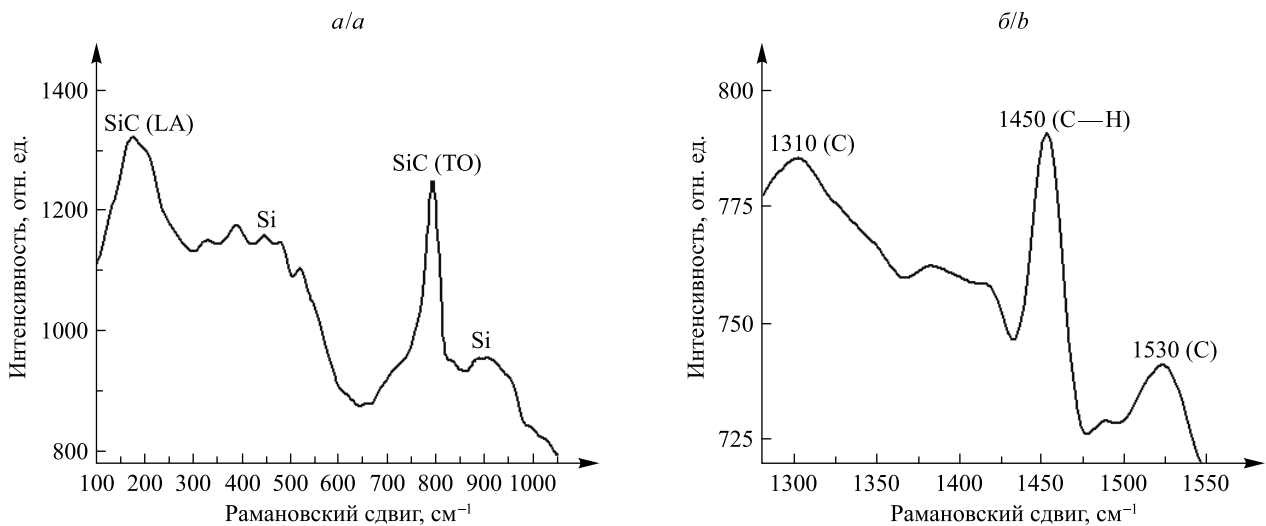


Рис. 3. Спектр КРС структуры SiC/Si, измеренный в области частот колебаний: а – связей Si—C; б – связей C—C

Fig. 3. Raman spectra of the SiC/Si structure measured in the range of vibration frequencies: a – of Si—C bonds; b – of C—C bonds

Спектральная линия 180 см^{-1} соответствует линии достаточно редкого гексагонального поли типа 8H-SiC со сдвигом 7 см^{-1} . Однако дифракционный анализ не выявил рефлексов, свидетельствующих о наличии 8H-SiC в сформированной структуре. Возникновение линии 180 см^{-1} в спектре КРС обусловлено наличием двойников деформации в сформированном слое SiC [17]. Образование дефектов деформации, вероятно, вызвано тем, что слой SiC принимает на себя часть деформации рассогласования [1; 6]. Такой вывод согласуется с исследованием пленок SiC, выращенных методом твердофазной эпитаксии [17]. Вместе с тем, согласно данным исследования твердофазной эпитаксиальной кристаллизации аморфизованных ионной имплантацией слоев кремния [16], вторичному двойникованию в кристаллизованных слоях может способствовать образование включений второй фазы и примесей.

В настоящее время продолжают исследования, посвященные относительно низкотемпературной ($1000\text{--}1200\text{ }^{\circ}\text{C}$) карбидизации кремния [7; 8]. Согласно работе [20] при секундных режимах карбидизации происходит формирование нанокристаллического слоя SiC. Для данных режимов формирования слоя SiC характерно интенсивное образование микродвойников и дефектов упаковки [20]. Проведенные авторами исследования методами ПЭМ и ПЭД показали, что получаемые при карбидизации в течение 30 с слои SiC являются преимущественно монокристаллическими и эпитаксиальными подложке, однако содержат поликристаллические включения и микродвойники. Структурные различия, возможно, обусловлены скоростью нагрева до температуры карбидизации. Согласно данным работ [1; 10] при большой скорости нагрева (свыше $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$) в результате карбидизации формируются слои SiC с крупными и разориентированными зернами. В этом случае двойникование SiC, вероятно, связано с напряжением несоответствия на границе раздела SiC/Si. Благодаря случайной ориентации соседних зерен и большой скорости роста зерен напряжения несоответствия становятся настолько высокими, что их релаксация будет осуществляться при зарождении и последующем росте микродвойников вблизи межзеренной границы.

Заключение

Таким образом, в работе представлены результаты структурно-фазовых исследований эпитаксии слоев SiC путем быстрой вакуумно-термической обработки кремния. Методами электронной микроскопии установлено образование эпитаксиальных слоев 3C-SiC в процессе карбидизации при $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 30 с в остаточной атмосфере пропан-аргоновой смеси. Анализ дифракционных картин позволил установить формирование монокристаллического 3C-SiC с поликристаллическими включениями и двойниками по всем возможным плоскостям $\{111\}$. Анализ спектров КРС подтвердил образование структуры SiC/Si, а также присутствие дефектов деформации в SiC.

Библиографические ссылки

1. Ferro G. 3C-SiC heteroepitaxial growth on silicon: the quest for holy grail. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*. 2015;40(1):56–76. DOI: 10.1080/10408436.2014.940440.
2. Shenai K, Scott RS, Baliga BJ. Optimum semiconductors for high-power electronics. *IEEE Transactions on Electron Devices*. 1989;36(9):1811–1823. DOI: 10.1109/16.34247.
3. Aldalbahi A, Li E, Rivera M, Velazquez R. A new approach for fabrications of SiC based photodetectors. *Scientific Reports*. 2016;6(1):23457. DOI: 10.1038/srep23457.
4. Skibarko IA, Milchanin OV, Gaiduk PI, Komarov FF, Marks J, Pastuszka B, et al. Structural and optical properties of GaN/SiC/Si heterostructures grown by MBE. In: Ploog KH, Tränkle G, Weimann G, editors. *Compound semiconductors – 1999. Proceedings of the 26th International symposium on compound semiconductors; 1999 August 22–26; Berlin, Germany*. Bristol: IOP Publishing; 2000. p. 465–469 (Institute of Physics conference series; No. 166).
5. Shakir M, Hou S, Hedayati R, Malm BG, Östling M, Zetterling C-M. Towards silicon carbide VLSI circuits for extreme environment applications. *Electronics*. 2019;8(5):496. DOI: 10.3390/electronics8050496.
6. Zimbone M, Sarikov A, Bongiorno C, Marzegalli A, Scuderi V, Calabretta C, et al. Extended defects in 3C-SiC: stacking faults, threading partial dislocations, and inverted domain boundaries. *Acta Materialia*. 2021;213:116915. DOI: 10.1016/j.actamat.2021.116915.
7. Bosi M, Ferrari C, Nilsson D, Ward PJ. 3C-SiC carbonization optimization and void reduction on misoriented Si substrates: from a research reactor to a production scale reactor. *CrystEngComm*. 2016;18(39):7478–7486. DOI: 10.1039/c6ce01388k.
8. Zimbone M, Mauceri M, Litrico G, Barbagiovanni EG, Bongiorno C, La Via F. Protrusions reduction in 3C-SiC thin film on Si. *Journal of Crystal Growth*. 2018;498:248–257. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2018.06.003.
9. Cimalla V, Pezoldt J, Eicke G, Eichhorn G. The buffer layer in RTCVD of SiC. In: Nakashima S, Matsunami H, Yoshida S, Harima H, editors. *Silicon carbide and related materials – 1995. Proceedings of the 6th International conference on silicon carbide and related materials; 1995 September 18–21; Kyoto, Japan*. Bristol: IOP Publishing; 1996. p. 153–156 (Institute of Physics conference series; No. 142).
10. Steckl AJ, Li JP. Epitaxial growth of beta-SiC on Si by RTCVD with C_3H_8 and SiH_4 . *IEEE Transactions on Electron Devices*. 1992;39:64–74. DOI: 10.1109/16.108213.
11. Ottaviani L, Lazar M, Locatelli ML, Chante JP, Heera V, Skorupa W, et al. Annealing studies of Al-implanted 6H-SiC in an induction furnace. *Materials Science and Engineering: B*. 2002;91–92:325–328. DOI: 10.1016/S0921-5107(01)01043-1.

12. Wang Z, Liu W, Wang C. Recent progress in ohmic contacts to silicon carbide for high-temperature applications. *Journal of Electronic Materials*. 2016;45:267–284. DOI: 10.1007/s11664-015-4107-8.
13. Roccaforte F, Brezeanu G, Ganmon PM, Giannazzo F, Rascuna S, Saggio M. Schottky contacts to silicon carbide: physics, technology and applications. In: Zekentes K, Vasilevskiy K, editors. *Advancing silicon carbide electronics technology I. Metal contacts to silicon carbide: physics, technology, applications. Chapter 3*. Millersville: Materials Research Forum LLC; 2018. p. 127–190. DOI: 10.21741/9781945291852-3.
14. Skorupa W, Panknin D, Anwand W, Voelskow M, Ferro G, Monteil Y, et al. Flash lamp supported deposition of 3C-SiC (FLASiC) – a promising technique to produce high quality cubic SiC layers. *Materials Science Forum*. 2004;457–460:175–180. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.457-460.175.
15. Booker GR. Crystallographic imperfections in silicon. *Discussions of the Faraday Society*. 1964;38:298–304. DOI: 10.1039/DF9643800298.
16. Komarov FF, Solov'yev VS, Tishkov VS, Shiryayev SY. Thermal recrystallization of silicon amorphous layers after argon, oxygen and nitrogen ion implantation. *Radiation Effects*. 1983;69(3–4):179–189. DOI: 10.1080/00337578308217822.
17. Аксянов ИГ, Компан МЕ, Кулькова ИВ. Комбинационное рассеяние света в мозаичных пленках карбида кремния. *Физика твердого тела*. 2010;52(9):1724–1728.
18. Sorieul S, Costantini J-M, Gosmain L, Thomé L, Grob J-J. Raman spectroscopy study of heavy-ion-irradiated α -SiC. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2006;18(22):5235–5251. DOI: 10.1088/0953-8984/18/22/022.
19. Kazuchits NM, Korolik OV, Rusetsky MS, Kazuchits VN, Kirilkin NS, Skuratov VA. Raman scattering in diamond irradiated with high-energy xenon ions. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 2020;472:19–23. DOI: 10.1016/j.nimb.2020.03.034.
20. Солдагенко СА, Кузьмина ВО. Субструктура эпитаксиальной пленки β -SiC, синтезированной пиролизом метана на (111) Si методом ИФО [Интернет]. В: *Современные методы и технологии создания и обработки материалов. Материалы XIII Международной научно-технической конференции; 12–14 сентября 2018 г.; Минск, Беларусь*. Минск: [б. и.]; 2018 [процитировано 21 марта 2022 г.]. с. 169–175. Доступно по: <https://rep.bntu.by/handle/data/51257>.

References

1. Ferro G. 3C-SiC heteroepitaxial growth on silicon: the quest for holy grail. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*. 2015;40(1):56–76. DOI: 10.1080/10408436.2014.940440.
2. Shenai K, Scott RS, Baliga BJ. Optimum semiconductors for high-power electronics. *IEEE Transactions on Electron Devices*. 1989;36(9):1811–1823. DOI: 10.1109/16.34247.
3. Aldalbahi A, Li E, Rivera M, Velazquez R. A new approach for fabrications of SiC based photodetectors. *Scientific Reports*. 2016;6(1):23457. DOI: 10.1038/srep23457.
4. Skibarko IA, Milchanin OV, Gaiduk PI, Komarov FF, Marks J, Pastuszka B, et al. Structural and optical properties of GaN/SiC/Si heterostructures grown by MBE. In: Ploog KH, Tränkle G, Weimann G, editors. *Compound semiconductors – 1999. Proceedings of the 26th International symposium on compound semiconductors; 1999 August 22–26; Berlin, Germany*. Bristol: IOP Publishing; 2000. p. 465–469 (Institute of Physics conference series; No. 166).
5. Shakir M, Hou S, Hedayati R, Malm BG, Östling M, Zetterling C-M. Towards silicon carbide VLSI circuits for extreme environment applications. *Electronics*. 2019;8(5):496. DOI: 10.3390/electronics8050496.
6. Zimbone M, Sarikov A, Bongiorno C, Marzegalli A, Scuderi V, Calabretta C, et al. Extended defects in 3C-SiC: stacking faults, threading partial dislocations, and inverted domain boundaries. *Acta Materialia*. 2021;213:116915. DOI: 10.1016/j.actamat.2021.116915.
7. Bosi M, Ferrari C, Nilsson D, Ward PJ. 3C-SiC carbonization optimization and void reduction on misoriented Si substrates: from a research reactor to a production scale reactor. *CrystEngComm*. 2016;18(39):7478–7486. DOI: 10.1039/c6ce01388k.
8. Zimbone M, Mauceri M, Litrico G, Barbagiovanni EG, Bongiorno C, La Via F. Protrusions reduction in 3C-SiC thin film on Si. *Journal of Crystal Growth*. 2018;498:248–257. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2018.06.003.
9. Cimalla V, Pezoldt J, Ecke G, Eichhorn G. The buffer layer in RTCVD of SiC. In: Nakashima S, Matsunami H, Yoshida S, Harima H, editors. *Silicon carbide and related materials – 1995. Proceedings of the 6th International conference on silicon carbide and related materials; 1995 September 18–21; Kyoto, Japan*. Bristol: IOP Publishing; 1996. p. 153–156 (Institute of Physics conference series; No. 142).
10. Steckl AJ, Li JP. Epitaxial growth of beta-SiC on Si by RTCVD with C_3H_8 and SiH_4 . *IEEE Transactions on Electron Devices*. 1992;39:64–74. DOI: 10.1109/16.108213.
11. Ottaviani L, Lazar M, Locatelli ML, Chante JP, Heera V, Skorupa W, et al. Annealing studies of Al-implanted 6H-SiC in an induction furnace. *Materials Science and Engineering: B*. 2002;91–92:325–328. DOI: 10.1016/S0921-5107(01)01043-1.
12. Wang Z, Liu W, Wang C. Recent progress in ohmic contacts to silicon carbide for high-temperature applications. *Journal of Electronic Materials*. 2016;45:267–284. DOI: 10.1007/s11664-015-4107-8.
13. Roccaforte F, Brezeanu G, Ganmon PM, Giannazzo F, Rascuna S, Saggio M. Schottky contacts to silicon carbide: physics, technology and applications. In: Zekentes K, Vasilevskiy K, editors. *Advancing silicon carbide electronics technology I. Metal contacts to silicon carbide: physics, technology, applications. Chapter 3*. Millersville: Materials Research Forum LLC; 2018. p. 127–190. DOI: 10.21741/9781945291852-3.
14. Skorupa W, Panknin D, Anwand W, Voelskow M, Ferro G, Monteil Y, et al. Flash lamp supported deposition of 3C-SiC (FLASiC) – a promising technique to produce high quality cubic SiC layers. *Materials Science Forum*. 2004;457–460:175–180. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.457-460.175.
15. Booker GR. Crystallographic imperfections in silicon. *Discussions of the Faraday Society*. 1964;38:298–304. DOI: 10.1039/DF9643800298.
16. Komarov FF, Solov'yev VS, Tishkov VS, Shiryayev SY. Thermal recrystallization of silicon amorphous layers after argon, oxygen and nitrogen ion implantation. *Radiation Effects*. 1983;69(3–4):179–189. DOI: 10.1080/00337578308217822.
17. Aksyanov IG, Компан МЕ, Кул'кова ИВ. [Raman scattering in mosaic silicon carbide films]. *Fizika tverdogo tela*. 2010;52(9):1724–1728. Russian.

18. Sorieul S, Costantini J-M, Gosmain L, Thomé L, Grob J-J. Raman spectroscopy study of heavy-ion-irradiated α -SiC. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2006;18(22):5235–5251. DOI: 10.1088/0953-8984/18/22/022.

19. Kazuchits NM, Korolik OV, Rusetsky MS, Kazuchits VN, Kirilkin NS, Skuratov VA. Raman scattering in diamond irradiated with high-energy xenon ions. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 2020;472:19–23. DOI: 10.1016/j.nimb.2020.03.034.

20. Soldatenko SA, Kuzmina VO. Substructure of the epitaxial film of β -SiC synthesized by pyrolysis of methane on (111) Si by the method of PPT [Internet]. In: *Sovremennye metody i tekhnologii sozdaniya i obrabotki materialov. Materialy XIII Mezhdunarodnoi nauchno-tekhnicheskoi konferentsii; 12–14 sentyabrya 2018 g.; Minsk, Belarus'* [Modern methods and technologies for the creation and processing of materials. Proceedings of the 13th International scientific and technical conference; 2018 September 12–14; Minsk, Belarus]. Minsk: [s. n.]; 2018 [cited 2022 March 21]. p. 169–175. Russian. Available from: <https://rep.bntu.by/handle/data/51257>.

Получена 22.04.2022 / исправлена 29.04.2022 / принята 06.05.2022.
Received 22.04.2022 / revised 29.04.2022 / accepted 06.05.2022.

ФИЗИКА ЯДРА И ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ЧАСТИЦ

ATOMIC NUCLEUS AND ELEMENTARY PARTICLE PHYSICS

УДК 004.4;004.6;004.9

СИСТЕМА УПРАВЛЕНИЯ ЯДЕРНЫМИ ЗНАНИЯМИ В РЕСПУБЛИКЕ БЕЛАРУСЬ

С. Н. СЫТОВА¹⁾

¹⁾Институт ядерных проблем БГУ, ул. Бобруйская, 11, 220006, г. Минск, Беларусь

Дан обзор основных понятий в области управления знаниями, в том числе ядерными, с учетом рекомендаций ООН и МАГАТЭ в сфере менеджмента знаний. Проведена оценка состояния систем управления ядерными знаниями в мире, странах Евразийского экономического союза и Республике Беларусь. Проанализированы информационно-аналитическая деятельность и специфика работы национального регулятора в области ядерной и радиационной безопасности – Департамента по ядерной и радиационной безопасности Министерства по чрезвычайным ситуациям Республики Беларусь (Госатомнадзор) – в сфере управления ядерными знаниями, а также названы лучшие отечественные практики и опыт в этой сфере. Дано описание современных информационных технологий для системы управления ядерными знаниями, включая дальнейшее развитие возможностей и инструментов информационных программных продуктов – Интеллектуальной информационной системы сотрудника Госатомнадзора для обеспечения контроля (надзора) в области ядерной и радиационной безопасности и электронного портала ядерных знаний Республики Беларусь *BelNET* (<https://belnet.bsu.by/>). Приведены основные принципы работы и дальнейшего развития системы управления ядерными знаниями в Республике Беларусь.

Ключевые слова: менеджмент знаний; ядерные знания; управление ядерными знаниями; информационная система; свободное программное обеспечение.

Образец цитирования:

Сытова С.Н. Система управления ядерными знаниями в Республике Беларусь. *Журнал Белорусского государственного университета. Физика*. 2022;2:87–98.
<https://doi.org/10.33581/2520-2243-2022-2-87-98>

For citation:

Sytova SN. Nuclear knowledge management system in the Republic of Belarus. *Journal of the Belarusian State University. Physics*. 2022;2:87–98. Russian.
<https://doi.org/10.33581/2520-2243-2022-2-87-98>

Автор:

Светлана Николаевна Сытова – заведующий лабораторией аналитических исследований.

Author:

Svetlana N. Sytova, head of the laboratory of analytical research.
sytova@inp.bsu.by
<https://orcid.org/0000-0002-2476-9979>



NUCLEAR KNOWLEDGE MANAGEMENT SYSTEM IN THE REPUBLIC OF BELARUS

S. N. SYTOVA^a

^a*Institute for Nuclear Problems, Belarusian State University,
11 Babrujskaja Street, Minsk 220006, Belarus*

The article provides an overview of the basic concepts in the field of knowledge management, taking into account the recommendations of the United Nations in this area, as well as the nuclear knowledge management from the perspective of the International Atomic Energy Agency. The assessment of the state of nuclear knowledge management in the world, Eurasian Economic Union countries and Republic of Belarus has been carried out. The information and analytical activities and the specifics of the work of the national regulator in the field of nuclear and radiation safety – Department of Nuclear and Radiation Safety of the Ministry for Emergency Situations of the Republic of Belarus (Gosatomnadzor) – in the field of nuclear knowledge management were analysed, as well as the best practices in this area in the Republic of Belarus. A description of modern information technologies for nuclear knowledge management system is given, including the further development of the capabilities and tools of software products – Intellectual information system of an employee of Gosatomnadzor to ensure control (supervision) in the field of nuclear and radiation safety and electronic portal of nuclear knowledge of the Republic of Belarus *BelNET* (<https://belnet.bsu.by/>). The basic principles for work and further development of nuclear knowledge management system in the Republic of Belarus are presented.

Keywords: knowledge management; nuclear knowledge; nuclear knowledge management; information system; free software.

Введение

Создаваемая в настоящее время система управления ядерными знаниями (СУЯЗ) в Республике Беларусь включает в себя разработку информационных технологий для интеллектуальной поддержки информационно-аналитической деятельности Департамента по ядерной и радиационной безопасности Министерства по чрезвычайным ситуациям Республики Беларусь (Госатомнадзор) с использованием методов и принципов управления ядерными знаниями, а также создание на базе таких технологий национального электронного портала ядерных знаний Республики Беларусь под эгидой Госатомнадзора.

В статье дан обзор основных понятий в области управления знаниями, в том числе ядерными, проведен анализ состояния СУЯЗ в мире и в Республике Беларусь. Рассмотрены лучшие практики и опыт в области управления ядерными знаниями в стране. Сформулированы основные принципы работы СУЯЗ в Республике Беларусь.

Понятия *управление ядерными знаниями* и *менеджмент ядерных знаний* являются синонимами и используются в статье в равной степени.

Менеджмент знаний

В Декларации о науке и использовании научных знаний ЮНЕСКО (принята 1 июля 1999 г.) подчеркивается важное значение свободного распространения результатов научной деятельности, для чего необходимо развитие электронных научных архивов и порталов на основе передовых информационных технологий [1].

ООН уделяет огромное внимание менеджменту знаний, организации и развитию систем менеджмента во всех областях знаний в мире [2], отмечая большие усилия крупных международных организаций в области менеджмента знаний, в том числе МАГАТЭ в области менеджмента ядерных знаний. Управление знаниями остается непростой задачей для всех организаций системы ООН. Согласно основополагающим положениям менеджмента знаний [3; 4], его следует рассматривать как процесс создания знаний и информации, обмена ими, их использования, а также управления знаниями и информацией. Правильно организованная система управления знаниями обеспечивает контроль за созданием новых знаний, процессами структуризации, кодификации и идентификации знаний, их передачи, защитой и обеспечением доступа к ним, эффективным использованием имеющихся знаний при принятии решений. Для реализации менеджмента знаний, включая обеспечение точности и доступности данных, создаются крупные информационные системы. Отсутствие таких систем приводит к наличию больших объемов несогласованных наборов данных и проблемам качества таких данных, функционированию несовместимых разрозненных хранилищ данных, что зачастую ведет к ошибочным выводам при принятии важных решений. Первыми работами в этой области можно назвать публикации [5; 6], в которых рассматривался системный подход к менеджменту знаний и информационных систем в этой области.

Национальный научный фонд США (*National Science Foundation*) (<https://www.nsf.gov/>) определяет три широкие категории типов данных: исследования, ресурсы и справочные коллекции [4]. Особенно важна первая категория, представляющая собой данные, собранные отдельными исследователями и небольшими исследовательскими группами. В существующих системах данных и ресурсах коллекции исследований зачастую теряются. По этой причине создание новых информационных инструментов и собственных программных средств для их сохранения и распространения является крайне важным.

Стандарт ИСО 30401:2018 «Системы менеджмента знаний. Основные требования» специально формулирует и конкретизирует основные понятия менеджмента знаний и информационных систем для его реализации, обеспечивает общую основу для интеграции системы управления знаниями и объясняет ее преимущества. Целью этого стандарта является поддержка организаций в разработке системы менеджмента, которая помогает создавать ценности через знания. Поскольку ИСО 30401:2018 не требует в данной части проведения внешнего аудита, то каждая организация может создавать СУЗ с учетом доступных ресурсов.

Согласно международному стандарту ИСО 9001:2015 «Системы менеджмента качества. Требования», данные – это факты об объекте, а информация – это значимые данные. Данные понимаются по-разному в разных отраслях. В своей базовой форме данные представляют собой набор различных символов, значение которых становится ясным только тогда, когда они связаны с контекстом. Путаница между понятием данных и понятием информации часто возникает из-за того, что информация состоит из данных. Кроме того, данные часто интерпретируются как факты в контексте разговорного значения и поэтому рассматриваются как информация. Можно отметить, что компьютеры очень хорошо обрабатывают данные. Сейчас они учатся понимать данные и извлекать из них информацию с помощью технологий машинного обучения.

Приведем пример данных: 30031965. Эти цифры могут иметь много смыслов. Но если данные связаны с контекстом, числовая последовательность представляет уже содержательную информацию: дата рождения 30.03.1965.

Информация предоставляет экспертные знания о фактах или людях. Вышеприведенная информация о дате рождения все еще имеет очень небольшую ценность, если неизвестно, какому человеку она принадлежит. Дополнительная связанная информация, такая как имя, создает знания о человеке.

Согласно стандарту ИСО 9000:2015 «Системы менеджмента качества. Основные положения и словарь», знание – человеческий актив или актив организации, позволяющий принимать эффективные решения и действовать в соответствии с контекстом. Компетентность – способность применять знания и навыки для достижения намеченных результатов.

Для создания эффективного менеджмента знаний, помимо указанных выше, разработан широкий круг международных и национальных стандартов, например австралийский стандарт AS 5037–2005 «Knowledge management – a guide», семейство стандартов CWA 14924 «European guide to good practice in knowledge management» Европейского комитета по стандартизации. Российская Федерация разработала свыше 20 стандартов в области менеджмента знаний, в их числе ГОСТ Р 53894–2016, ГОСТ Р 54874–2016, ГОСТ Р 54875–2011, ГОСТ Р 54876–2011 и др.

Ведущей международной организацией в области менеджмента знаний является Мировая система данных (*World Data System, WDS*) (<https://www.worlddatasystem.org/>). Это междисциплинарный орган Международного научного совета (*International Science Council*), созданный в 2008 г. В стратегическом плане WDS сформулировано долгосрочное видение мира, где передовые научные достижения эффективно используются в политике и социально-экономическом развитии, а все страны имеют равный доступ к научным данным и информации для реализации собственных путей устойчивого развития.

Согласно WDS общая сумма человеческих знаний к 1800 г. удваивалась каждые 50 лет, к 1950 г. – каждые 10 лет, к 1970 г. – каждые 5 лет, к 1990 г. – ежегодно. Количество статей на вики-порталах в настоящее время растет экспоненциально. Причем около 95 % общего объема знаний составляют неструктурированные данные и лишь 5 % – различные базы данных, т. е. тем или иным образом структурированная информация.

Все это означает, что в XXI в. больше нельзя полагаться на спонтанное распространение знаний. Они должны целенаправленно создаваться, консолидироваться, применяться и многократно использоваться [3]. Более того, следует стремиться к обеспечению открытого доступа к научной информации для всех в интересах глобального потока знаний, инноваций и социально-экономического развития. ООН и ЮНЕСКО поддерживают некоммерческое использование доступа к знаниям [1; 2].

Менеджмент ядерных знаний

В качестве яркого положительного примера систематизированного подхода к менеджменту знаний можно привести деятельность МАГАТЭ в области менеджмента ядерных знаний, активно проводимую с начала XXI в. [7–11].

Согласно концепции МАГАТЭ [8] управление ядерными знаниями – это комплексный систематический подход, применяемый на всех этапах жизненного цикла ядерных знаний, включая их идентификацию, совместное использование, защиту, распространение, передачу и сохранение. Для МАГАТЭ менеджмент знаний превратился во всестороннюю и проверенную временем ежедневную практику, а существующие стратегии управления знаниями постоянно корректируются и пересматриваются в свете уроков, извлеченных из опыта их осуществления.

Ядерные знания – это задокументированные и научно доказанные знания в области ядерной энергетики, широкий слой фундаментальных и прикладных знаний, необходимых для целостного понимания этой области науки. Фундаментальные научные ядерные знания накапливаются уже около 100 лет, но за последние 60 лет они получили дальнейшее развитие благодаря практическому опыту их применения.

Следует отметить, что ядерные знания характеризуются уникальным сочетанием факторов, которые делают управление ими особенно ответственным. Этими факторами являются требования к безопасности, сложность, необходимость участия правительственных структур, высокие затраты, длительные сроки, повышенные требования к образованию и переподготовке кадров.

Качественный состав ядерных знаний включает такие области науки и техники, как ядерная физика, ядерная астрофизика, физика элементарных частиц, атомная и молекулярная физика, физика конденсированных сред, термоядерные исследования и технологии, химия, науки о жизни, науки о Земле, атомная энергетика, ядерный топливный цикл и радиоактивные отходы, неядерная энергетика, инженерные и измерительные приборы, экономика и право, медицина, меры безопасности и др.

Ядерные знания уникальны во многих отношениях. Они отличаются от знаний, разрабатываемых и используемых в других областях. Здесь, помимо проблем безопасности, обязательно должны учитываться аспекты нераспространения, связанные с двойным (мирным и немирным) характером ядерных технологий. Также следует отметить постоянное пристальное внимание к новостям в области ядерных знаний со стороны общественности, которая в силу недостатка информации и (или) неполноты знаний зачастую генерирует разного рода фобии и информационные вбросы.

Строительство Белорусской АЭС означает формирование в стране атомной отрасли и остро ставит проблему подготовки специалистов в различных областях физики, техники, химии, биологии, а также применения ядерно-физических методов в науке и технике, ядерной медицине и т. д. Для создания полноценной СУЯЗ в Республике Беларусь необходима целенаправленная национальная политика по управлению информационными ресурсами и знаниями в целях сохранения и развития их на уровне, обеспечивающем в том числе безопасное, устойчивое и эффективное развитие ядерной энергетики и промышленности страны. Специфика Республики Беларусь состоит в исторической миссии белорусского народа по преодолению последствий, анализу причин и уроков чернобыльской аварии, а также в строительстве первой отечественной атомной станции, большом научном потенциале страны в области ядерных знаний, накопленном начиная с середины прошлого века, наличии развитой экономики, активно использующей разнообразные источники ионизирующего излучения.

Политика МАГАТЭ направлена на то, чтобы каждая развитая страна, формирующая собственную атомную отрасль, самостоятельно разработала и поддерживала национальный портал ядерных знаний, интегрированный в мировую систему менеджмента ядерных знаний. В рамках своего сайта (<https://www.iaea.org/>) МАГАТЭ поддерживает функционирование нескольких порталов и информационных ресурсов в области ядерных знаний. Основным ресурсом МАГАТЭ в менеджменте ядерных знаний является портал *NUCLEUS* (<https://www.iaea.org/resources/nucleus-information-resources>). Он представляет собой общий портал, позволяющий получить доступ к более чем 130 источникам информации МАГАТЭ по научным, техническим и нормативно-правовым вопросам, включая базы данных, веб-сайты, приложения, публикации, нормативные документы по безопасности и учебные материалы.

Созданная МАГАТЭ в 1970 г. Международная система ядерной информации (*International Nuclear Information System, INIS*) (<https://www.iaea.org/resources/databases/inis>) является одной из крупнейших в мире коллекций опубликованной информации по мирному использованию ядерной науки и техники. Система INIS содержит свыше 600 тыс. полных текстов и 400 тыс. библиографических записей. Она поддерживает многоязычный тезаурус на арабском, китайском, английском, французском, немецком, японском, русском и испанском языках, обеспечивая перевод тысяч технических терминов и помогая в навигации и поиске.

С 2021 г. МАГАТЭ акцентирует внимание на менеджменте знаний в области ядерной безопасности, которая является подмножеством ядерных знаний [9], а также на компьютерной безопасности в рамках ядерной безопасности [10]. Отметим активное развитие в последнее время семантических технологий [11] в применении к данной области.

Приведем примеры мировых порталов по ядерным знаниям, которые поддерживает МАГАТЭ: Европейская сеть ядерного образования (*European Nuclear Education Network, ENEN*) (<http://www.enen.eu/>), Азиатская сеть образования в области ядерных технологий (*Asian Network for Education in Nuclear Tech-*

nology, ANENT) (<http://www.anentweb.org/>), Африканская сеть образования в области ядерной науки и технологии (*African Network for Education in Nuclear Science and Technology*, AFRA-NEST) (<https://www.iaea.org/services/networks/afra-nest>), Латиноамериканская образовательная сеть по ядерным технологиям (*Latin American Network for Education in Nuclear Technology*, LANENT) (<https://www.iaea.org/services/networks/lanent>). Региональная сеть «Образование и подготовка специалистов в области ядерных технологий» (STAR-NET) (<https://www.star-net.online/ru/>) учреждена в 2015 г. и объединяет 15 университетов из 8 стран бывшего Советского Союза, в том числе 3 белорусских вуза – БГУ, Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Белорусский национальный технический университет.

Практически вся информация на указанных порталах, за исключением сети STAR-NET, представлена на английском языке. Все эти порталы закрыты для незарегистрированных посетителей. Регистрация не является общедоступной. Используется технология системы управления обучением CLP4NET (*Cyber Learning Platform for Network Education and Training*) (<https://elearning.iaea.org/m2/>), основанная на системе Moodle (<https://moodle.org/>), являющейся свободным программным обеспечением (СПО).

Из стран Евразийского экономического союза в области создания и развития СУЯЗ следует выделить только Российскую Федерацию. Остальные страны, даже имеющие атомные станции, не проводят сколько-нибудь видимой политики в области управления ядерными знаниями. Государственная корпорация по атомной энергии «Росатом» (далее – Росатом) (<https://rosatom.ru/>) уделяет большое внимание управлению знаниями, в том числе ядерными. Согласно официальному сайту корпорации, в основе СУЯЗ Росатома лежит представление о жизненном цикле корпоративных знаний – от идеи, неформализованного знания, его формализации и переноса на материальные носители до момента коммерциализации знаний в форме охраняемых результатов интеллектуальной деятельности. Сам портал ядерных знаний Росатома является закрытым.

Очень важная составляющая работы по управлению ядерными знаниями в Российской Федерации – научный портал *Атомная энергия 2.0* (<https://www.atomic-energy.ru/>). Каждый день на нем размещается минимум 30 новостей. Портал обладает сложной продуманной таксономией. Как сказано на портале, *Атомная энергия 2.0* – самое крупное и наиболее посещаемое в Российской Федерации и странах СНГ цифровое СМИ атомной отрасли, выходящее в сотрудничестве со многими деловыми, научными, государственными, образовательными, общественными и экологическими организациями с 2008 г.

Ядерные знания в Республике Беларусь

В республике есть ряд крупных организаций, работающих в области ядерных технологий, обеспечивающих ядерную и радиационную безопасность, осуществляющих экспертизу документов и подготовку специалистов для ядерной энергетики. Среди них Объединенный институт энергетических и ядерных исследований – Сосны (ОИЭЯИ – Сосны) НАН Беларуси, Белорусская АЭС, предприятие «Экорес», компания «Изотопные технологии» и многие другие организации, предприятия и учреждения, ведущие вузы страны. С вводом энергоблока № 1 Белорусской АЭС Республика Беларусь вошла в престижный клуб стран с атомной энергетикой.

Госатомнадзор, выполняющий функции национального регулятора в области ядерной и радиационной безопасности, разработал и постоянно совершенствует собственную корпоративную стратегию управления знаниями, которая полностью соответствует принципам МАГАТЭ по управлению ядерными знаниями на уровне организации.

МАГАТЭ часто обращает внимание на лучшие практики и опыт [7]. Это совокупность профессиональных процедур, признанных правильными и наиболее эффективными. В Республике Беларусь такими лучшими практиками и опытом в области управления ядерными знаниями являются:

1. Деятельность Госатомнадзора. (Поскольку Госатомнадзор отвечает за установление регулирующих требований в области обеспечения ядерной и радиационной безопасности и контроль за их соблюдением, несет ответственность за эффективную защиту населения и территорий от ядерных угроз и рисков, а также от вредного воздействия ионизирующего излучения, т. е. обеспечивает менеджмент ядерной безопасности в стране, являющийся подмножеством менеджмента ядерных знаний [7], то фактически вся деятельность Госатомнадзора лежит в русле управления ядерными знаниями в Республике Беларусь. Его сайт (<https://gosatomnadzor.mchs.gov.by/>) содержит несколько крупных разделов, в частности раздел «Законодательство» (<https://gosatomnadzor.mchs.gov.by/zakonodatelstvo/>), где размещены практически все документы национальной системы нормативного правового регулирования в области обеспечения ядерной и радиационной безопасности (действующие и разрабатываемые), и раздел «Лицензирование» (<https://gosatomnadzor.mchs.gov.by/litsenzirovaniel/>), включающий полный перечень документов, необходимую справочную информацию, реестр лицензий, материалы для оценки знаний, в том числе список вопросов к экзаменам по оценке знаний.)

2. Организация и проведение обучения в различных областях ядерной и радиационной безопасности в рамках разнообразных обучающих курсов и семинаров, в том числе под эгидой МАГАТЭ, для сотрудников предприятий и организаций страны, а также регулярный обмен опытом в сфере ядерной и радиационной безопасности на международных форумах, конференциях, семинарах. (Это является важной составляющей СУЯЗ в Республике Беларусь.)

3. Организация и проведение Госатомнадзором первых общественных слушаний перед выдачей лицензии на эксплуатацию энергоблока № 1 Белорусской АЭС 30 апреля 2021 г. (Мероприятие проходило в «гибридном» формате с девятью активными студиями, работавшими в режиме видео-конференц-связи. Ответы на заданные в ходе слушаний вопросы были размещены на сайте Госатомнадзора. Таким образом решается задача формирования положительного отношения населения к ядерной энергетике.)

4. Проведение в Госатомнадзоре встреч со студентами белорусских вузов и деятельность профессорско-преподавательского состава ведущих отечественных вузов в рамках сети STAR-NET. (Однако обеспечение открытого доступа к лекциям и другим материалам этой сети могло бы существенно повысить интерес белорусской студенческой аудитории к ядерным знаниям, поскольку, как говорилось выше, специальных материалов и курсов на русском языке в открытом доступе на учебных и научных порталах в области ядерных знаний в мире практически нет.)

5. Функционирование Интеллектуальной информационной системы сотрудника Госатомнадзора для обеспечения контроля (надзора) в области ядерной и радиационной безопасности (далее – ИИСН ГАН). (С ее помощью в настоящее время в Республике Беларусь на уровне регулирующего органа ведется весь учет источников ионизирующего излучения, учет ядерного материала с отчетностью перед МАГАТЭ, надзор за строительством и функционированием Белорусской АЭС.)

6. Функционирование электронного портала ядерных знаний Республики Беларусь *BelNET* (*Belarusian Nuclear Education and Training Portal*) (<https://belnet.bsu.by/>).

Информационные системы для создания СУЯЗ

Как отмечалось выше, для реализации эффективной системы управления знаниями (в том числе ядерными) необходимо хорошо продуманное программное обеспечение, особенно когда имеются распределенные среды данных и разнообразные программные продукты для работы с ними.

Основой информационной поддержки СУЯЗ в Республике Беларусь в настоящее время являются две белорусские разработки на основе СПО.

ЮНЕСКО [1] активно поддерживает СПО, открытый доступ, открытые данные, открытые образовательные ресурсы, которые позволяют свободно и законно обмениваться информацией, предоставляя широкие возможности для обмена знаниями и повышения качества принятия решений. Выбор СПО для белорусских разработок подробно обсуждался в статьях [12; 13].

ИИСН ГАН (система *eLab-Control*) на основе СПО (рис. 1) разработана в рамках государственной научно-технической программы «Интеллектуальные информационные технологии» на 2016–2020 гг. [12–14]. Она включает следующие разделы:

1. Контроль (надзор) за обеспечением безопасности при сооружении и вводе в эксплуатацию Белорусской АЭС, включая контроль (надзор) за оборудованием, системами и элементами энергоблоков № 1, 2 Белорусской АЭС.

2. Контроль (надзор) за радиационной безопасностью источников ионизирующего излучения.

3. Модуль учета и контроля ядерных материалов, отработавшего ядерного материала и радиоактивных отходов (учет и контроль ядерных материалов в рамках этого модуля реализован в строгом соответствии с требованиями МАГАТЭ в данной области).

4. Общая информация и вспомогательные инструменты.

В ИИСН ГАН осуществлен перенос данных из старых информационных систем Госатомнадзора. В результате работ по созданию системы проведено программное оснащение свыше 50 рабочих мест в Госатомнадзоре, его территориальных подразделениях, в том числе в областных центрах, на площадке Белорусской АЭС.

Вторая разработка, выполненная в рамках государственных программ научных исследований в 2014–2018 гг., – портал *BelNET* (рис. 2). В рамках его создания было разработано программное обеспечение *eLab-Science* – оригинальная система управления контентом для создания учебно-научных порталов различных профилей на базе СПО [15]. Также на ее основе созданы научный портал *CoExAN* (<https://coexan.bsu.by>) проекта «Collective excitations in advanced nanostructures» программы «Горизонт-2020» и электронный портал *eLab* (<https://elab.bsu.by/>), посвященный системе электронного документооборота аккредитованной испытательной лаборатории *eLab*.

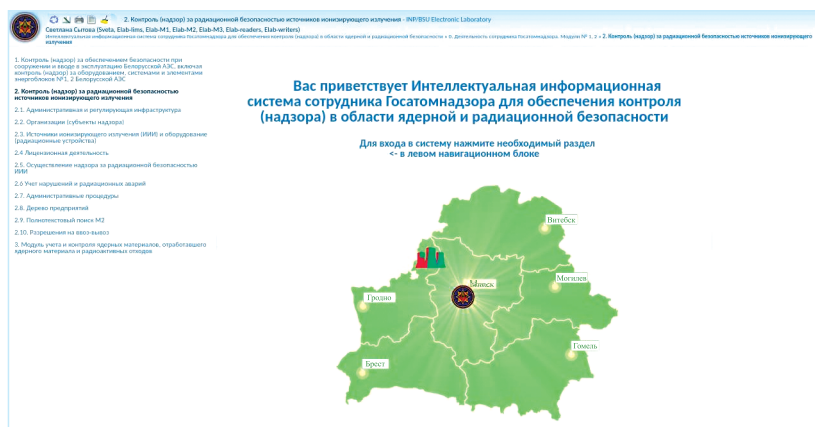


Рис. 1. Интеллектуальная информационная система сотрудника Госатомнадзора (раздел 2)

Fig. 1. Intellectual information system of an employee of Gosatomnadzor (section 2)



Рис. 2. Портал BelNET

Fig. 2. Portal BelNET

В рамках системы управления контентом *eLab-Science* реализованы все необходимые функции портала, включая возможность удаленной правки структуры портала и занесения документов, разнообразной сортировки и фильтрации, а также несколько уровней доступа к документам в зависимости от прав пользователей. Созданы специальные инструменты разработчика контента (редакторы), обеспечивающие формирование ресурсов и доступ к ним: редактор разделов портала, позволяющий изменять структуру портала онлайн; редактор типов ресурсов для добавления новых типов ресурсов к уже существующим; редактор самих ресурсов; редактор систематизации ресурсов, обеспечивающий размещение ресурса в одном или нескольких разделах портала; редактор доступа к файлам, описывающий тип доступа к ресурсу для различных групп пользователей; редактор структуры портала; редактор содержания ресурса; редактор контрольных вопросов теста лабораторной работы; редактор ответов на вопросы теста.

На портале различаются следующие группы пользователей:

- 1) анонимный пользователь, имеющий возможность чтения материалов, находящихся в открытом доступе;
- 2) зарегистрированный пользователь, имеющий возможность выполнения лабораторных работ на портале и чтения материалов с соответствующим уровнем доступа;
- 3) авторизованный пользователь, имеющий возможность чтения материалов с соответствующим уровнем доступа и редактирования информации на портале;
- 4) администратор портала, отвечающий за контент;
- 5) системный администратор портала, осуществляющий техническую поддержку.

Создание в Республике Беларусь полноценного национального электронного портала ядерных знаний с нуля – задача, которую целесообразно решать в несколько этапов. Первые этапы были реализованы в 2014–2020 гг. с разработкой и внедрением указанных выше программных продуктов. Портал ядерных знаний *BelNET*, который активно растет и развивается, является прототипом большого национального портала.

Обе системы (*eLab-Control* и *eLab-Science*) разработаны на одних и тех же принципах в рамках фреймворка *eLab*, хотя имеют разный интерфейс. Фреймворк *eLab* (от англ. *framework* – остов, каркас, структура) – это шаблон для программной платформы, на основе которого можно развивать различные информационные продукты для разнообразных применений, в том числе для контроля качества горюче-смазочных материалов в Вооруженных силах Республики Беларусь (*eLab-GCM*), системы для аккредитованных испытательных лабораторий мясо-молочной промышленности (*eLab-Meat*) и др. [12; 13]. СПО, используемое во всех программных продуктах *eLab* (операционная система *Debian GNU/Linux*, веб-сервер *Apache*, сервер баз данных *Firebird*, сервер приложений *PHP*), регулярно обновляется до последних версий. Работа осуществляется через веб-интерфейс в многопользовательском режиме с разделением прав доступа посредством стандартных браузеров. Фреймворк *eLab* постоянно развивается и совершенствуется. На программные продукты *eLab* получены пять свидетельств Национального центра интеллектуальной собственности Республики Беларусь о регистрации компьютерной программы.

Сотрудники Госатомнадзора, которые будут активно работать в рамках создаваемого национального портала ядерных знаний, привыкли к интерфейсу ИИСН ГАН (система *eLab-Control*), предоставляющему существенно больше инструментов и функций работы с данными по сравнению с системой *eLab-Science*. Поэтому в настоящий момент проводится развитие системы *eLab-Control* с добавлением в нее редакторов системы *eLab-Science* и новой функциональности, в том числе полнотекстового поиска по сканированным документам, что чрезвычайно актуально ввиду наличия огромного количества документов на бумажных носителях.

Принципы создания и контент портала *BelNET*

Единственным полноценным открытым порталом ядерных знаний в Республике Беларусь в настоящий момент является портал *BelNET*.

В работах [12; 13] рассматривались система *eLab-Control* и фреймворк *eLab* с точки зрения процессного системного подхода [5; 6]. Для достижения целей, которые ставятся при автоматизации процесса, этот подход предполагает исследование всех его взаимосвязанных подпроцессов: их разбиение, детализацию и анализ, определение участников, руководителей, их обязанностей и т. д. В применении к менеджменту знаний такой метод означает взаимосвязанный систематический подход к процессу создания, получения, преобразования, развития, распространения, передачи, идентификации и сохранения знаний, т. е. коллективного использования знаний.

В статье [12] приведена схема функциональной структуры ИИСН ГАН (система *eLab-Control*) в нотации IDEF0 в соответствии с РД IDEF0–2000 «Методология функционального моделирования IDEF0» [16]. На рис. 3 представлена аналогичная схема для портала *BelNET* (система *eLab-Science*). Данная схема отражает информационные связи между элементами (подсистемами) информационной системы и внешней средой, которые осуществляются посредством поступающих в систему извне либо формируемых пользователями различных типов ресурсов: документов, статей, видеофайлов, содержимого баз данных и т. д. На выходе во внешнюю среду система выдает формируемые в электронном виде информационные потоки (контент портала), систематизированные в соответствии с внутренними семантическими алгоритмами на основе базовых понятий, определяемых тезаурусами. Все процессы в системе регламентируются нормативными правовыми актами (НПА) различного уровня.

На рис. 3 представлена схема верхнего уровня A0. Далее можно привести схемы следующего уровня в нотации IDEF1, отображающие информационные потоки, их структуру и взаимосвязи внутри системы: «Управлять деятельностью» (уровень A1), «Создать ресурс» (уровень A2), «Отобразить ресурс на портале (индексировать, систематизировать, определить права доступа)» (уровень A3), «Создать механизмы, обеспечивающие функционирование СУЯЗ» (уровень A4).

Другая сторона процессного системного подхода [5; 6] может быть представлена на системном уровне, как на рис. 4. Здесь изображены четыре основных компонента бизнес-процесса в области менеджмента ядерных знаний, реализованных и связанных между собой в базе данных системы *eLab-Science* через процедуры, триггеры, вспомогательные таблицы. Эти компоненты – менеджмент пользователей, структура и разделы, ресурсы, систематизация и доступ. Данная схема усовершенствована по сравнению со схемой, представленной в работе [15]. Наружные стрелки описывают внешние информационные потоки. Тезаурусы и глоссарии также являются ресурсами, формируемыми на общих с остальными ресурсами принципах. На основе тезаурусов строится таксономия (иерархическая структура портала). Информационные потоки на выходе (в центре схемы) составляют контент портала.

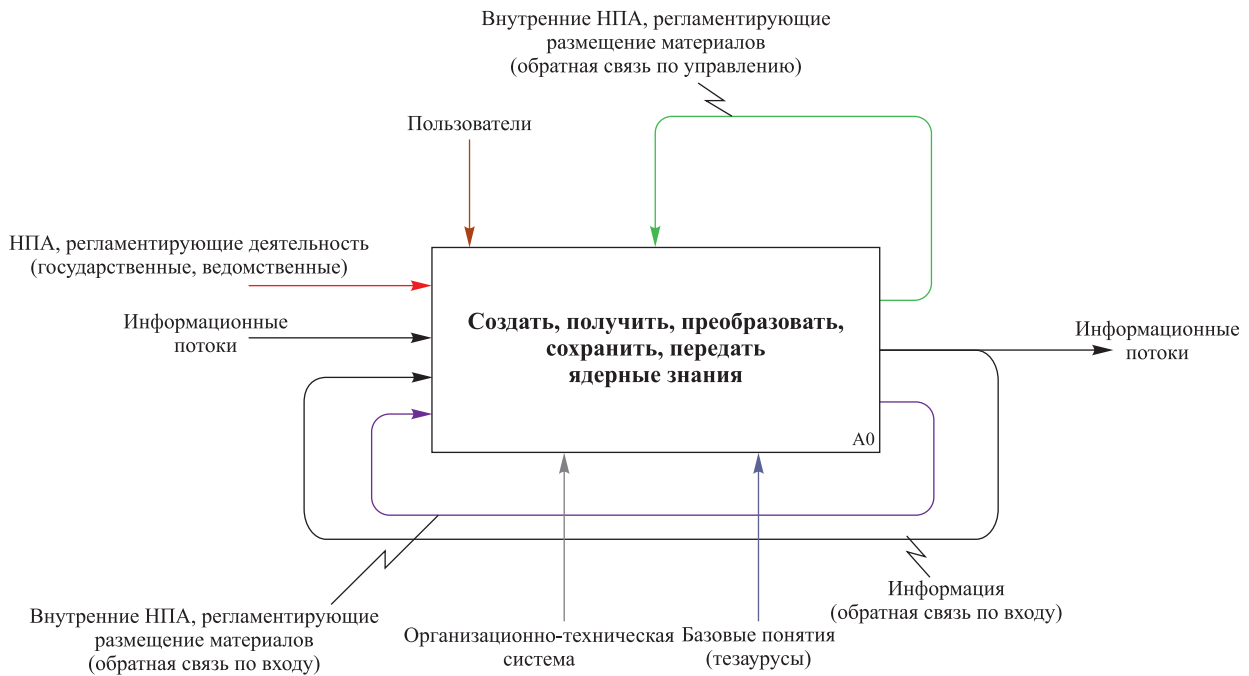


Рис. 3. Схема функциональной структуры портала BelNET в нотации IDEF0

Fig. 3. Diagram of the functional structure of portal BelNET in notation IDEF0

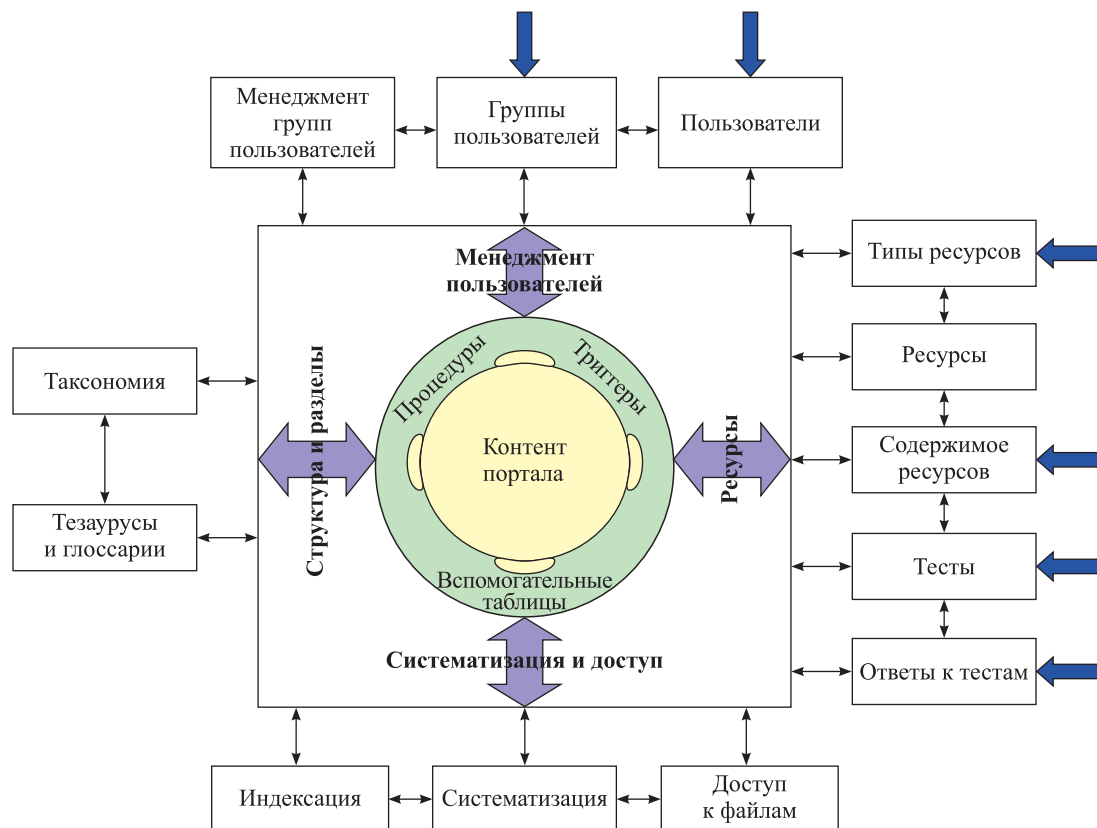


Рис. 4. Схема процессного системного подхода в eLab-Science

Fig. 4. Scheme of the process system approach in eLab-Science

Контент любого портала – это информация, размещенная на его страницах. Наполнение портала информацией и заполнение базы знаний, разработка специальных материалов для дистанционного обучения – трудоемкая и длительная процедура. Очевидно, что формирование контента портала является творческим процессом, который требует нетривиального подхода на каждом этапе своего осуществления.

Контент портала *BelNET* в области ядерных знаний, созданный силами преподавателей и научных сотрудников БГУ и ОИЭЯИ – Сосны, включает специально разработанный глоссарий, монографии, учебники, материалы международных научных конференций, аналитические обзоры терминов «Физика ионизирующего излучения» и «Дозиметрические единицы» с учетом различных регламентирующих документов, онлайн-цикл лабораторных работ для студентов младших курсов вузов и школьников по изучению прохождения ионизирующего излучения через вещество. Контент в области менеджмента ядерных знаний включает тезаурус, специализированные учебные модули «Менеджмент ядерных знаний» и «Ядерная энергетика как фактор стабильного энергетического развития». Эти модули состоят из видеолекций, лабораторных работ и тестовых заданий к ним. Разработаны оригинальные лекционные курсы «Водно-химический режим», «Радиохимия», «Радиометрия» и др. Выложены в открытый доступ материалы универсального лабораторного комплекса по ядерной физике.

В 2020 г. в разделе «Наука» созданы новые подразделы: «Ведущие научные центры», «Ведущие научные журналы», «Пандемия COVID-19», в которых размещается актуальная информация по данным темам. В 2021 г. добавлены подразделы «Коллайдеры и линейные ускорители», «Лазеры на свободных электронах», «Термоядерный синтез», «Передовые компьютерные технологии». Разработан ознакомительный обзорный онлайн-курс лекций «Нелинейная динамика излучения пучков заряженных частиц в пространственно-периодических структурах». В разделе «Практика» создан подраздел «Международные организации в области ядерной и радиационной безопасности». Кроме того, ежедневно публикуется информация и даются ссылки на важные новости из мира ядерных знаний.

В 2014 г. была разработана достаточно сложная таксономия портала *BelNET*. Также реализован оригинальный инструмент для быстрого перехода к необходимой информации – раздел «Ядерное образование и обучение», ссылки на который находятся в каждом разделе, подразделе и так далее до самого нижнего уровня вложенности структуры портала.

В сентябре 2021 г. на портале *BelNET* создан раздел «Научный архив» (<https://belnet.bsu.by/article/1453>). Он является прототипом специализированной информационной архивной онлайн-системы управления ядерными знаниями – инструмента для быстрой бесплатной свободной публикации в электронном архиве в интернете черновиков статей, предпубликаций, научных отчетов, технической информации и других материалов в области ядерных знаний, в том числе в области атомной энергетики, ядерных исследований и технологий. В будущем эта архивная онлайн-система будет преобразована в белорусский электронный научный архив для свободной публикации материалов в области фундаментальных и прикладных исследований и разработок естественно-научного и социально-гуманитарного профиля.

В перспективе на портале должен быть увеличен объем материалов практической направленности, охватывающих широкий диапазон ядерных знаний, полученных в Республике Беларусь в результате деятельности по ликвидации последствий чернобыльской катастрофы, – от принятия решения о строительстве первой атомной станции, самого строительства до ввода ее в эксплуатацию. Также важны материалы, посвященные источникам ионизирующего излучения, генерирующему оборудованию и т. д.

Большинство материалов портала *BelNET* представлены на русском языке. Цель публикации актуальных мировых новостей в области ядерных знаний, свежих поступлений со ссылками на ведущие мировые научные площадки (сайты МАГАТЭ, ЦЕРН и др.) – проинформировать и заинтересовать читателей передовыми достижениями во всех областях и направлениях ядерных знаний, предоставив им возможность в дальнейшем углубить познания в данных областях на основе оригинальных публикаций.

Все материалы портала общедоступны. Единственное, для выполнения лабораторных заданий предусмотрена свободная регистрация в целях обеспечения учета результатов выполнения тестов к лабораторным работам для конкретного пользователя.

С 2016 г. портал *BelNET* размещен на сервере БГУ (<https://belnet.bsu.by/>). Все это время он функционирует без сбоев и аварийных ситуаций в режиме 24/7.

Количество посещений портала *BelNET*, согласно счетчикам, установленным на портале, за 2021 г. вплотную приблизилось к 150 тыс. Его посещают пользователи из России, Беларуси, Украины, США, Великобритании, Германии, Казахстана, Молдовы, Армении, Турции, Литвы, Чехии, Болгарии и других стран.

Заключение

ООН [2] и МАГАТЭ [7–11] уделяют огромное внимание менеджменту знаний во всех областях, в том числе в области ядерных знаний.

СУЯЗ в Республике Беларусь в первую очередь должна следовать лучшим образцам менеджмента ядерных знаний (МАГАТЭ, Росатом, портал *Атомная энергия 2.0*), основываясь на требованиях законо-

дательства и тех условиях, которые сложились в стране. Чем активнее предприятия и организации будут взаимодействовать с Госатомнадзором, создавая общую устойчивую среду, тем эффективнее будет работать СУЯЗ.

Опыт по созданию и обеспечению функционирования портала ядерных знаний *BelNET*, разработке системы управления контентом учебно-научного портала *eLab-Science*, обеспечивающей формирование всех необходимых типов материалов на таком портале, подготовке оригинальных материалов в широком диапазоне ядерных знаний (ядерная физика, радиационная химия, прикладные области и др.) используется при создании национального электронного портала ядерных знаний Республики Беларусь под эгидой Госатомнадзора.

Назовем основные принципы работы и дальнейшего развития СУЯЗ в Республике Беларусь:

1. Все программное обеспечение, используемое и разрабатываемое, должно быть основано на СПО и представлено в открытых кодах.
2. В рамках СУЯЗ должны широко использоваться семантические технологии – таксономии и тезаурусы, разработанные в соответствии с рекомендациями МАГАТЭ и лучшими мировыми практиками в области менеджмента ядерных знаний с учетом белорусской истории и специфики в области ядерных знаний, а также на основании опыта создания портала *BelNET*.
3. Создаваемый национальный электронный портал ядерных знаний по возможности должен максимально содержать общедоступные материалы в открытом доступе.
4. К сотрудничеству должны активно привлекаться работники предприятий и организаций, научно-исследовательских институтов и вузов Республики Беларусь под руководством Госатомнадзора.
5. Лучшие практики в области управления ядерными знаниями как в мире, так и в Республике Беларусь должны активно развиваться.

Данная работа выполняется в рамках мероприятия 13 «Выполнение работ по оказанию научно-технической поддержки Министерству по чрезвычайным ситуациям Республики Беларусь в области обеспечения ядерной и радиационной безопасности» подпрограммы 3 «Научное обеспечение эффективной и безопасной работы Белорусской атомной электростанции и перспективных направлений развития атомной энергетики» государственной программы «Наукоемкие технологии и техника» на 2021–2025 гг.

Библиографические ссылки

1. Rodes JM, Piejut G, Plas E. *Memory of the information society*. Vinson I, Abid A, editors. Paris: Jouve; 2003. 98 p.
2. Dumitriu P. *Knowledge management in the United Nations System*. Geneva: Joint Inspection Unit of the United Nations System; 2016. 74 p.
3. Tiwana A. *Knowledge management toolkit. Practical techniques for building a knowledge management system*. Hoboken: Prentice Hall PTR; 1999. 640 p.
4. Parsons MA, Godøy Ø, LeDrew E, de Bruin TF, Danis B, Tomlinson S, et al. A conceptual framework for managing very diverse data for complex, interdisciplinary science. *Journal of Information Science*. 2011;37(6):555–569. DOI: 10.1177/0165551511412705.
5. Young S. Organization as a total system. *California Management Review*. 1968;10(3):21–32. DOI: 10.2307/41164114.
6. Gorry GA, Scott-Morton MS. A framework for management information systems. *Sloan Management Review*. 1971;13:510–571.
7. *Comparative analysis of methods and tools for nuclear knowledge preservation*. Vienna: International Atomic Energy Agency; 2011. 102 p. (IAEA nuclear energy series; No. NG-T-6.7).
8. *Knowledge management for nuclear research and development organizations*. Vienna: International Atomic Energy Agency; 2012. 72 p. (IAEA tecdoc series; No. 1675).
9. *Managing nuclear safety knowledge: national approaches and experience*. Vienna: International Atomic Energy Agency; 2021. 45 p. (Safety reports series; No. 105).
10. *Computer security for nuclear security*. Vienna: International Atomic Energy Agency; 2021. 86 p. (IAEA nuclear security series; No. 42-G).
11. *Exploring semantic technologies and their application to nuclear knowledge management*. Vienna: International Atomic Energy Agency; 2021. 62 p. (IAEA nuclear energy series; No. NG-T-6.15).
12. Сытова СН, Дунец АП, Коваленко АН, Мазаник АЛ, Сидорович ТП, Черепица СВ. Информационная система *eLab* для аккредитованных испытательных лабораторий. *Информатика*. 2017;3(55):49–61.
13. Sytova S. Information tool for multifarious scientific and practical research. In: Korzhik M, Gektin A, editors. *Engineering of scintillation materials and radiation technologies. Selected articles of ISMART-2018*. Cham: Springer; 2019. p. 281–292 (Springer proceedings in physics; volume 227). DOI: 10.1007/978-3-030-21970-3_21.
14. Сытова СН, Дунец АП, Коваленко АН, Черепица СВ. Информационная система учета и контроля ядерного материала. *Доклады БГУИР*. 2021;19(4):94–102. DOI: 10.35596/1729-7648-2021-19-4-94-102.
15. Sytova SN. Belarusian software for nuclear knowledge management. *Nuclear Physics and Atomic Energy*. 2021;22(1):104–110. DOI: 10.15407/jnpae2021.01.104.
16. Marka DA, McGowan CL. *SADT: structured analysis and design technique*. New York: McCraw-Hill; 1988. 392 p.

References

1. Rodes JM, Piejut G, Plas E. *Memory of the information society*. Vinson I, Abid A, editors. Paris: Jouve; 2003. 98 p.
2. Dumitriu P. *Knowledge management in the United Nations System*. Geneva: Joint Inspection Unit of the United Nations System; 2016. 74 p.
3. Tiwana A. *Knowledge management toolkit. Practical techniques for building a knowledge management system*. Hoboken: Prentice Hall PTR; 1999. 640 p.
4. Parsons MA, Godøy Ø, LeDrew E, de Bruin TF, Danis B, Tomlinson S, et al. A conceptual framework for managing very diverse data for complex, interdisciplinary science. *Journal of Information Science*. 2011;37(6):555–569. DOI: 10.1177/0165551511412705.
5. Young S. Organization as a total system. *California Management Review*. 1968;10(3):21–32. DOI: 10.2307/41164114.
6. Gorry GA, Scott-Morton MS. A framework for management information systems. *Sloan Management Review*. 1971;13:510–571.
7. *Comparative analysis of methods and tools for nuclear knowledge preservation*. Vienna: International Atomic Energy Agency; 2011. 102 p. (IAEA nuclear energy series; No. NG-T-6.7).
8. *Knowledge management for nuclear research and development organizations*. Vienna: International Atomic Energy Agency; 2012. 72 p. (IAEA tecdoc series; No. 1675).
9. *Managing nuclear safety knowledge: national approaches and experience*. Vienna: International Atomic Energy Agency; 2021. 45 p. (Safety reports series; No. 105).
10. *Computer security for nuclear security*. Vienna: International Atomic Energy Agency; 2021. 86 p. (IAEA nuclear security series; No. 42-G).
11. *Exploring semantic technologies and their application to nuclear knowledge management*. Vienna: International Atomic Energy Agency; 2021. 62 p. (IAEA nuclear energy series; No. NG-T-6.15).
12. Sytova SN, Dunets AP, Kovalenko AN, Mazanik AL, Sidorovich TP, Charapitsa SV. Information system *eLab* for accredited testing laboratories. *Informatika*. 2017;3(55):49–61. Russian.
13. Sytova S. Information tool for multifarious scientific and practical research. In: Korzhik M, Gektin A, editors. *Engineering of scintillation materials and radiation technologies. Selected articles of ISMART-2018*. Cham: Springer; 2019. p. 281–292 (Springer proceedings in physics; volume 227). DOI: 10.1007/978-3-030-21970-3_21.
14. Sytova SN, Dunets AP, Kavalenka AN, Charapitsa SV. Information system for nuclear material accounting and control. *Doklady BGUIR*. 2021;19(4):94–102. Russian. DOI: 10.35596/1729-7648-2021-19-4-94-102.
15. Sytova SN. Belarusian software for nuclear knowledge management. *Nuclear Physics and Atomic Energy*. 2021;22(1):104–110. DOI: 10.15407/jnpae2021.01.104.
16. Marka DA, McGowan CL. *SADT: structured analysis and design technique*. New York: McGraw-Hill; 1988. 392 p.

Получена 18.04.2022 / исправлена 20.04.2022 / принята 06.05.2022.
Received 18.04.2022 / revised 20.04.2022 / accepted 06.05.2022.

ЮБИЛЕИ

JUBILEES

**Сергей Николаевич
ЧЕРЕНКЕВИЧ**

**Sergei Nikolaevich
CHERENKEVICH**



В апреле 2022 г. исполнилось 80 лет академику НАН Беларуси, доктору биологических наук, профессору Сергею Николаевичу Черенкевичу.

Сергей Николаевич родился 20 апреля 1942 г. в д. Поленичицы Барановичского района Брестской области. В 1959 г. после окончания Столовичской средней школы Барановичского района поступил на физический факультет БГУ, который окончил в 1964 г. на кафедре ядерной физики. В том же году поступил в аспирантуру БГУ. В 1969 г. защитил диссертацию на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности «оптика» на тему «Исследование люминесценции ДНК и ДНП». В 1970 г. получил звание доцента.

С. Н. Черенкевич работал на кафедре ядерной физики, а с 1973 г. (т. е. с момента основания) – на кафедре биофизики, которую возглавлял с 1980 по 2017 г. Он стажировался в Иллинойском технологическом институте, Пенсильванском университете, Калифорнийском университете, Нидерландском институте рака. Неоднократно приглашался для чтения лекций в зарубежные университеты ФРГ (Западный Берлин), США (Филадельфия), Японии (Иокогама), Польской Народной Республи-

ки (Люблин). В 1989 г. С. Н. Черенкевич защитил диссертацию на соискание ученой степени доктора биологических наук по специальности «биофизика» на тему «Физико-химические реакции клеток на стимулирующие и экстремальные воздействия». В 1990 г. ему присвоено ученое звание профессора. В 2004 г. С. Н. Черенкевич избран членом-корреспондентом, а в 2009 г. – академиком НАН Беларуси.

С. Н. Черенкевич – известный ученый в области биофизики, клеточной инженерии, клеточной информатики, нейроинформатики, медицинской биофизики. Его научные интересы относятся к биофизике клетки, трансдукции сигнала в клетках, молекулярно-клеточным основам заболеваний, редокс-регуляции клеточного гомеостаза, разработке биосенсоров и нейрочипов, исследованию законов обучения нейронных сетей в целях выяснения физических основ функционирования клеток в норме и при патологиях, разработке новых диагностических методов и устройств для клеточных технологий. Ряд приборов, устройств, методик диагностики и иных разработок с участием С. Н. Черенкевича были представлены на выставках различного уровня, в том числе международных (Ганновер, Дрезден и др.).

Сергей Николаевич внес значительный вклад в науку:

- впервые обнаружил люминесценцию азотистых оснований, нуклеиновых кислот и продуктов перекисного окисления липидов и установил ее механизмы;
- исследовал механизмы функционирования клеток в изменяющихся физико-химических условиях, в том числе при экстремальных условиях среды;
- установил новые свойства углеводных детерминант клеток и новые явления с участием углеводов и углеводсвязывающих белков;
- предложил и доказал новую научную концепцию об участии внутриклеточных редокс-факторов в поддержании гомеостаза клетки;
- обосновал (теоретически и экспериментально) новые параметры количественного описания окислительно-восстановительного состояния клетки – эффективный редокс-потенциал и редокс-буферную емкость;
- сформулировал и обосновал ряд новых научных положений клеточной информатики, в том числе положение о сигнальной роли пероксида водорода;
- разработал ряд принципов создания новых вычислительных устройств типа нейропроцессоров с использованием ансамблей живых нейронов и полупроводниковых электронных устройств;
- установил новые закономерности обучения биологических нейронных сетей;
- разработал ряд методов диагностики заболеваний и тестирования фармакологических препаратов.

С. Н. Черенкевич многое сделал для формирования новых научных направлений и создал в БГУ научную школу биофизики и клеточной инженерии. Он подготовил 29 кандидатов и 3 докторов наук. Помимо этого, Сергей Николаевич является

автором более 730 публикаций, в том числе 5 монографий и 5 учебных пособий, 48 авторских свидетельств и патентов.

За организацию и научно-методическое сопровождение подготовки специалистов в области биофизики и клеточных технологий, создание научной школы биофизики и клеточной инженерии, большой личный вклад в развитие новых научных направлений в физико-химической биологии и эффективную подготовку специалистов высшей квалификации в 2000 г. в соответствии с Указом Президента Республики Беларусь С. Н. Черенкевичу была установлена персональная надбавка.

С. Н. Черенкевич – лауреат Государственной премии Республики Беларусь в области науки и техники за цикл работ «Биофизические механизмы функционального отклика клеток» (2000), премии имени А. Н. Севченко БГУ в области естественных и технических наук в номинации «Наука» за цикл работ «Механизмы передачи сигналов и обработки информации в клеточных системах» (2019).

За заслуги в развитии высшего образования и многолетний добросовестный труд С. Н. Черенкевич награжден нагрудным знаком «Отличник образования Республики Беларусь» (1999), медалью «За трудовые заслуги» (2011), Почетной грамотой Совета Министров Республики Беларусь (2016), неоднократно награждался почетными грамотами БГУ и различных министерств Республики Беларусь. В 2012 г. С. Н. Черенкевичу присвоено звание «Заслуженный работник БГУ».

Коллектив кафедры биофизики, преподаватели, сотрудники и студенты физического факультета, а также редколлегия издания «Журнал Белорусского государственного университета. Физика» сердечно поздравляют Сергея Николаевича с юбилеем и желают ему крепкого здоровья и новых творческих успехов.

АННОТАЦИИ ДЕПОНИРОВАННЫХ В БГУ РАБОТ INDICATIVE ABSTRACTS OF THE PAPERS DEPOSITED IN BSU

УДК 531/534+624.04

Журавков М. А. Инверсионная неустойчивость, бифуркации, катастрофы в геотехнике и геомеханике и что об этом знали древние египтяне [Электронный ресурс] / М. А. Журавков, А. В. Чигарев ; БГУ. Электрон. текстовые дан. Минск : БГУ, 2022. 50 с. : ил. Библиогр.: с. 46–49. Режим доступа: <https://elib.bsu.by/handle/123456789/276624>. Загл. с экрана. Деп. в БГУ 14.03.2022, № 001714032022.

В работе рассматриваются вопросы, связанные с применением методов качественной теории устойчивости и катастроф к широкому кругу явлений и процессов, имеющих место в геомеханике (механике горных пород и массивов, механике подземных сооружений) и геотехнике. С точки зрения теории катастроф и теории устойчивости рассмотрены вопросы предельного равновесия наземных и подземных геотехнических сооружений. Рассматривается проблема инверсии плотности материи. На конкретных примерах из аналитической механики, механики подземных и наземных геотехнических сооружений показана связь проблемы инверсии плотности материи с задачами теории катастроф, теории устойчивости и предельных состояний. Приводятся исторические факты и материалы, а также современные представления и взгляды о катастрофических явлениях в наземных и подземных сооружениях вследствие возникновения инверсионной неустойчивости. Показано, как проблемы, которые возникали у древних египтян при строительстве таких сложных сооружений, как гробницы фараонов, продолжают оставаться актуальными и в настоящее время при строительстве подземных и наземных масштабных сооружений. Рассмотрены этапы развития методов и подходов к моделированию – от эмпирических знаний к эвристическому моделированию, а затем к математическому и численному моделированию.

Работа представляет интерес для специалистов в области теоретической и прикладной механики, математического моделирования и может быть рекомендована широкому кругу читателей, знакомых с базовыми понятиями в области теоретической и прикладной механики, строительной механики.

СОДЕРЖАНИЕ

ОПТИКА И СПЕКТРОСКОПИЯ

<i>Тарасов Д. С., Самцов М. П., Красноперов Н. Н.</i> Закономерности комплексообразования индо-трикарбоцианиновых красителей с белками сыворотки крови человека.....	4
<i>Ходасевич М. А., Борисевич Д. А., Асеев В. А., Кузьменко Н. К., Севастьянова И. М.</i> Одно- и многопараметрическая калибровка температуры по спектрам флуоресценции неодима в нанокристаллах оксида иттрий-гадолиния и иттрий-гадолиниевого граната.....	12

ЛАЗЕРНАЯ ФИЗИКА

<i>Ануфрик С. С., Тарковский В. В., Анучин С. Н.</i> Спектральные и генерационные свойства новых кумаринов – производных бензопирилия	19
<i>Тарковский В. В.</i> Влияние наведенных потерь на спектральную эффективность генерации этанольных растворов красителей различных классов	26

ЛАЗЕРНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

<i>Гусаков Г. А., Пузырев М. В., Горудко И. В., Шамова Е. В., Дорожкин Р. Н.</i> Синтез и оптические характеристики наночастиц серебра, получаемых лазерной абляцией металла в жидкости	39
---	----

АСТРОФИЗИКА

<i>Спиридонов А. А., Баранова В. С., Саечников В. А., Ушаков Д. В.</i> Моделирование построения региональной группировки наноспутников путем попутного запуска с различных космодромов.....	50
<i>Ломако А. А.</i> Метод формирования панорамных изображений по мультиспектральным данным беспилотного летательного аппарата, учитывающий дисторсию камеры.....	60

НАНОМАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ

<i>Наливайко О. Ю., Турцевич А. С., Плебанович В. И., Гайдук П. И.</i> Сегрегационно-индуцированное формирование нанокристаллов Ge в оксиде кремния	70
---	----

ФИЗИКА И ТЕХНИКА ПОЛУПРОВОДНИКОВ

<i>Лобанок М. В., Прокопьев С. Л., Моховиков М. А., Королик О. В., Гайдук П. И.</i> Формирование эпитаксиальных слоев 3C-SiC на Si методом быстрой вакуумно-термической обработки	79
---	----

ФИЗИКА ЯДРА И ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ЧАСТИЦ

<i>Сытова С. Н.</i> Система управления ядерными знаниями в Республике Беларусь	87
--	----

ЮБИЛЕИ

<i>Сергей Николаевич Черенкевич</i>	99
Аннотации депонированных в БГУ работ.....	101

CONTENTS

OPTICS AND SPECTROSCOPY

<i>Tarasau D. S., Samtsov M. P., Krasnoperov N. N.</i> Regularities of complexation of indotricarbocyanine dyes with human blood serum proteins.....	4
<i>Khodasevich M. A., Borisevich D. A., Aseev V. A., Kuzmenko N. K., Sevastianova I. M.</i> Uni- and multivariate calibration of temperature from the neodymium fluorescence spectra in nanocrystals of yttrium-gadolinium oxide and yttrium-gadolinium garnet	12

LASER PHYSICS

<i>Anufrik S. S., Tarkovsky V. V., Anuchin S. N.</i> Spectral and generation properties of new coumarins – benzopyrylium derivatives.....	19
<i>Tarkovsky V. V.</i> Influence on the generating losses on the spectral efficiency of ethanol solutions of dyes of various classes	26

LASER TECHNOLOGY

<i>Gusakov G. A., Puzyrev M. V., Gorudko I. V., Shamova E. V., Dorozhkin R. N.</i> Synthesis and optical characteristics of silver nanoparticles produced by laser ablation of metal in liquid	39
--	----

ASTROPHYSICS

<i>Spiridonov A. A., Baranova V. S., Saetchnikov V. A., Ushakov D. V.</i> The regional nanosatellite constellation modelling formation by a piggyback launch from different spaceports.....	50
<i>Lamaka A. A.</i> Considering camera distortion panoramic images forming method for unmanned aerial vehicle multispectral data	60

NANOMATERIALS AND NANOTECHNOLOGIES

<i>Nalivaiko O. Yu., Turtsevich A. S., Plebanovich V. I., Gaiduk P. I.</i> Segregation-induced formation of Ge nanocrystals in silicon oxide.....	70
---	----

SEMICONDUCTOR PHYSICS AND ENGINEERING

<i>Lobanok M. V., Prakopyeu S. L., Makhavikou M. A., Korolik O. V., Gaiduk P. I.</i> Formation of epitaxial 3C-SiC layers on Si by rapid vacuum thermal processing.....	79
---	----

ATOMIC NUCLEUS AND ELEMENTARY PARTICLE PHYSICS

<i>Sytova S. N.</i> Nuclear knowledge management system in the Republic of Belarus	87
--	----

JUBILEES

Sergei Nikolaevich Cherenkevich	99
Indicative abstracts of the papers deposited in BSU	101

Журнал включен Высшей аттестационной комиссией Республики Беларусь в Перечень научных изданий для опубликования результатов диссертационных исследований по техническим (экспериментальная и прикладная физика; микро- и нанoeлектроника) и физико-математическим наукам.

Журнал включен в библиографическую базу данных научных публикаций «Российский индекс научного цитирования» (РИНЦ).

**Журнал Белорусского
государственного университета. Физика.
№ 2. 2022**

Учредитель:
Белорусский государственный университет

Юридический адрес: пр. Независимости, 4,
220030, г. Минск.

Почтовый адрес: пр. Независимости, 4,
220030, г. Минск.

Тел. (017) 259-70-74, (017) 259-70-75.

E-mail: jphys@bsu.by

URL: <https://journals.bsu.by/index.php/physics>

«Журнал Белорусского государственного
университета. Физика» издается с января 1969 г.
До 2017 г. выходил под названием «Вестник БГУ.
Серия 1, Физика. Математика. Информатика»
(ISSN 1561-834X).

Редакторы *О. А. Семенец, М. А. Подголина*
Технический редактор *В. В. Пишкова*
Корректор *Л. А. Меркуль*

Подписано в печать 31.05.2022.
Тираж 105 экз. Заказ 4469.

Издательско-полиграфическое частное
унитарное предприятие «Донарит».
Свидетельство о государственной регистрации
издателя, изготовителя, распространителя
печатных изданий № 1/289 от 17.04.2014.
Ул. Октябрьская, 25, 220030,
г. Минск, Республика Беларусь.

© БГУ, 2022

**Journal
of the Belarusian State University. Physics.
No. 2. 2022**

Founder:
Belarusian State University

Registered address: 4 Niezaliežnasci Ave.,
Minsk 220030.

Correspondence address: 4 Niezaliežnasci Ave.,
Minsk 220030.

Tel. (017) 259-70-74, (017) 259-70-75.

E-mail: jphys@bsu.by

URL: <https://journals.bsu.by/index.php/physics>

«Journal of the Belarusian State University. Physics»
published since January, 1969.
Until 2017 named «Vestnik BGU.
Seriya 1, Fizika. Matematika. Informatika»
(ISSN 1561-834X).

Editors *O. A. Semenets, M. A. Podgolina*
Technical editor *V. V. Pishkova*
Proofreader *L. A. Merkul'*

Signed print 31.05.2022.
Edition 105 copies. Order number 4469.

Publishing and printing private
unitary enterprise «Donarit».
Certificate of state registration of the publisher,
manufacturer, distributor of printed publications
No. 1/289 dated 17.04.2014.
25 Kastyryčnickaja Str.,
Minsk 220030, Republic of Belarus.

© BSU, 2022