

Секция 2

**ИЗУЧЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ
И СВОЙСТВ КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ**

УДК 539.21

*А.А. Ажойчик***МИКРОСТРУКТУРА И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ СИСТЕМЫ
Mo-Si, ОБРАБОТАННОЙ КОМПРЕССИОННЫМИ
ПЛАЗМЕННЫМИ ПОТОКАМИ**

Обработка компрессионными плазменными потоками системы Mo-Si приводит к формированию квазипериодической структуры кристаллитов кремния, пространство между которыми заполнено высокотемпературным силицидом β – MoSi₂.

В современных условиях широкого распространения полупроводниковой микроэлектроники особый интерес представляют соединения кремния с металлами. Силициды молибдена термостойки, среди них представлены полупроводники с различной шириной запрещенной зоны, они активно используются в полупроводниковых приборах высокой мощности.

Для получения силицидов металлов применяются различные виды энергетических потоков, среди которых можно выделить компрессионные плазменные потоки (КПП), являющиеся эффективным инструментом модифицирования структурно-фазового состояния и свойств материалов. Целью данной работы явилось исследование структурных изменений, вызываемых обработкой КПП в системе «тонкая пленка молибдена – кремниевая подложка».

Объектом исследования послужили образцы монокристаллического кремния (111) и (100), на которые методом вакуумно-дугового осаждения наносилась плёнка молибдена толщиной ~100 нм. Обработка КПП производилась на миниатюрном магнитоплазменном компрессоре (МПК) с плотностью мощности W от 0,18 до 0,40 ГВт/м² и МПК компактной геометрии – W от 0,50 до 2,0 ГВт/м². Фазовый состав обработанных образцов исследовался с помощью рентгеноструктурного

анализа в монохроматизированном излучении $\text{CuK}\alpha$. Для изучения морфологии поверхности и структуры поперечного сечения образцов применялся метод растровой электронной микроскопии (РЭМ).

При плотности мощности до $0,70 \text{ ГВт/м}^2$ наблюдается формирование волнообразного рельефа поверхности и системы дендритов кремния (период ветвей второго порядка $\lambda_2 \sim 0,3 \text{ мкм}$) и молибдена ($\lambda_1 \sim 0,15 \text{ мкм}$). Эти же эффекты сохраняются и при больших плотностях мощности в рассматриваемом диапазоне.

Методом рентгеноструктурного анализа обнаружено, что в результате воздействия КПП с плотностью мощности от $0,70$ до $1,1 \text{ ГВт/м}^2$ формируется приповерхностный слой, содержащий монокристаллический кремний и высокотемпературную фазу дисилицида молибдена $\beta\text{-MoSi}_2$, образование которой связано с высокой скоростью кристаллизации, составляющей, согласно оценке, 10^7 К/с .

Методом растровой электронной микроскопии обнаружено, что приповерхностный слой содержит квазипериодическую систему кристаллитов (характерные размеры $5 \times 1 \text{ мкм}$), ориентированных вдоль кристаллографических осей подложки (рис. 1, 2). Молибден локализован преимущественно между кристаллитами.

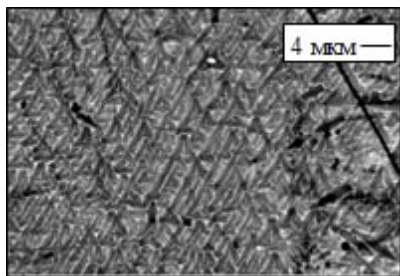


Рисунок 1 – Рэм-изображение поверхности образца с подложкой $\text{Si}(111)$, обработанного КПП ($W = 1,1 \text{ ГВт/м}^2$)

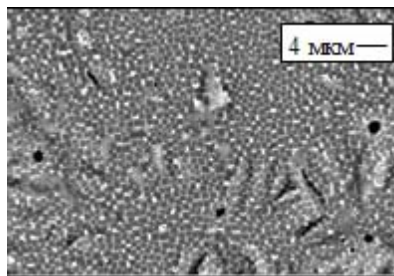


Рисунок 2 – Рэм-изображение поверхности образца с подложкой $\text{Si}(100)$, обработанного КПП ($W = 1,1 \text{ ГВт/м}^2$)

Образование данной структуры обусловлено особенностями процесса кристаллизации приповерхностного расплава. При воздействии компрессионных плазменных потоков плавление образца начинается на границе пленки молибдена и кремния. Из-за малой толщины пленки при заданной плотности мощности фронт плавления доходит до свободной поверхности. При этом из-за низкой растворимости в твердой фазе молибдена в кремнии, молибден оттесняется за фронт кристаллизации и создаются условия для формирования дисилицида. Остывание и кристаллизация происходят с одной стороны достаточно медленно, так что формируется упорядоченная система кристаллитов, с другой стороны достаточно быстро, так что формируется высокотемпературная фаза дисилицида.

При дальнейшем увеличении плотности мощности наблюдается частичная разориентация кристаллитов, что можно объяснить увеличением объема расплава и, как следствие, усилением конвективных процессов в расплаве в условиях градиентов температуры и давления при воздействии плазменного потока. Кроме того, методами рентгеноструктурного анализа обнаружено формирование аморфной фазы. Используя уравнение Эренфеста $2r \sin(\theta) = 1,23\lambda$, получена оценка для среднего межатомного расстояния в аморфной фазе:

$$r = 2,9 \text{ \AA}.$$

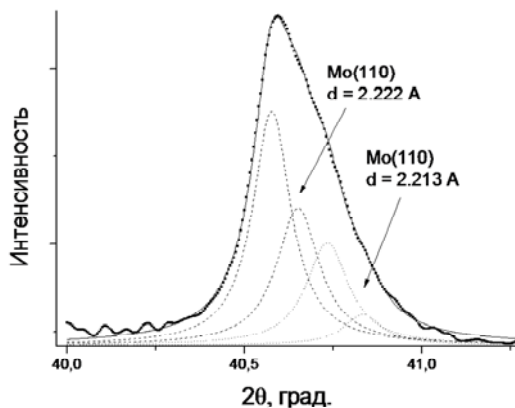


Рисунок 3 – Участок рентгенограммы системы Mo-Si, обработанной КПП
 $W = 0,90 \text{ ГВт/м}^2$ при температуре 500°C

В работе [1] указывалось, что в процессе остывания образцов поверхность покрывается сетью трещин, что существенно усложняет как изучение свойств данных образцов, так и их применение на практике. Для преодоления этих трудностей применялся дополнительный нагрев образцов до температуры 500 °С в процессе обработки КПП. При этом происходит уменьшение поверхностной плотности трещин и складок. При плотности мощности $W \leq 0,90 \text{ ГВт/м}^2$ формируется фаза молибдена с параметром решетки

$a = 3,13 \text{ \AA}$, что обусловлено сжимающими напряжениями первого рода величиной $\sim 1 \text{ ГПа}$.

Таким образом, в системе Mo-Si при обработке КПП наблюдается:

- появление трещин и складок на поверхности;
- формирование высокотемпературной фазы дисилицида молибдена $\beta\text{-MoSi}_2$ (при $W > 0,70 \text{ ГВт/м}^2$);
- формирование квазипериодической структуры кристаллитов кремния (при $W > 0,70 \text{ ГВт/м}^2$);
- образование аморфной фазы (при $W > 1,1 \text{ ГВт/м}^2$).

Дополнительный подогрев образцов приводит к уменьшению поверхностной плотности трещин, что позволяет использовать структуры, полученные при обработке КПП в производстве компонентов микро- и нанoeлектроники.

Список литературы

1. Ажойчик, А.А. Структура тонких пленок молибдена на кремнии, обработанных компрессионными плазменными потоками / А.А. Ажойчик, Ю.А. Петухов // Физика конденсированного состояния: материалы XIX респ. науч. конф. аспирантов, магистрантов и студентов. (Гродно, 19 – 20 апр. 2011 г.). – Гродно: ГрГУ, 2011. – С. 103 – 105.

The action of compression plasma flows on Mo-Si system results in the formation of quasi-periodic structure of silicon crystallites with high-temperature silicide $\beta\text{-MoSi}_2$ between them.

Ажойчик Андрей Александрович, студент Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь, azh.andrei@gmail.com.

Научный руководитель – *Петухов Юрий Александрович*, ассистент кафедры физики твердого тела, Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь, spadar_pett@tut.by.

УДК 31.27.53

С.Н. Анучин, С.С. Ануфрик

ОЦЕНКА МИКРОЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ВОДНЫХ РАСТЕНИЙ *WOLFIA ARRHIZA* (LEMNACEAE) ИЗ ПРУДОВ БИОЛОГИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ КОММУНАЛЬНО-БЫТОВЫХ СТОКОВ

В статье представлены исследования по изучению микроэлементного состава *Wolfia arrhiza* из прудов биологической очистки коммунально-бытовых стоков в условиях различной антропогенной нагрузки. Результаты исследований свидетельствуют о возможности применения фитомассы в качестве витаминно-минеральной добавки в корма крупному рогатому скоту после проведения дополнительных исследований.

Вольфия бескорневая (*Wolfia arrhiza* (L.) Wimm.) – Вольфия (*Wolfia arrhiza*) – субтропическое растение из семейства Lemnaceae водятся в Северной и Западной Африке, Азии, Америке. Всего на Земле насчитывается 17 видов вольфии. В нашей стране встречается только один вид – вольфия бескорневая (*Wolfia arrhiza*), растущая в малопроточных водоемах. Очень редко и в малых количествах встречается в прудах и лужах. Растение выглядит, как маленький зеленый шарик диаметром около 1 мм. Эти шарики свободно плавают на поверхности воды, потребляя растворенные в ней питательные вещества. При благоприятных условиях около половины растений постоянно находится в делении. Зимует при температуре $10 \div 12^\circ\text{C}$. Часто с другими представителями семейства используется для биологической очистки сточных вод [1].

Вольфия бескорневая – перспективная витаминно-минеральная добавка в корм крупному рогатому скоту. В фитомассе растений семейства Lemnaceae может содержаться до 60 % крахмала, до 20 % жира, до 15 % белков, безазотистых экстрактивных веществ – до 27,0-33,6 % клетчатки – 8,0-24,6 % зольных элементов – 17,9 %. В состав зольных элементов (10-12 %) входят: кальций, фосфор, магний, кремний, железо, а также кобальт, бром, медь, никель, титан, марганец, йод, цинк, радий ванадий и другие (имеются данные, что в 100 г сухой массы этого растения содержится до 0,048 мг кобальта, 0,018 – брома, 0,032 – меди, 0,7 – никеля, и 4,8 мг титана); из сложных органических веществ – терпеноиды, каротиноиды (каротины, ксантофиллы),

стероиды (ситостерин), карденолиды, витамины А, В₂, В₆, С, Е, РР флавоноиды, глюкозиды, комплекс высших жирных кислот, дубильные вещества, фенолкарбоновые кислоты в гидролизате (синаповая кислота) [2].

Для исследования используется монокультура *Woffia arrhiza* (L.) *Wimm.* выращенная на кафедре Химии окружающей среды Белостокского университета. Культивация вольфии проводилась в стеклянных ёмкостях объёмом 2,5 литра, перед посевом были стерилизованы при 200 °С в течение 1 часа. Культивация вольфии с использованием стоков происходит при стабильных значениях температуры и освещённости. Освещение проводилось с использованием флуоресцентных ламп с интенсивностью фотосинтетически активного излучения (**PAR** ($\lambda \approx 400 - 700$ нм)) $\sim 50 \mu\text{M} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Время освещения и температура во время культивации жестко контролировались. Каждая культивация проводится в промежутке от 7 до 14 дней [3].

Мультиэлементный анализ образцов вольфии и сточных вод проводили с помощью рентгено-флуоресцентного метода. Высушенные образцы водорослей взвешивали в количестве ~ 50 мг, обрабатывали клеевым раствором, высушивали в низкотемпературной печи и спрессовывали; образцы воды в объеме 50 мл вносились в выпарительные чашки на целлюлозную матрицу ($m \sim 90$ мг), выпаривались при 105 °С, и прессовались. Обработка и представление результатов измерений производили по методике СЕР-001 МВИ 3272-2009 [4].

Проверку приемлемости результатов измерений, полученных в условиях повторяемости, проводили путём сравнения абсолютного расхождения между результатами 2-х последовательных измерений одной и той же пробы в соответствии с требованиями МВИ по формуле:

$$|\omega_{1j} - \omega_{2j}| \leq r_j,$$

где ω_{1j} и ω_{2j} – результат первого и второго измерений j -го химического элемента, выполненных в условиях повторяемости, мг/кг; $r_j = 2,8 \cdot \sigma_{rj}$ – предел повторяемости для j -го химического элемента при

доверительной вероятности 0,95 и числе измерений равном двум, где σ_{rj} – стандартное отклонение повторяемости.

Если абсолютное расхождение между полученными результатами двух измерений не превышало предела повторяемости, оба результата измерений признавали приемлемыми, и в качестве окончательного результата указывали среднее арифметическое значение результатов двух измерений.

Если абсолютное расхождение превышало предел повторяемости (r), то необходимо было выполнить еще одно измерение и проверить условие:

$$|\omega_{\max j} - \omega_{\min j}| \leq CR_{0,95}(3),$$

где $\omega_{\max j}$ и $\omega_{\min j}$ – максимальное и минимальное значения из трех результатов измерений; $CR_{0,95}(3) = 3,3 \cdot \sigma_{rj}$ – критический размах при доверительной вероятности 0,95 и числе измерений равном трем, где σ_{rj} – стандартное отклонение повторяемости.

Контроль точности результатов измерений проводили для обеспечения гарантий воспроизводимости и подконтрольности измерительного процесса. В процессе контроля точности определяли соответствие результатов измерения массовой доли химических элементов в измеряемом образце с показателями правильности и прецизионности эталона.

Перед тем, как рассчитать среднее из двух результатов измерений, сравнивали их размах с пределом повторяемости для конкретного химического элемента. В случае, если размах двух измерений был менее или равен пределу повторяемости, то рассчитывали среднее значение. Если результат размаха двух измерений превышал предел повторяемости, выполняли третье измерение и рассчитывали разницу между максимальным и минимальным значениями измерений. Эту разницу сравнивали с критической разностью $CR_{0,95}$ для $n = 3$. В случае, если результат размаха максимального и минимального значений был менее или равен $CR_{0,95}$ для $n = 3$, то рассчитывали среднее значение. Если результат размаха максимального и минимального значений превышал $CR_{0,95}$ для $n = 3$, то необходимо было выяснить причины, приводящие к некорректным результатам.

Для анализа уровня накопления химических элементов в тканях гидрофитов используется коэффициент биоаккумуляции N , который

отражает способность организма накапливать в себе различные химические элементы (даже при очень низком их содержании) из среды [5]:

$$N = \frac{\text{концентрация вещества в организме}}{\text{концентрация вещества в среде}}.$$

В таблице 1 представлены данные, полученные в ходе исследований вольфии бескорневой из грубых коммунально-бытовых стоков, и в таблице 2 – данные в очищенной сточной воде.

Таблица 1 – Коэффициенты биоаккумуляции и концентрация химических элементов в фитомассе *Wolffia* и в сточной воде (грубый сток)

Элемент	Грубый сток		
	Концентрация химических элементов в пробе, мкг/г		Коэффициент биоаккумуляции N
	Wolffia	вода	
1	2	3	4
Bi	0,766±0,19	0	0
Br	4,1117±1,03	5,1877±1,07	4.06
Ca	4490,704±202,98	4236,983±188,17	4.00
Cl	524,7271±60,99	1329,305±92,67	22.12
Co	0,7918±0,28	0,4121±0,19	8.60
Cr	0	1,406±0,45	0
Cu	9,9933±2,03	4,5644±1,31	4.92
Fe	12,8655±2,34	45,0009±4,18	5.49
Ga	0	0,5873±0,31	0
Hg	3,551±0,37	0,1679±0,08	9.64
In	0,2414±0,05	0,1314±0,04	4.79
K	21694,5±463,32	1143,852±101,54	46.82
Mn	1,5358±0,46	0,9792±0,35	3.33
Nb	0,136±0,08	0,8739±0,20	1.63
Ni	2,083±0,62	1,3281±0,47	3.38
Pb	5,7729±1,36	1,4161±0,64	4.25

Продолжение таблицы 1

Rb	90,7077±3,37	0,4308±0,22	26.88
S	7501,642±1305,9	8119,49±1296,5	5.74
Sb	0,4519±0,11	0,3728±0,09	4.12
Se	0,7955±0,15	0,1762±0,07	5.16
Sn	0,6686±0,18	0,537±0,16	3.63
Sr	17,6787±1,45	11,4821±1,12	12.17
U	23,3508±1,74	2,6337±0,51	13.44
Y	24,74±2,16	4,0819±0,84	11.45
Zn	1465,464±20,05	10,0035±1,58	73.10

Как видно из таблицы 1, вольфия наиболее хорошо аккумулирует цинк (Zn), калий (K), хлор (Cl), и рубидий (Rb) ($N > 20$). Уран (U), стронций (Sr), иттрий (Y), ртуть (Hg) накапливаются менее интенсивно ($N = 10 \div 20$). Прочие элементы (Co, Fe, Cu Br, S, Ca, In, Pb, Mn, Ni, Sn, Se, Sb и другие) накапливаются в незначительной степени ($N < 10$).

Как видно из таблицы 2, из очищенных стоков вольфия активно аккумулирует цинк ($N_{zn} = 40,6$) и ртуть ($N_{Hg} = 37,55$). Накопление же иттрия (Y) и марганца (Mn) усилилось (коэффициент биоаккумуляции вырос с 11,45 до 14,63 для Y, и с 3,33 до 13,67 для Mn). У остальных элементов коэффициент биоаккумуляции значительно падает (у кобальта (Co) и урана (U) до нуля ($N = 0$)) [6].

Также в ходе исследований было отмечено что галлий (Ga) и хром (Cr) в низких концентрациях (до 1 мкг/г для Ga и 2 мкг/г Cr) из сточной воды не накапливаются в тканях растениях [7].

Аномальное поведение висмута (Bi) – полное отсутствие в грубом стоке, но его наличие в фитомассе, и позже – в очищенном стоке и отсутствии в биомассе, может свидетельствовать о том что ионы Bi^{2+} адсорбируются поверхностью вольфии, где они связываются с органическими соединениями и смываются током воды [8].

Таблица 2 – Коэффициенты биоаккумуляции и концентрация химических элементов в биомассе *Wolfia* и в сточной воде (очищенный сток)

Элемент	очищенный сток		
	Концентрация химических элементов в пробе, мкг/г		Коэффициент биоаккумуляции N
	Wolfia	вода	
1	2	3	4
Bi	0	0,5434±0,16	0
Br	4,1117±1,03	21,7858±2,31	0.19
Ca	3860,201±194,5	4961,905±214,81	0.85
Cl	339,1601±50,68	5096,597±191,39	0.07
Co	1,6917±0,42	0	0
Cr	2,9315±0,7	3,1409±0,71	0.93
Cu	15,7312±2,63	4,6458±1,40	3.39
Fe	56,6613±5,08	48,1357±4,56	1.18
Ga	2,0664±0,63	1,307±0,49	1.58
Hg	2,9282±0,35	0,0612±0,05	37.55
In	0,068±0,028	0,0649±0,02	1.04
K	6485,387±261,82	1834,46±135,65	3.96
Mn	27,666±2,02	2,0235±0,53	13.67
Nb	0,2906±0,13	0,1187±0,08	2.44
Ni	1,5576±0,56	2,3222±0,66	3.93
Pb	0,5442±0,44	8,4437±1,65	2.63
Rb	23,0393±1,76	4,6867±0,77	4.92
S	11773,31±1691,5	4496,897±1016,9	2.61
Sb	0,4372±0,11	0,0749±0,045	5.83
Se	0,9547±0,33	0,5136±0,23	1.86
Sn	0,7999±0,21	0,2508±0,06	3.19
Sr	5,0859±0,81	10,896±1,15	0.47
U	9,8839±1,14	0	0
Y	6,3109±1,13	0,4313±0,29	14.63
Zn	1190,989±18,68	29,3347±2,86	40.60

На рисунке показаны значения коэффициента биоаккумуляции в грубых и очищенных стоках.

Выводы:

1. Вольфию бескорневую, после очистки грубых стоков, не рекомендуется использовать в качестве витаминно-минеральной добавки в корма, т.к. она накапливает в себе много тяжелых металлов. Но данная особенность позволяет эффективно использовать её для глубокой биологической очистки сточных вод [9].
2. Вольфию, выращенную в очищенных стоках, можно использовать в качестве витаминно-минеральной добавки в сухом виде для с/х животных, но необходим контроль содержания в ней тяжёлых металлов.

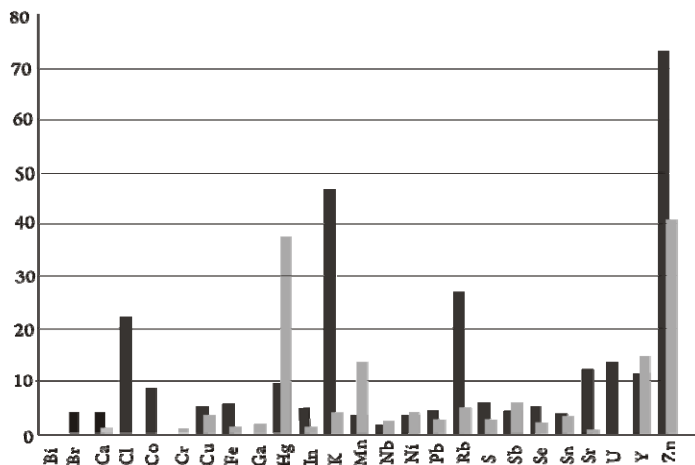


Рисунок – Коэффициенты биоаккумуляции *Wolfia arrhiza* элементов из грубых и очищенных стоков

Список литературы

1. Савенок, Е. Оценка содержания тяжелых металлов в биотических и абиотических компонентах речных экосистем / Е. Савенок, Б. Фащевский, Л. Лосева // Экологический вестник. – 2008. – № 3. – С. 10-17.

2. Жильцова, Ю. Перспективы использования высших водных, прибрежно водных и околотовных растений в качестве источника эссенциальных элементов / Ю. Жильцова, С. Позняк, Л. Лосева // Сборник научных статей «Здоровье и окружающая среда». – Минск, 2008. – Т. 13. – С. 101-104.
3. Гигевич, Г.С. Высшие водные растения Беларуси / Г.С. Гигевич, Б.П. Власов, Г.В. Вынаев. – Минск, 2001.
4. Позняк, С.С. Методика выполнения измерений массовой доли хим. элементов в сырье растительного и животного происхождения методом РФА / С.С. Позняк, Л.П. Лосева, Ю.В. Жильцова, Е.В. Савенок. – МВИ 3272-2009.
5. Юрин, В.М. Основы ксенобиологии / В.М. Юрин. – Минск: Изд-во БГУ, 2001.
6. Гигевич, Г.С. Экспериментальное изучение поглощения биогенов высшими водными растениями / Г.С. Гигевич, А.Л. Жуховицкая, М.П. Оношко, В.А. Генералова // Прикладная лимнология: Сб. научных статей. Вып. 2. – Минск, 2000.
7. Мережко, А.И. К вопросу о роли высших водных растений в детоксикации вредных веществ в водоемах / А.И. Мережко. – Тез. докл. 1 Всесоюзн. конфер. «Высшие водные и прибрежно-водные растения». – Борок, 1977.
8. Ратушняк, А.А. Роль прижизненных выделений высшей водной растительности в процессах самоочищения воды: автореф. дис. ... канд. наук / А.А. Ратушняк. – Казань, 1993.
9. Морозов, Н.В. Экологическая биотехнология: очистка природных и сточных вод макрофитами / Н.В. Морозов. – Казань, Из-во Казанского гос. пед. ун-та, 2001.

In the article presents a study on the trace element composition of the ponds *Wolffia arrhiza* biological treatment of municipal wastewater in various anthropogenic pressures. The research results indicate the possibility of using biomass as a vitamin and mineral supplements in cattle feed after further research.

Анучин Сергей Николаевич, студент Гродненского государственного университета имени Янки Купалы, Гродно, Беларусь, srg198838@gmail.com.

Ануфрик Славамир Степанович, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой лазерной физики и спектроскопии Гродненского государственного университета имени Янки Купалы, Гродно, Беларусь, anufriick@grsu.by.

Научный руководитель – *Ануфрик Славамир Степанович*, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой лазерной физики и спектроскопии, Гродненский государственный университет имени Янки Купалы, Гродно, Беларусь, anufriick@grsu.by.

УДК 535.391

*П.Е. Барковский, Е.А. Ванюкевич, В.В. Василенко,
С.В. Карасевич, П.З. Шавельский*

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ ФОНОВОГО ГАЗА НА КАЧЕСТВО ЛАЗЕРНОЙ ОБРАБОТКИ МЕТАЛЛОВ

С помощью метода проекции полос и визуальных оптических методов исследован рельеф и поверхностная структура кратеров, образующихся в металлах при миллисекундном лазерном воздействии при давлении окружающего образец газа $10^{-1} \div 10^{-5}$ Па.

Интенсивное использование лазерных источников для размерной и термохимической обработки определяется тем, что немеханический принцип удаления материала позволяет обрабатывать любые, в том числе и сверхтвердые материалы, появляется возможность локального изменения физико-химических и механических свойств. Применение лазерной обработки для ряда промышленных операций позволяет отказаться от использования режущих инструментов, сверл, электродов, химикатов. При этом снижаются эксплуатационные расходы, обеспечивается более «чистое» проведение технологических операций. Простота манипулирования лазерным лучом открывает возможности управления технологическими процессами с помощью компьютеров, что удобно для мелкосерийного и штучного производства.

Целью данной работы является исследование формирования рельефа поверхности металлов при действии на их поверхность лазерного излучения с различными параметрами при различном давлении окружающего образец газа, а также выявление факторов, определяющих особенности рельефа области лазерного разрушения. Изучение данных вопросов необходимо как для выбора наиболее эффективных режимов лазерной обработки материалов, так и для создания новых, более современных методов диагностики и контроля за лазерной обработкой материалов.

Для изучения развития необратимо изменённой зоны в твердых телах, подвергшихся лазерному воздействию, были выбраны теневые и интерференционные методы исследования оптических неоднородностей. Их основные преимущества при данных исследованиях заключались в следующем: оптические методы не вводят вредных возмущений в исследуемое пространство и не вызывают

изменения физических свойств среды; они обладают большой чувствительностью; дают возможность одновременно исследовать всё пространство, занятое изучаемым явлением; их успешно можно применять для исследования нестационарных быстропотекающих явлений.

Проведенные исследования показали, что поверхностная структура и рельеф кратера, полученного при различных давлениях окружающего газа, различны.

Кратер, полученный при воздействии лазерного излучения на образец при атмосферном давлении ($P = 10^5$ Па), имеет внешние наплавы расплавленного и застывшего металла (буртики), на которых по направлению ярко выраженных выбросов, связанных с распределением освещения, в пятне фокусировки лазерного излучения, находятся крупные капли с размерами ~ 0.3 мм. С уменьшением давления фонового газа направление выбросов становятся размытыми, т.е. отсутствуют ярко выраженные выбросы. Появляется и увеличивается обожжённая зона на поверхности необлученного металла. При давлении ($P = 10^{-1}$ Па) капли металла, находящиеся вне кратера, уменьшаются до размера $\sim 0,05 \div 0,08$ мм, сам кратер при $P < P_0$ имеет четкую внешнюю границу практически без буртиков. Внутренняя часть зоны разрушения представляет собой шероховатую, как бы испещренную трещинами поверхность внутри наблюдаются капли размером $< 0,01$ мм ($P = 10^{-1}$ Па).

При $P = P_0$ внутренняя часть кратера имеет гладкую, хорошо оплавленную почти зеркальную поверхность, рельеф передает пространственную структуру лазерного излучения. Также наблюдаются мелкие капли $\sim 0,01 \div 0,02$ мм, очевидно раздробленные самим воздействием излучения. Площади кратеров при $P = P_0$ и $P = 10^{-1}$ Па практически одинаковы и определяются диаметром пятна фокусировки. Глубины кратеров при различных давлениях отличаются.

Максимальная глубина кратера при атмосферном давлении и воздействующей энергии 20 Дж, площадь пятна фокусировки 4 мм^2 составляла 0,3 мм, а при давлении 10^{-1} Па и тех же параметрах $\sim 0,25$ мм. Соответственно различны и их объёмы; они составляют

$\sim 1 \text{ мм}^3 (P_0)$ и $0,8 (P)$. Интересная картина наблюдается при рассмотрении защитного стекла, помещенного между образцом и фокусирующей системой, для предохранения последней от попадания капель расплавленного металла и обжигания плазменным факелом.

При давлении 10^{-1} Па стекло практически однородно тонировано, т.е. на нём распылен тончайший слой металла мишени. При детальном рассмотрении напыление имеет вид практически сливающихся, различных по краям и различно ориентированных лучей, направление которых схожи с направлением выбросов крупных капель, находящихся на поверхности мишени при атмосферном давлении. При приближении стекла к мишени видно, что разлет напыляемого металла происходит по выпуклой параболообразной траектории. Кроме того, на близком расстоянии от мишени на стекле периодически наблюдаются мелкие $\sim 0,01$ мм капли металла. С ростом давления напыление становится более прозрачным, увеличивается число капель на стекле, и при $P = P_0$ лишь видны редкие капли выбросов размером $0,02 \div 0,05$ мм.

На наш взгляд, полученные экспериментальные результаты могут свидетельствовать о следующем механизме формирования кратера.

При действии светового излучения на образец, находящийся при атмосферном давлении, металл плавится, и часть его выбрасывается под действием давления образовавшихся паров. Поскольку процесс этот наиболее интенсивен на тех участках облучаемой поверхности, где градиент освещенности максимален, что, в свою очередь определяется распределением освещенности по пятну фокусировки, направление лучей внешней зоны оказывается определенным.

Из сформировавшейся ванны расплава, при наличии в плазменном факеле градиента давления, достигающего $\sim 10^6$ Па и направленного от поверхности мишени, некоторое количество жидкого металла вытекает и при затвердевании образует буртики.

Быстрому разлету плазменного образования препятствует противодействие воздуха, факел затухает постепенно, существуя еще некоторое время после окончания лазерного импульса, а давление плазмы способствует образованию гладкой внутренней поверхности кратера.

При пониженном давлении окружающего образец газа, из-за отсутствия противодействия воздуха скорость разлета плазменного

факела в направлении лазерного луча существенно больше, плазма менее плотная и она оказывает гораздо меньшее давление на ванну расплава, практически не выдавливая оттуда металл. Отсюда различие кратера, и в его глубине.

Давление плазменного облака также препятствует вылету из жидкого металла мелких капель. К тому же более плотная плазма частично может экранировать дробление излучением. Этим и объясняется картина, образующаяся на защитном стекле.

Таким образом, установлены существенные различия формирования кратеров в ходе миллисекундного лазерного воздействия на металлы при различном давлении окружающего образец газа. Показано, что эти различия объясняются протеканием плазмодинамических процессов у поверхности облучаемого образца.

The strip projection method and optic methods have been applied to study the relief and surface structure of craters appearing on the surfaces of metals during the laser treating when the pressure of a surrounding gas was $10^{-1} \div 10^{-5}$ Pa.

Барковский Павел Евгеньевич, студент 6-го курса заочного отделения физико-технического факультета Гродненского государственного университета имени Янки Купалы, Гродно, Беларусь.

Ванюкевич Евгений Анатольевич, студент 6-го курса заочного отделения физико-технического факультета Гродненского государственного университета имени Янки Купалы, Гродно, Беларусь.

Василенко Виталий Викторович, студент 6-го курса заочного отделения физико-технического факультета нологий Гродненского государственного университета имени Янки Купалы, Гродно, Беларусь.

Карасевич Станислав Викторович, студент 6-го курса заочного отделения физико-технического факультета Гродненского государственного университета имени Янки Купалы, Гродно, Беларусь.

Шавельский Павел Зигмунтович, студент 6-го курса заочного отделения физико-технического факультета Гродненского государственного университета имени Янки Купалы, Гродно, Беларусь.

Научный руководитель – *Васильев Сергей Валерьевич*, кандидат физико-математических наук, доцент, доцент кафедры информационных систем и технологий, физико-технический факультет, Гродненский государственный университет имени Янки Купалы, Гродно, Беларусь, s.vasilijev@grsu.by.

УДК 541.64-412

В.С. Волобуев

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ И ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ФОТОРЕЗИСТА, ИМПЛАНТИРОВАННОГО ИОНАМИ СЕРЕБРА

Исследованы структурные и оптические свойства фоторезиста на кремниевой подложке при имплантации ионов серебра в интервале доз $2,5 \cdot 10^{16} - 1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$. Обнаружено формирование наноструктур на его поверхности. Установлено увеличение коэффициента отражения с ростом дозы имплантации до трёх раз и проявление в спектрах отражения плазменного поверхностного резонанса.

В последнее время все больший интерес проявляется к новому типу материалов – металлополимерным нанокомпозитам, полученными ионной имплантацией магнитных и немагнитных ионов в полимерную матрицу [1]. При этом современные исследования таких материалов ведутся в основном на плёночных образцах, в то время как в производстве современных интегральных схем используются структуры фотополимер-кремний. Указанные обстоятельства и определили цель данной работы – исследование влияния имплантации ионов Ag^+ на оптические и физико-механические свойства фоторезиста на поверхности кремниевых пластин.

Методика эксперимента. Пленка фоторезиста ФП 9/20 толщиной 1,8 мкм на основе фенолформальдегидных смол наносилась промышленным способом на поверхность пластин кремния марки КДБ–10. Имплантация ионами Ag^+ с энергией 30 кэВ в интервале доз $2,5 \cdot 10^{16} - 1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ при плотности ионного тока $j = 4 \text{ мкА / см}^2$ проводилась в остаточном вакууме $10^{-5} \text{ мм.рт.ст.}$ на ионно-лучевом ускорителе ИЛУ-3. Проведенный расчет пробегов ионов серебра по программе SRIM [2] показал, что проецированный пробег ионов составляет 35 нм со стандартным среднеквадратичным отклонением $\Delta R_p = 5 \text{ нм}$, а глубина проникновения ионов серебра, т.е. толщина модифицированного слоя достигала 60 нм.

Морфология поверхности полимерной плёнки исследовалась методом атомно-силовой микроскопии при комнатной температуре на

приборе Solver P47 Pro. Спектры отражения регистрировались в диапазоне длин волн $190 \div 1100$ нм при комнатной температуре на спектрофотометре PROSKAN MS-122.

Результаты и обсуждение. Изображения исходного (а) и имплантированных образцов (б, в, г) фоторезиста, полученные методом атомно-силовой микроскопии, показаны на рис. 1. Видно, что рельеф поверхности исходного образца является достаточно гладким. Средняя шероховатость составляет $R_a = 0,6$ нм.

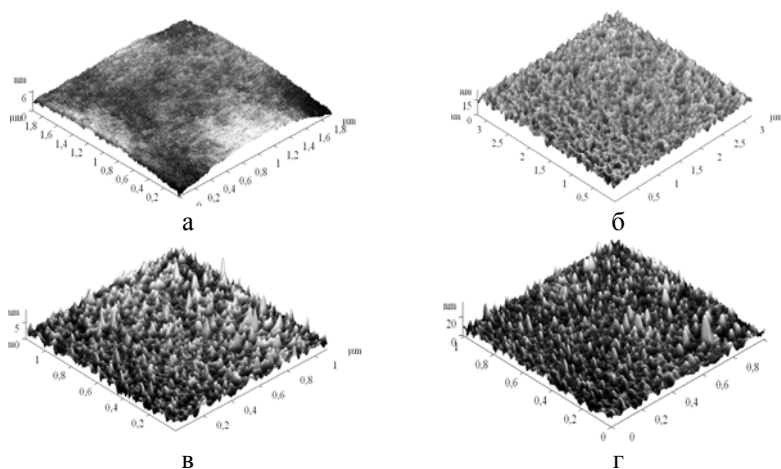


Рисунок 1 – АСМ изображение поверхности фоторезиста, имплантированной ионами Ag^+ , D , см^{-2} : а) исходный образец; б) $2,5 \cdot 10^{16}$; в) $5 \cdot 10^{16}$; г) $1 \cdot 10^{17}$

Имплантация ионов серебра дозой $2,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ (рис. 1 б) приводит к появлению на имплантируемой поверхности фоторезиста конусообразных наноструктур. Плотность таких образований с ростом дозы увеличивается, достигая при максимальной дозе 210 мкм^{-2} . При этом увеличивается и средняя шероховатость поверхности, которая достигает при дозе $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ $R_a = 2,7$ нм (рис. 2).

Изменение морфологии поверхности фоторезиста при имплантации ионов Ag^+ , как мы показали ранее [3], может быть обусловлено рядом факторов, среди которых наиболее важными являются: 1 – образование

углеродных и металлических нанокластеров в матрице полимера, 2 – выхода газообразных продуктов деструкции полимера, 3 - локальным разогревом матрицы в области ионного трека, 4 – процессами распыления приповерхностного слоя полимера.

На рис. 3 представлены спектры отражения исходного (кривая 1) и имплантированных образцов (кривые 2, 3, 4, 5) фоторезиста. При этом спектральная зависимость отражения как исходного, так и имплантированных образцов имеет характерную интерференционную картину.

С увеличением дозы имплантации коэффициент отражения увеличивается, как показано на рис. 4, и достигает максимальной величины при 670 нм, что обусловлено проявлением поверхностного плазменного резонанса на наночастицах серебра. Положение максимума резонанса сдвигается в сторону длинных волн с ростом дозы имплантации, что обусловлено увеличением размеров формируемых наночастиц с ростом дозы имплантации [4].

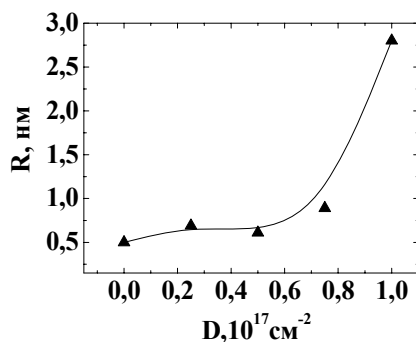


Рисунок 2 – Зависимость величины средней шероховатости фоторезиста от дозы имплантации ионов серебра

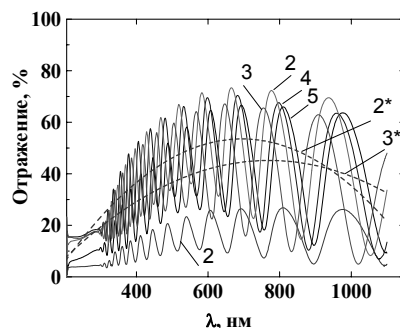


Рисунок 3 – Спектральные зависимости коэффициента отражения фоторезиста, имплантированного ионами серебра, $D, \text{ см}^{-2}$: 1 – исходный образец; 2 – $2,5 \cdot 10^{16}$; 3 – $5 \cdot 10^{16}$; 4 – $7,5 \cdot 10^{16}$; 5 – $1 \cdot 10^{17}$. 2* и 3* – интерполяционные кривые для 2 и 3 соответственно

Из рис. 4 видно, что наиболее существенное увеличение коэффициента отражения с дозой наблюдается при первой дозе имплантации, а дальнейшее его увеличение приводит к его уменьшению. Такая дозовая зависимость обусловлена высокой отражательной способностью серебра и завершением процессов карбонизации при дозах порядка $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ [1].

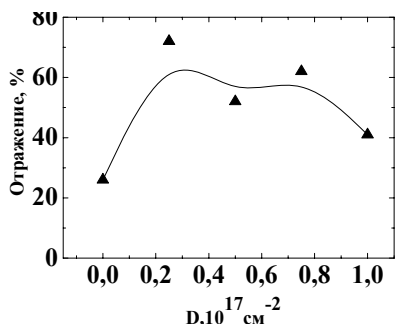


Рисунок 4 – Зависимость коэффициента отражения фоторезиста на длине волны 670 нм от дозы имплантации ионов серебра

Таким образом, имплантация ионов серебра с энергией 30 кэВ в интервале доз $2,5 \cdot 10^{16} - 1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$, при плотности ионного тока $j = 4 \text{ мкА/см}^2$ в фоторезист приводит к появлению на имплантируемой поверхности наноразмерных конусообразных структур. При этом, шероховатость поверхности увеличивается с 0,6 до 2,7 нм. Показано, что коэффициент отражения имплантируемых образцов увеличивается и имеет максимум при 670 нм и

обусловлен поверхностным плазменным резонансом на наночастицах серебра. Обнаруженный сдвиг максимума отражения поверхностного плазменного резонанса с увеличением дозы свидетельствует об увеличении размеров наночастиц серебра.

Список литературы

1. Оджаев, В.Б. Ионная имплантация полимеров / В.Б. Оджаев [и др.]. – Минск: БГУ, 1998. – 197 с.
2. Ziegler, J.F. The stopping and range of ions in solids / J.F. Ziegler, J.P. Biersack, U. Littmark // New York: Pergamon Press, 1985. (at <http://www.srim.org/>).
3. Вабищевич, С.А. Физико-механические свойства приповерхностных слоёв полиэтилентерефталата и полиимида, модифицированных имплантацией ионов никеля / С.А. Вабищевич [и др.] // Вестник Полоцкого университета. Серия С. Фундаментальные науки. – 2010. – № 9. – С. 74–82.

4. Степанов, А.Л. Оптические свойства металлических наночастиц, синтезированных в полимере методом ионной имплантации / А.Л. Степанов // ЖТФ. – 2004. – Т. 74. – № 2. – С.1–12.

The structural and optical properties of the photoresist, implanted by silver ions in the dose range $2,5 \cdot 10^{16} - 1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ have been investigated. The formations of nanostructures on the surface was observed. As well as surface plasma resonance and reflectance coefficient increasing was observed.

Волобуев Влас Сергеевич, аспирант физического факультета Белорусского государственного университета, Минск, vlasname@mail.ru.

Научный руководитель – *Лукашевич Михаил Григорьевич*, кандидат физико-математических наук, доцент, кафедра физики полупроводников и наноэлектроники, Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь.

УДК 538.9

А.В. Гайда

ABINITIO-РАСЧЁТЫ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ И ФОНОННОГО СПЕКТРА КУБИЧЕСКОГО НИТРИДА БОРА

Целью данной работы являются ABINITIO-расчеты зонной структуры и дисперсионных кривых частот нормальных колебаний кубического нитрида бора.

Кубический нитрид бора (β -BN) – полупроводник типа A^3B^5 , обладающий уникальными свойствами [1]. По твёрдости он сравним с алмазом. Это позволяет использовать его как абразивный материал. Благодаря большой ширине запрещённой зоны ($E_g = 6,4 \text{ эВ}$), β -BN является идеальным материалом для использования в оптоэлектронике [2], а также в высоковакуумных технологиях.

В природе, в естественных условиях, кубический нитрид бора не встречается. Он может быть только синтезирован из гексагональной аллотропной модификации нитрида бора в условиях высоких давлений и температур.

Так же как и у всех полупроводников данного класса, у β -BN наблюдается область отрицательного коэффициента теплового расширения [3].

По нашему мнению, это явление можно объяснить особенностями фононного спектра.

В настоящее время достаточно полная теория теплового расширения ангармонического кристалла отсутствует. Поэтому вопрос о причинах теплового расширения остаётся открытым

В связи с вышесказанным, целью данной работы являются *ab initio* – расчеты зонной структуры и дисперсионных кривых частот нормальных колебаний кубического нитрида бора.

Расчёты были проведены с помощью программного комплекса ABINIT[4], предназначенного для проведения первопринципных расчётов на основе теории функционала плотности [5].

Результаты расчётов зонной структуры приведены на рис. 1.

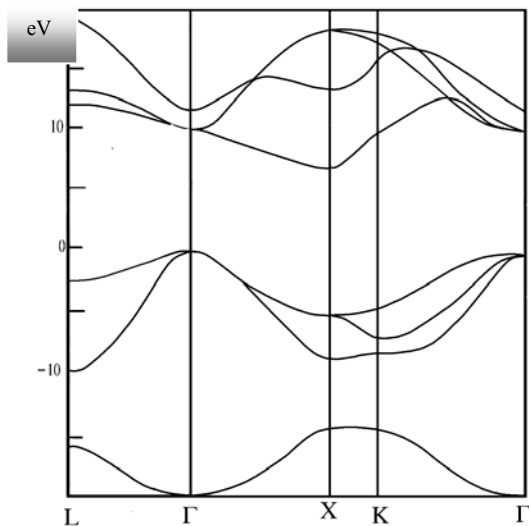


Рисунок 1 – Зонная структура

Результаты расчёта показывают, что β -BN является диэлектриком, так как ширина запрещённой зоны составляет $E_g = 6,4$ эВ, что хорошо согласуется с существующими фактами.

На рис. 2 представлены результаты расчётов дисперсионных кривых частот атомных колебаний β -BN.

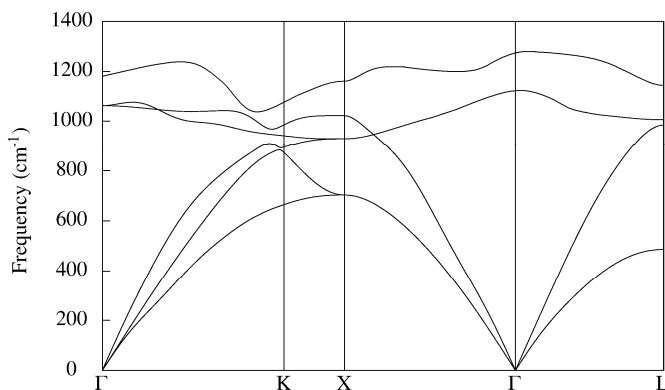


Рисунок 2 – Дисперсионные кривые

Полученные данные могут быть использованы для дальнейших расчётов температурной зависимости постоянной Грюнайзена и исследований проблемы теплового сжатия β -BN.

Список литературы

1. Mishima, O., Era, K. Science and Technology of Born Nitride, 2000. – Vol. 1. Ibaraki – P. 3-13.
2. Шишонов, Е.М., Steeds, J.W. ФТТ, 49, 2007. – Вып. 9. – С. 1664.
3. Новикова, С.И. Тепловое расширение твёрдых тел / С.И. Новикова. – М.: Наука, 1976. – С. 228.
4. Gonze, X. Kristallogr., 220, 2005. – 558.
5. Изюмов, Ю.Ф., Курмаев, Э.З. УФН, 178, 2008. – 25.

By the use of density function theory calculations, we determine the phonon dispersion curves and density of states of cubic boron nitride.

Гайда Анастасия Владимировна, магистрантка Брестского государственного университета имени А.С. Пушкина, Брест, Беларусь, gayda-anastasija@rambler.ru.

Научный руководитель – *Ревинский Антон Фёдорович*, доктор физико-математических наук, профессор, зав. кафедрой общей физики, Брестский государственный университет имени А.С. Пушкина.

УДК 678.01:620.3

М.Г. Дебёло

СИСТЕМАТИЗАЦИЯ ГАБИТУСОВ НАНОКРИСТАЛЛОВ РАЗЛИЧНЫХ ТОЧЕЧНЫХ ГРУПП

На основе общих правильных полиэдрических форм кристаллов построены габитусы нанокристаллов различных форм.

Точечная симметрия характеризует объекты, которые при перемещении в пространстве при сохранении неподвижной хотя бы одной точки совпадают сами с собой. Если эту неподвижную точку совместить с началом координат декартовой системы, которая в данном случае называется кристаллофизической (КФ), и у которой координатные оси имеют направление ($x y z$) то после выполнения точечного движения эти оси, закрепленные с объектом, займут положение ($x' y' z'$). Это точечное движение описывается матрицей $|C|$ вида (1) [3]:

$$|C| = \begin{vmatrix} \cos x'x & \cos y'x & \cos z'x \\ \cos x'y & \cos y'y & \cos z'y \\ \cos x'z & \cos y'z & \cos z'z \end{vmatrix}, \quad (1)$$

где x, y, z – исходное положение, а x', y', z' – положение после выполнения точечного движения положения координатных осей.

Ячейка кристалла, построенная на трех некопланарных трансляциях, в общем случае косоугольная и описывается шестью параметрами $abc \alpha\beta\gamma$ (см. рисунок).

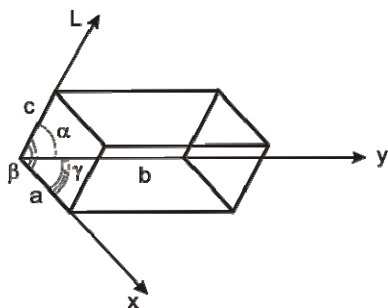


Рисунок – Ячейка кристалла и ее линейные (a, b, c) и угловые (α , β , γ) параметры

В кристаллофизике наряду с КФ координатной системой используют так называемую кристаллографическую (КГ) систему, у которой оси направлены вдоль ребер ячейки, а за единицу измерения приняты линейные параметры a, b, c вдоль КГ координатных осей x, y, z соответственно.

Для переходов между координатами точки в КГ- и КФ-системах используют условия:

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}_{K\Phi} = \begin{vmatrix} x \\ y \\ z \end{vmatrix}_{K\Gamma} = M^{-1} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}_{K\Gamma}, \quad (2)$$

где, M , M^{-1} – прямой и обратный метрические тензоры, имеющие вид [1]:

$$(M) = \begin{pmatrix} a & b \cos \gamma & c \cos \beta \\ 0 & b \sin \gamma & \frac{c}{\sin \gamma} (\cos \alpha - \cos \beta \cos \gamma) \\ 0 & 0 & \frac{c \cdot r}{\sin \gamma} \end{pmatrix}, \quad (3)$$

$$M^{-1} = \begin{pmatrix} \frac{1}{a} & -\frac{\operatorname{ctg} \gamma}{a} & \frac{\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta}{\operatorname{ar} \sin \gamma} \\ 0 & \frac{1}{b \sin \gamma} & \frac{\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha}{b r \sin \gamma} \\ 0 & 0 & \frac{\sin \gamma}{c r} \end{pmatrix} =$$

$$= \begin{pmatrix} \frac{a^* r^*}{\sin \alpha^*} & \frac{a^* (\cos \beta^* - \cos \gamma^* \cos \alpha^*)}{\sin \alpha^*} & a^* \cos \beta^* \\ 0 & b^* \sin \alpha^* & b^* \cos \alpha^* \\ 0 & 0 & c^* \end{pmatrix}, \quad (4)$$

где

$$r = \left(1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma \right)^{\frac{1}{2}},$$

$$r^* = \left(1 - \cos^2 \alpha^* - \cos^2 \beta^* - \cos^2 \gamma^* + 2 \cos \alpha^* \cos \beta^* \cos \gamma^* \right)^{\frac{1}{2}},$$

a^* , b^* , c^* , α^* , β^* , γ^* – линейные и угловые параметры ячейки обратной решетки [2].

Одно из многочисленных определений кристалла гласит: «Кристаллы – это вещества, которые в качестве естественных форм характеризуется полиэдрами с плоскими гранями и ребрами в виде прямолинейных отрезков». Еще О. Бравэ в первой половине XIX века было установлено, что естественными гранями кристаллов являются плоскости с наибольшей плотностью атомов. Кристаллические полиэдры симметричны и их симметрия определяется точечной симметрией кристалла.

При уменьшении размеров частиц, полученных диспергированием крупных кристаллических полуфабрикатов при размерах частиц в интервале $10^{-6} \div 10^{-8}$ м (6-8 классы крупности) частицы имеют формы полиэдров. Эти полиэдры габитусов наночастиц представляют сочетание правильных форм кристаллов. При переходе к классу крупности 9 габитусов соответствуют предельной точечной группе, соответствующей точечной группе симметрии кристалла. Следовательно, установлено, что существует несколько таких габитусов нанокристаллов, которые определяются не точечной группой симметрии кристалла, а его сингонией. Таблица габитусов нанокристаллов имеет вид:

Таблица

Сингонии	С	Э	З-Э	Ч	В
Высшая	+				
Средние	+	+		+	+
Низшие	+	+	+	+	+

В таблице приведены обозначения: С – сферолиты, Э – эллипсоиды вращения, З-Э – трехосные эллипсоиды, Ч – чешуйки, В – вискеры.

Для очень маленьких частиц размеры которых лежат в нанодиапазоне необходимо учитывать влияние поверхностного натяжения, которое сглаживает грани и ребра приближая форму к сфероиду (кубическая), эллипсоиду вращения (гексагональная, тетрагональная, тригональная), и трехосному эллипсоиду (ромбическая, триклинная, моноклинная). При наличии спайности частицы могут иметь форму пластинок (чешуек) (точечной группы средних и низких сингоний), для сильно анизодисмичных кристаллов наночастицы могут иметь форму вискеро́в.

Список литературы

1. Рыскулов, А.А. Металлополимерные нанокompозиты: особенности структуры, технология, применение: монография / А.А. Рыскулов [и др.]; под науч. ред. В.А. Струка, В.А. Лиопо. – Гродно: ГТАУ, 2010. – 336 с.
2. Лиопо, В.А. Матричная кристаллография: учебное пособие / В.А. Лиопо. – Гродно: ГрГУ, 1998. – 78 с.
3. Ахмадиева, Л.В. Симметрия и габитус наночастиц, полученных диспергированием полуфабрикатов / Л.В. Ахмадиева [и др.] // Горная механика, 2009. – № 4. – С. 35-47.

On the base of general rule crystal forms the habitués of nanocrystals are constructed.

Дебёло Маргарита Геннадьевна, студентка 5 курса физико-технического факультета Гродненского государственного университета имени Янки Купалы, Гродно, Беларусь.

Научный руководитель – *Лиопо Валерий Александрович*, доктор физико-математических наук, профессор, профессор кафедры теоретической физики, Гродненский государственный университет имени Янки Купалы, Гродно, Беларусь, liopo@grsu.by.

УДК 535.317

*Д.В. Денисевич, Д.И. Гавриленко, А.В. Кошман,
И.В. Яцевич*

ПОВЫШЕНИЕ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ ГОЛОГРАФИЧЕСКИХ ИНТЕРФЕРОГРАММ КЛИНОВИДНЫХ ПЛАСТИН

Показана возможность повышения чувствительности измерений угла клина прозрачных пластин при формировании голографическим способом интерференционных картин. Повышение чувствительности достигается за счет увеличения числа интерференционных полос в формируемых интерферограммах при оптической обработке пары голограмм клиновидной пластины.

Методы сдвиговой интерферометрии привлекают к себе сравнительной простотой оптических схем реализации, а также высокой виброустойчивостью самих интерферометров и находят широкое применение в различных областях науки и техники.

В данной работе показано, что запись пары голограмм клиновидной пластины, на одну из которых зарегистрирована клиновидная пластина, развернутая относительно нормали на угол 180° , позволяет за счет последующей оптической обработки такой пары голограмм повысить чувствительность измерений более чем на порядок по сравнению с двухлучевой интерферометрией с опорной волной, при этом исключить систематическую составляющую погрешностей за счет полной компенсации аберраций. В данной работе повышение чувствительности измерений достигается за счет формирования интерферограмм при интерференции комплексно сопряженных волн, дифрагированных на голограммах клиновидной пластины.

На рисунке (а) представлена интерференционная картина клиновидной пластины, полученная при оптической обработке пары голограмм пластины, одна из которых была записана после разворота клиновидной пластины относительно нормали на угол 180° , в устройстве оптической обработки голограмм. При получении интерференционной картины 3-е порядки дифракции света на голограммах, что позволило повысить чувствительность отображения фазы, связанной с углом клина 12 раз по сравнению с традиционным интерферометрическим методом формирования интерференционных

изображений клиновидных пластин. Подтверждением повышения чувствительности отображения фазы в интерферограмме является увеличение количества интерференционных полос по сравнению с интерферограммой, приведенной на рисунке (б), полученной по традиционной методике.

Предложенная методика повышения чувствительности измерений позволяет сформировать интерферограмму, для которой относительная погрешности измерения угла клина менее 2%.

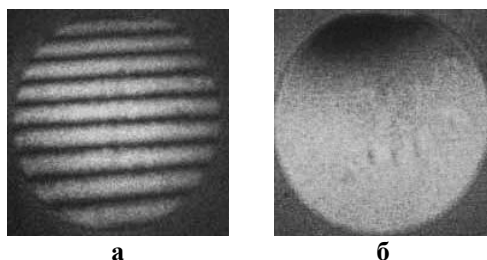


Рисунок – Интерференционные картины тестовой стеклянной пластины с малым остаточным углом клина, полученные:
а – с повышением чувствительности в 12 (а) раз, б – без повышения чувствительности измерений (б)

Для извлечения информации о величине угла клина может быть использован широкий спектр алгоритмов цифровой обработки одномерных интерферограмм.

It is shown how to increase the sensitivity of wedge angle measurements by means of the formation of holographic interferograms. The sensitivity can be improved by increasing the number of interference fringes in the interference patterns formed during the optical processing of a pair of holograms of a wedged shaped plate the proposed method has been experimentally verified.

Денисевич Дмитрий Владимирович, студент 6 курса заочной формы обучения физико-технического факультета Гродненского государственного университета имени Янки Купалы, Гродно, Беларусь.

Гавриленко Дмитрий Иванович, студент 6 курса заочной формы обучения физико-технического факультета Гродненского государственного университета имени Янки Купалы, Гродно, Беларусь.

Кошман Александр Васильевич, студент 6 курса заочной формы обучения физико-технического факультета Гродненского государственного университета имени Янки Купалы, Гродно, Беларусь.

Яцевич Иван Викторович, студент 6 курса, заочной формы обучения физико-технического факультета Гродненского государственного университета имени Янки Купалы, Гродно, Беларусь.

Научный руководитель – *Ляликов Александр Михайлович*, доктор физико-математических наук, доцент, профессор кафедры информационных систем и технологий, физико-технического факультета, Гродненский государственный университет имени Янки Купалы, Гродно, Беларусь, amlialikov@grsu.by.

УДК 539.21:538.975

Н.А. Долголевич

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СТРУКТУРА ПОКРЫТИЙ TiZrSiN В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СОДЕРЖАНИЯ КРЕМНИЯ И ДОЗЫ ОБЛУЧЕНИЯ ИОНАМИ КСЕНОНА

Исследованы влияния концентрации кремния в диапазоне 3,4÷11,3 ат.% и доз облучения ($1 \cdot 10^{16}$ и $5 \cdot 10^{16}$ см⁻²) ионами ксенона на структурно-фазовое состояние четырехэлементных пленочных систем Ti-Zr-Si-N, сформированных методом реактивного несбалансированного магнетронного распыления.

В настоящее время в различных областях машиностроения и атомной энергетики в качестве защитных покрытий широко применяются покрытия на основе нитридов твердых растворов, сформированные различными методами физического осаждения, такие как TiN, ZrN, CrN, а также (Ti,Al)N, (Ti,Zr)N и др [1].

Дополнительное введение в состав вышеуказанных покрытий такого элемента, как Si позволяет существенно повысить ряд практически важных физико-механических свойств, предъявляемых этим покрытиям зачастую в экстремальных условиях эксплуатации. При этом варьирование концентрации Si предоставляет возможность модифицирования структурно-фазовых состояний на микро- и наноуровнях, тем самым обеспечивая целенаправленное достижение необходимых свойств в зависимости от предъявляемых к покрытиям требований.

Данная работа посвящена исследованию влияния концентрации Si на структурно-фазовое состояние покрытий TiZrSiN и изучению радиационной стабильности их структуры и фазового состава при облучении ионами Хе.

Покрyтия TiZrSiN толщиной ~300 нм были сформированы одновременным осаждением материала трех катодных мишеней (Ti, Zr, Si) в атмосфере Ar + N₂ (рабочее давление 0,19 Па) на кремниевых подложках. Применялся метод реактивного несбалансированного магнетронного распыления [2]. К подложке подавалось опорное отрицательное напряжение 50 В. Изменение концентрации Si происходило за счет варьирования мощности тока на соответствующей мишени. Мощность тока на катодах Ti и Zr подбиралась с целью обеспечения равенства концентраций вышеназванных элементов в материале тонкопленочного покрытия. Содержание азота во всех сформированных покрытиях составляло ≈ 50 ат.%. Элементный состав покрытий изучался методом энергодисперсионного рентгеноспектрального микроанализа; полученные значения концентраций приведены в таблице.

Облучение покрытий проводилось двухзарядными ионами ксенона He²⁺ с энергией 180 кэВ. Интегральные дозы облучения составляли 1·10¹⁶ и 5·10¹⁶ см⁻².

Таблица – Элементный состав покрытий и параметр решетки твердого раствора (Ti,Zr,Si)N в исходных и облученных образцах

Мощность тока на Si мишени, Вт	Концентрация Si, ат.%	Концентрация Ti, ат.%	Концентрация Zr, ат.%	a _{исх.} , нм.	a _{облуч.} , нм	
					1·10 ¹⁶ см ⁻²	5·10 ¹⁶ см ⁻²
60	3,4	24,3	22,55	0,448	0,445	0,442
120	6,8	22,7	20,6	0,453	0,442	0,440
200	11,3	20,1	18,6	-	0,442	0,439

Фазовый состав сформированных и облученных покрытий исследовался методом рентгеноструктурного анализа с использованием медного излучения.

Согласно результатам проведенного рентгеноструктурного анализа, изменение содержания Si в покрытиях TiZrSiN оказывает влияние на их структурно-фазовое состояние. Основной фазовой составляющей покрытий с концентрацией Si, равной 3,4 ат.%, является твердый раствор замещения (Ti,Zr,Si)N с преимущественной ориентацией (200) (рисунок б).

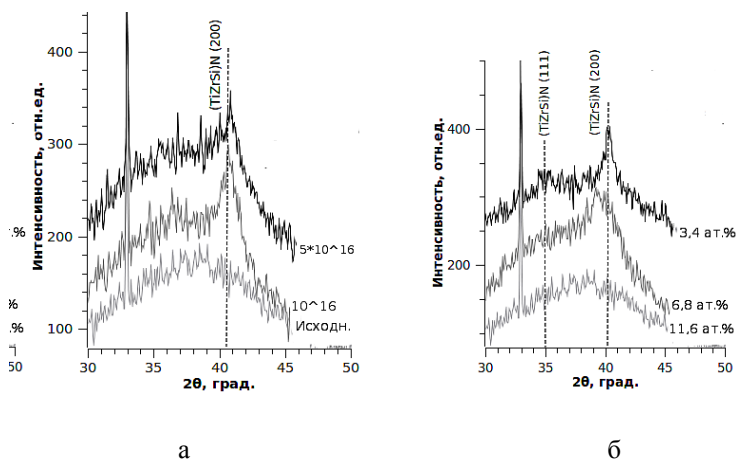


Рисунок – Фрагменты покрытия TiZrSiN (11,3 ат. %), облученного ионами Хе (а) и рентгенодифракционных спектров исходных покрытий TiZrSiN , имеющих различную концентрацию Si (б)

На рентгеновских спектрах как от исходных подложек, так и от исследуемых образцов в диапазоне углов $25\div 56$ градусов присутствует широкий дифракционный пик (гало), наиболее вероятной причиной возникновения которого является присутствие разупорядоченного оксида кремния на поверхности монокристаллической подложки.

При изменении концентрации Si от 3,4 ат.% до 6,8 ат.% происходит уширение дифракционной линии $(\text{TiZrSi})\text{N}$ (200), обусловленное формированием нанокристаллической структуры твердого раствора. При концентрации Si, равной 11,3 ат.%, указанная дифракционная линия (200) отсутствует в спектре, что свидетельствует о переходе структуры покрытия от нанокристаллической к аморфной. Существование последней подтверждается также данными просвечивающей электронной микроскопии.

Второй этап исследования был связан с изучением радиационной стойкости сформированных структур. Обнаружено, что при облучении ионами He^{2+} кристаллических покрытий с содержанием кремния менее 11,3% их фазовый состав не претерпевает заметных изменений. В спектрах аморфных покрытий TiZrSiN с содержанием Si 11,3 ат.% при

дозе облучения $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ появляется соответствующий твердому раствору (Ti,Zr,Si)N интенсивный дифракционный пик (200) (рисунок а), свидетельствующий о процессах частичной кристаллизации.

Наряду с трансформацией фазового состава имеет место изменение и собственно структуры (Ti,Zr,Si)N. В частности, установлено, что с ростом дозы облучения параметр решетки (Ti,Zr,Si)N уменьшается при всех концентрациях Si (таблица). К наиболее вероятным причинам следует отнести, во-первых, радиационно-стимулированный отжиг как собственных, так и радиационно-наведенных дефектов и их комплексов, и, во-вторых, перераспределение компонентов твердого раствора преимущественно в областях (каскадах) атом-атомных столкновений.

Таким образом, в данной работе обнаружено, что с повышением концентрации Si от 3.4 до 11.6 ат.% структура покрытий TiZrSiN изменяется от кристаллической к нанокристаллической, а затем к аморфной. В случае облучения происходит обратный процесс трансформации структуры, а именно преобразование аморфной или нанокристаллической структуры в кристаллическую, происходящее вследствие радиационно-стимулированного отжига.

Список литературы

1. Углов, В.В., Воздействие ионов ксенона на систему Ti-Zr-N / В.В. Углов [и др.] // Физика и химия обработки материалов. – 2010.
2. Abadias, G., Uglov, V.V., Zlotski, S.V. Synthesis of quaternary nanocomposite TiZrAlN films by reactive unbalanced magnetron sputtering // Physics, Chemistry and application of nanostructures. – 2011.

In this paper the influences of Si concentration (3,4÷11,3 at.%) and Xe ions irradiation doses ($1 \cdot 10^{16}$ and $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$) on the structure and phase composition of the quaternary TiZrSiN films, formed by reactive unbalanced magnetron sputtering, were studied.

Долголевич Николай Александрович, студент 4 курса физического факультета Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь, nickolaydolgolev@gmail.com.

Научный руководитель – *Углов Владимир Васильевич*, доктор физико-математических наук, профессор кафедры физики твердого тела, физический факультет, Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь. uglov@bsu.by.

ФОРМИРОВАНИЕ СУБМИКРОННЫХ n^+ -СЛОЕВ В Si И SiGe, ИМПЛАНТИРОВАННЫХ ИОНАМИ

При имплантации протонов с энергией 300 кэВ и последующей термообработке 350 °С 20 мин в кристаллах Si и SiGe формируются низкоомные n^+ -слои. Форма профилей описывается гауссовым распределением с полушириной $\Delta R_p = 0.49$ и 1.38 мкм и концентрацией Н-доноров в максимуме $N_{\max} = 7 \cdot 10^{15}$ и $4,2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ соответственно для образцов Si и SiGe. Обсуждаются причины снижения эффективности образования Н-доноров и уширения слоя в кристаллах SiGe.

Облучение пучками протонов является перспективным физико-технологическим методом модификации электрофизических параметров кристаллов кремния [1]. Одним из наиболее интересных свойств внедренного водорода является то, что при взаимодействии его с радиационными дефектами в процессе термообработки в тонком слое, локализованном в области проецированной длины пробега ионов, формируются мелкие водородосодержащий доноры (Н-доноры) с высокой ($\text{до } 10^{17} \text{ см}^{-3}$) концентрацией [2]. В настоящей работе исследуются условия формирования и свойства таких слоев в кристаллах Si и твердых растворов $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($x = 5, 5\%$).

Исследования проводились на диодных кремниевых (Mo-Si) и твердых растворов кремний-германий (Au-SiGe) структурах Шоттки (удельное сопротивление базы, легированной фосфором, в обоих типах кристаллов $\sim 1 \text{ Ом}\cdot\text{см}$), облученных через металлический контакт низкоэнергетическими протонами (доза $D = 10^{15} \text{ см}^{-2}$, энергия – 300 кэВ). Для сравнения использовалось также облучение гамма-квантами ^{60}Co и электронами с энергией 6 МэВ. Измерения электронных профилей осуществлялось стандартным методом C-V характеристик (рабочая частота – 1 МГц) при комнатной температуре. Параметры дефектов с глубокими уровнями определялись из измерений спектров DLTS. Образцы отжигались в кварцевой трубке на воздухе.

Из анализа, представленных на рис. 1, профилей распределения Н-доноров, следует, что при одинаковой дозе и энергии протонов в образцах различных типов максимумы распределений смещены и для образца SiGe профиль более размытый.

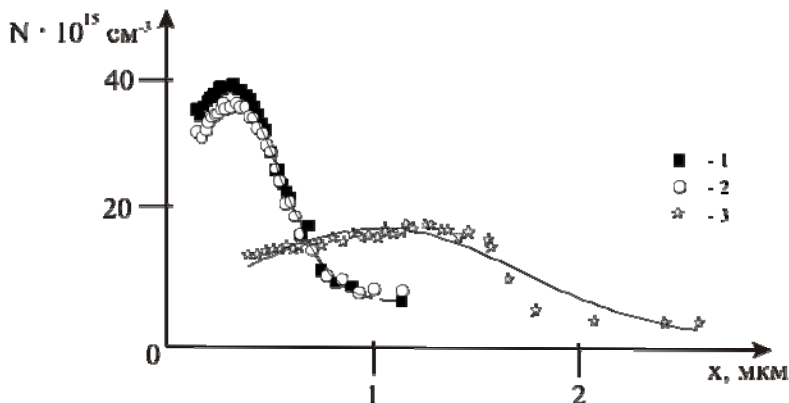


Рисунок 1 – Профили распределения водородосодержащих доноров в кристаллах SiGe (1) и Si (2, 3). Тип облучения: 1, 2 – протоны. 3 – протоны + электроны. Термообработка: 1-3 – 350 °С 20 мин. Доза облучения протоны – $1 \div 10^{15} \text{ см}^{-2}$, электроны – $1 \div 10^{15} \text{ см}^{-2}$

Смещение максимумов распределения Н-доноров связаны, очевидно, с неодинаковыми величинами длин проецированного пробега протонов, имплантированных в базу диодов через различного типа и толщины металлические контакты. Сплошными линиями на рис. 1 представлена аппроксимация полученных данных нормальным (гауссовым) распределением при значениях полуширины (разброса пробегов) $\Delta R_p = 0.49$ и 1.38 мкм и концентрации Н-доноров в максимуме $N_{\max} = 7 \cdot 10^{15}$ и $4,2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ соответственно для образцов Si и SiGe. С учетом соотношения $N_{\max} = \Phi / \left[(2\pi)^{1/2} \Delta R_p \right]$, где Φ – доза облучения, видно, что эффективность образования Н-доноров в образцах SiGe в три раза ниже чем в чистом кремнии. Причиной уширения профиля распределения Н-доноров в SiGe может быть дополнительное рассеяние на атомах германия, так как относительная

ширина профиля зависит от отношения массы иона к массе атома мишени. Легкие ионы дают более широкий профиль примеси.

Для выяснения причин снижения эффективности образования Н – доноров в SiGe нужно исследовать образование сопутствующих имплантации радиационных дефектов (РД), которые, согласно [1], могут влиять на процесс формирования доноров.

На рис. 2 представлены спектры DLTS для образцов Si и SiGe, облученных протонами, а также дополнительно облученных электронами и гамма-квантами.

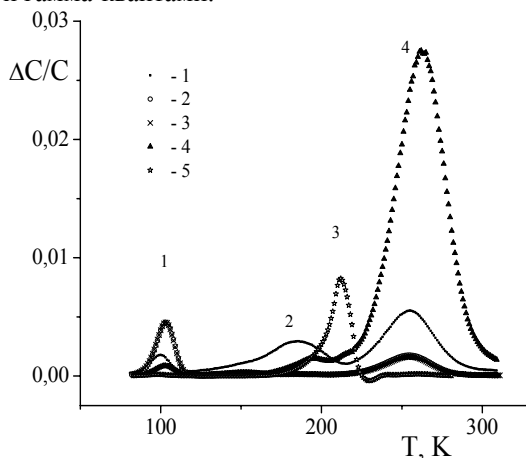


Рисунок 2 – Спектры DLTS для Si (1-4) и SiGe (5). Вид облучения: 1 – H^+ , 2 – γ , 3 – $H^+ + \gamma$, 4 – $H^+ + e$, 5 – H^+

Из анализа данных рис. 2 следует, что наблюдаются в основном три типа радиационных дефектов – А-, V-O-H- и Е-центры. Обращает на себя внимание очень низкая концентрация дефектов в Si, облученном протонами (на рис. 2 значения увеличены в 4 раза). Это связано с пассивацией РД атомами водорода, что подтверждается наличием V – O – H – центра (А-центр + водород) в этом случае. В образцах SiGe концентрация дефектов выше и отсутствует V – O – H – центр. С целью установления корреляции между концентрациями РД и Н – доноров было проведено дополнительное облучение образцов, имплантированных протонами, гамма-квантами и электронами. В

результате этого облучения образовались РД в концентрации значительно более высокой, чем при протонной имплантации (см. рис. 2). Однако последующая термообработка таких образцов показала, что РД не влияют на концентрацию и температуру образования Н – доноров (см. рис. 1).

Обращает на себя внимание смещение в область более низких температур (см. рис. 2) пика 3, по сравнению с 4. Это связано с влиянием полей упругих напряжений, возникающих в решетке кремния за счет присутствия атомов германия, на энергию ионизации Е-центра. Следовательно, примесь германия существенно влияет на свойства радиационных дефектов и, в том числе, может служить ловушкой для внедренных атомов водорода. Действительно, отсутствие V – O – Н – центров в SiGe подтверждает высокую эффективность захвата атомов водорода атомами германия по сравнению с А-центрами. Таким образом, снижение эффективности формирования Н – доноров в SiGe обусловлено конкурирующим процессом захвата водорода атомами германия с образованием электрически неактивных комплексов.

Показано, что в кристаллах Si и SiGe, имплантированных протонами, при последующей термообработке за счет образования водородосодержащих доноров формируются низкоомные p^+ – слои. Наблюдаемое снижение эффективности образования Н – доноров, уширение толщины слоя и отсутствие V – O – Н – центра в кристаллах SiGe обусловлено присутствием атомов германия, приводящим к возникновению полей упругих напряжений в решетке кремния.

Список литературы

1. Абдулин, Х.А., Горелкинский Ю.В., Мукашев Б.Н., Токмолдин С.Ж. // ФТП. – 2002. – Т. 36. – № 3. – С. 257.
2. Покотило, Ю.М. [и др.] // Неорганические материалы – 2009. – Т. 45 – № 11 – С. 1285.

Low-resistance n⁺-layers are formed in Si and SiGe crystals after 300 keV proton implantation and subsequent heat treatment (350⁰ C, 20 min). The form of profiles are described by Gaussian with half-width $\Delta R_p=0.49$ and $1.38 \mu\text{m}$ and maximum H-donors concentration $N_{\text{max}}=7\cdot 10^{15}$ and $4.2\cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ for Si and SiGe samples respectively. The reasons of decrease in efficiency of H-donors formation and layer broadening in SiGe crystals are discussed.

Дышлевич Юлия Александровна, студентка физического факультета Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь, julijadyshlevich@mail.ru.

Научный руководитель – *Покотило Юрий Мефодиевич*, кандидат физико-математических наук, доцент, физический факультет, Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь, pokotilo@bsu.by.

УДК 535.37

Т.И. Ермилова, Д.С. Тарасов

СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ТРИКАРБОЦИАНИНОВОГО КРАСИТЕЛЯ, КОВАЛЕНТНО СВЯЗАННОГО С ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕМ

Изучены спектральные свойства и растворимость соединения трикарбоцианинового красителя с полиэтиленгликолем в водных растворах. Установлено, что соединение обладает хорошей растворимостью в дистиллированной воде и значительно худшей в физрастворе.

Фотосенсибилизатор (ФС), предназначенный для фотодинамической терапии злокачественных опухолей, должен быть водорастворимым и обладать интенсивным поглощением в ближней ИК области [1]. Благодаря наличию полосы поглощения в области 700–800 нм перспективным представляется создание ФС на основе трикарбоцианиновых красителей, однако большинство соединений такого рода обладает ограниченной растворимостью в воде [2]. С целью решения данной проблемы в НИИ ПФП им. А.Н. Севченко синтезирован трикарбоцианиновый краситель, ковалентно связанный с полиэтиленгликолем (ТЦК 220). Целью работы было изучение растворимости и спектральных свойств ТЦК 220 в водных растворах.

Спектры красителя были зарегистрированы на спектрофлуориметре CM 2203 SOLAR в физиологическом растворе (0.9 % раствор NaCl в воде) и дистиллированной воде. Необходимую концентрацию получали путем последовательного разбавления маточного раствора ТЦК 220 в этаноле дистиллированной водой или физраствором, при этом объемная доля этанола не превышала 0.5%.

Нами определено, что ТЦК 220 хорошо растворим в дистиллированной воде при концентрации 1 мг/мл ($6.3 \cdot 10^{-4} \text{ М}$), однако раствор сохраняет стабильность только в течение нескольких суток, после чего наблюдается агрегация красителя с выпадением осадка. Полной растворимости ТЦК 220 в физрастворе добиться не удалось.

Для исследуемого соединения были зарегистрированы спектры поглощения (рис. 1), возбуждения флуоресценции (рис. 2) и спектры флуоресценции.

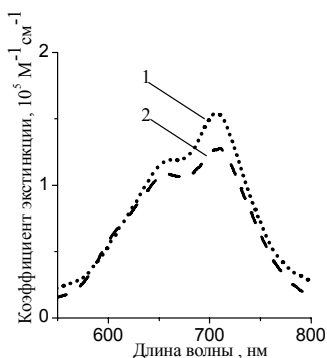


Рисунок 1 – Спектры поглощения красителя 220 в дистиллированной воде $2,2 \cdot 10^{-6} \text{ М}$ (1) и физиологическом растворе $2,2 \cdot 10^{-6} \text{ М}$ (2)

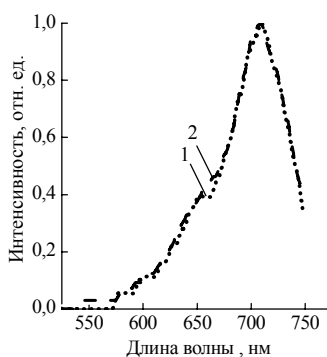


Рисунок 2 – Спектры возбуждения флуоресценции ТЦК 220 в дистиллированной воде $2,2 \cdot 10^{-6} \text{ М}$ (1) и физиологическом растворе $2,2 \cdot 10^{-6} \text{ М}$ (2) при $\lambda_{\text{пер}} = 780 \text{ нм}$

Форма спектров возбуждения флуоресценции отличается от формы спектров поглощения, вероятно, вследствие ассоциации молекул красителя. Максимумы поглощения мономеров в обоих растворителях совпадают и приходятся на 709 нм . Положения максимумов спектров флуоресценции также совпадают (729 нм ; полуширина 49 нм). Стоксов сдвиг спектров флуоресценции в обоих средах составил 20 нм .

На основании полученных результатов можно сделать следующие выводы:

1) Наличие соли NaCl в воде не влияет на спектральные свойства ТЦК 220, однако сильно влияет на растворимость;

2) наличие полиэтиленгликоля, ковалентно связанного с трикарбощианиновым красителем, не приводит к заметному изменению спектральных свойств самого красителя, которые оказываются близки к свойствам исследованных ранее фотосенсибилизаторов, в частности, ТИКС [3], обладающих значительно худшей растворимостью в воде.

Список литературы

1. Wilson, B.C. The physics, biophysics and technology of photodynamic therapy / B.C. Wilson [et al.] // Phys. Med. Biol. – 2008. – Vol. 53. – P. R61–R109.
2. Voropay, E.C. Photodynamic laser therapy in the transparency region of biotissues using tricarbo-cyanine dyes as photosensitizers / E.S. Voropay [et al.] // Proc. SPIE. – Vol. 4749. – P. 221-227.
3. Воропай, Е.С. Спектрально-люминесцентные характеристики симметричного трикарбо-цианинового красителя ТИКС в растворах / Е.С. Воропай [и др.] // Вестн. Белорус. ун-та, Сер. 1, Физ. Мат. Мех. – 2000. – № 2. – С. 28-30.

Spectral properties and solubility of the tricarbo-cyanine dye conjugated with polyethylenglycol have been studied in the water solutions. Studied compound demonstrated a good solubility in distilled water and limited solubility in physiological solution. Spectral properties of compound are similar in the both solvents.

Ермилова Татьяна Игоревна, студентка 5 курса физического факультета Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь, tatyana.ig21@gmail.com.

Тарасов Дмитрий Сергеевич, аспирант физического факультета Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь, dmitrij-tarasov@list.ru.

Научный руководитель – *Чалов Вадим Николаевич*, кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник отдела комплексной терапии с экспериментальной группой и группой химиотерапии РНПЦ онкологии и медицинской радиологии им. Н.Н. Александрова, пос. Лесной, Минский р-н, Беларусь, v_chalov@omr.med.by.

УДК 620.3

Т.В. Ёриш

ФУНКЦИЯ ЗАВИСИМОСТИ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОТ РАЗМЕРОВ НАНОЧАСТИЦ

Предложена единая функция $S(r)$, описывающая зависимости параметров физических свойств веществ от размеров частиц в нанодиапазоне. Рассмотрен метод приведения этой функции к линейному виду. По экспериментальным данным определены требуемые параметры.

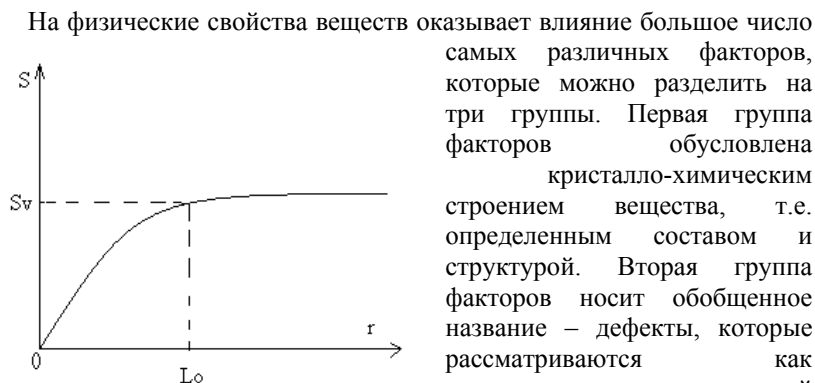


Рисунок 1 – Типичная кривая зависимости параметра (S) физического свойства от размера частиц, S_v – объемное значение параметра. L_0 – максимальный наноразмер

самых различных факторов, которые можно разделить на три группы. Первая группа факторов обусловлена кристалло-химическим строением вещества, т.е. определенным составом и структурой. Вторая группа факторов носит обобщенное название – дефекты, которые рассматриваются как нарушения идеальной структурной модели. Третья группа факторов включает факторы внешнего воздействия. Обнаружен еще один фактор, влияющий на свойства твердого тела – размерный фактор.

При переходе к наночастицам свойства вещества могут изменяться настолько существенно, что следует говорить о наносостоянии, как о новой форме вещества. Следовательно, существует такой размер L_0 , который является границей между наносостоянием и микросостоянием.

Типичная обобщенная зависимость физической величины от размеров частиц приведена на рис 1.

Значение физической величины S_V является постоянным и соответствует объемному свойству вещества (свойство вещества из частиц с размерами $r > L_0$).

Кривая, приведенная на рисунке 1, может быть описана функцией:

$$S(r) = \frac{S_V}{\exp \alpha \left[\left(\frac{L_0}{r} \right)^n - 1 \right]^{3/2}}, \quad (1)$$

где α , n – постоянные положительные величины, характерные для данного вещества и данной физической величины.

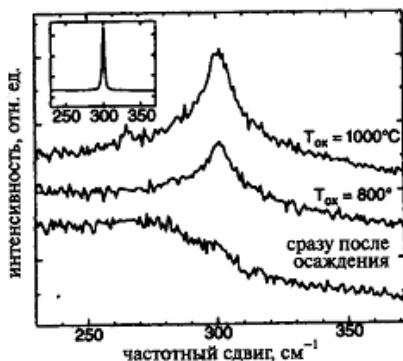


Рисунок 2 – Романовские спектры германиевой пленки на поверхности подложки и SiO_2 сразу после охлаждения и после окисления кислородом при 800 и 1000°C [6]

Предельное значение размера наночастицы равно

$$L_0 = \sqrt{\frac{1,5}{km}} \cdot h(\theta_D)^{-1/2} = 230(\theta_D)^{1/2} [\text{нм}], \quad (2)$$

где h , k , m – физические постоянные: Планка, Больцмана, масса электрона соответственно; θ_D – температура Дебая.

Следует иметь в виду, что L_0 не является резкой границей между нано- и объемными состояниями. Теоретической основой расчета верхнего предела геометрического размера наночастицы [1] была взята квантовая теория, а в качестве основного параметра использована дебаевская температура.

Температура Дебая – это довольно условная характеристика вещества, так как ее определение основано на ряде приближений.

Впервые, как сказано в работе [4], на связь свойств вещества с размером его частиц обратили внимание М. Борн и Т. Карман. В работе [5] приведены результаты исследований упругих свойств образцов железа.

В рамановском спектре объемного кристаллического германия имеется узкая линия поглощения (шириной около 3 см^{-1}), связанная с оптической фононной ветвью Γ_{25}^+ . Если германий осажден на пленку SiO_2 , то за исключением плавного спада в области около 270 см^{-1} на рамановском спектре особенностей не наблюдается, как можно видеть на нижней кривой рис. 2. После отжига этот спад исчезает, а на частоте 300 см^{-1} появляется пик от кристаллического оксида кремния. Ширина рамановского пика уменьшается при увеличении температуры и времени отжига.

Следует подчеркнуть, что в имеющейся доступной нам научной литературе не встречалось ни одного случая, когда бы размерные эффекты начали проявляться при размерах наночастиц $r \approx 100\text{ нм}$.

Список литературы

1. Авдейчик, С.В. Введение в физику нанокomпозиционных машиностроительных материалов: монография / С.В. Авдейчик [и др.]; под науч. ред. В.А. Лиопо, В.А. Струка. – Гродно: ГГАУ, 2009. – 439 с.
2. Рыскулов, А.А. Металлополимерные нанокomпозиты: особенности структуры, технология, применение: монография / А.А. Рыскулов [и др.]; под науч. ред. В.А. Струка, В.А. Лиопо. – Гродно: ГГАУ, 2010. – 336 с.
3. Лиопо, В.А. Геометрические параметры наночастиц / В.А. Лиопо // Низкоразмерные системы – 2. – Гродно: ГрГУ, 2003. – В. 3. – С. 4-11.
4. Китиль, Ч. Введение в физику твердого тела / Ч. Китиль. – М.: Изд. физ.-мат. лит. 1967. – 696 с.

5. Ajayan, P.M., Schadler, L.S., Braun, A.V. Nanocomposite science and technology // Willey – VCY. GmbH I Co KgaA, 2004. – 230 p.
6. Ch.P. Poole, F.J. Owens. Introduction to nanotechnology. Wiley – interscience. 2003.– 320 p. (Пул Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии. – М.: Техносфера. 2005.– 334 с.).

It was proposed the formula for calculated of the parameters of physical properties for different nanoparticles sizes.

Ёри Татьяна Владимировна, студентка 5 курса физико-технического факультета Гродненского государственного университета имени Янки Купалы, Гродно, Беларусь.

Научный руководитель – *Лиопо Валерий Александрович*, доктор физико-математических наук, профессор, Гродненский государственный университет имени Янки Купалы, Гродно, Беларусь; liopo@grsu.by.

УДК 621.318.1

А.А. Затюпо, Л.А. Баширов

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МУЛЬТИФЕРРОИКОВ $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$

В настоящей работе изучено влияние одновременного изовалентного замещения ионов Bi^{3+} в BiFeO_3 ионами лантана La^{3+} и эквивалентного количества ионов Fe^{3+} ионами кобальта Co^{3+} на кристаллическую структуру, электропроводность, термо-ЭДС и термическое расширение образующихся твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$.

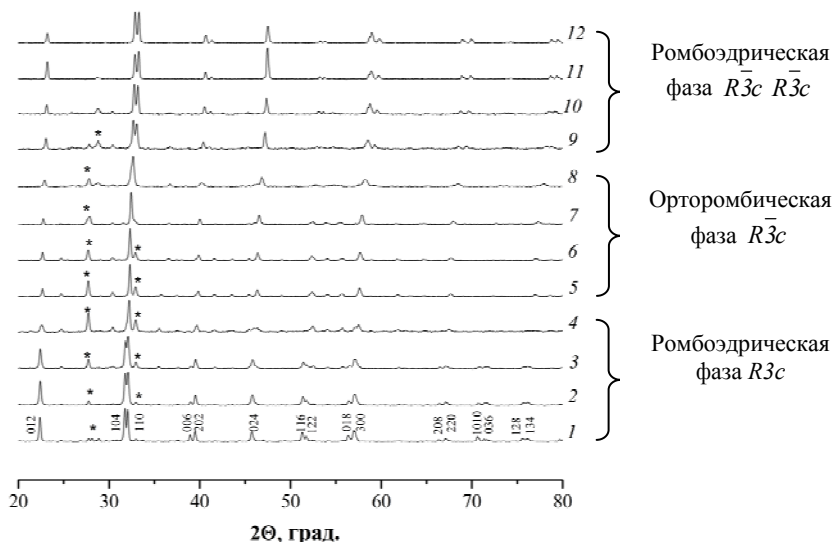
Интенсивные поиски новых материалов, сочетающих сегнетоэлектрические и магнитные свойства, привели в последние годы к исследованиям различных систем твердых растворов на основе классического мультиферроика BiFeO_3 . Перспективность феррита висмута BiFeO_3 обусловлена температурами сегнетоэлектрического ($\approx 1100\text{ K}$) и антиферромагнитного ($\approx 640\text{ K}$) упорядочения, что позволяет на его основе разрабатывать материалы с высоким

магнитоэлектрическим эффектом, пригодные для изготовления принципиально новых устройств записи и хранения информации, сенсорной электроники и др. [1-5].

Синтез поликристаллических образцов твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1,0$) осуществлен методом твердофазных реакций из оксидов Bi_2O_3 , Fe_2O_3 , La_2O_3 и Co_3O_4 . Приготовление однофазного BiFeO_3 несколько затруднено из-за сложности фазовой диаграммы системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3$, допускающей формирование еще двух бинарных соединений $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ [6,7]. В связи с этим в зависимости от состава условия синтеза образцов на воздухе варьировались в широких пределах: $T = (800\text{--}1150)^\circ\text{C}$ и длительность от 10 мин до 8 ч. Чем больше ионов Bi^{3+} замещалось ионами La^{3+} , тем выше была температура синтеза. Рентгеновские дифрактограммы получали на дифрактометре D8 ADVANCED с использованием CuK_α – излучения. Электропроводность образцов измеряли на постоянном токе на воздухе в интервале температур $300\div 1050\text{K}$ четырехконтактным методом с использованием серебряных электродов, нанесенных тонким слоем на торцевые поверхности образцов диаметром 10 мм и толщиной 2–3 мм путем вжигания серебряной пасты. Коэффициент термо-ЭДС (S) определяли относительно серебра в интервале температур $300\div 1050\text{K}$ на воздухе в динамическом режиме со скоростью нагрева и охлаждения $3\text{--}5\text{K/мин}$ при градиенте температур $20\text{--}25\text{K}$ на образцах размером $5\times 5\times 27\text{мм}$.

По данным рентгенофазового анализа (рис. 1) в исследуемой системе $\text{BiFeO}_3\text{--LaCoO}_3$ наблюдается существование непрерывного ряда твердых растворов со структурой искаженного перовскита и несколько концентрационных фазовых переходов.

Кристаллическая структура BiFeO_3 характеризовалась ромбоэдрически искаженной перовскитовой ячейкой с параметрами $a = 3,963\text{Å}$ и $\alpha = 89^\circ 44'$ (пр. гр. $R3c$), параметры кристаллической решетки для LaCoO_3 были следующими $a = 5,3778\text{Å}$, $\alpha = 60^\circ 80'$ (пр. гр. $R\bar{3}c$).



$x = 0$ (1); 0,05 (2); 0,1 (3); 0,2 (4); 0,3 (5); 0,4 (6); 0,5 (7); 0,6 (8); 0,7 (9); 0,8 (10); 0,9 (11); 1,0 (12); * – фазы $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$, $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$

Рисунок 1 – Рентгеновские дифрактограммы образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ при различных значениях x

Анализ рентгеновских дифрактограмм показал, что в двойной системе $\text{BiFeO}_3 - \text{LaCoO}_3$ граница перехода кристаллической структуры твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ от ромбоэдрически искаженной структуры перовскита ($R\bar{3}c$) для BiFeO_3 в орторомбически искаженную структуру перовскита расположена около составов со значением $0,1 < x < 0,2$, а при значении $0,6 < x < 0,7$ наблюдается переход от орторомбической к ромбоэдрической структуре LaCoO_3 ($R\bar{3}c$). Образцы $0,05 < x < 0,7$ содержали примесные фазы $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ типа муллита и $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ типа силленита, количество которых при увеличении степени замещения x немного увеличивалось, что может свидетельствовать о термической неустойчивости ферритов-кобальтитов висмута, лантана и сложном механизме протекания твердофазных реакций в системе на основе BiFeO_3 , имеющего

температуру плавления ($T = 950^\circ\text{C}$) значительно меньше температуры плавления второго компонента LaCoO_3 (1600°C).

Результаты измерений удельной электропроводности (σ) (рис. 2) показали, что σ керамических образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ в интервале температур 300–1100 К растет экспоненциально с увеличением температуры, что свидетельствует о полупроводниковом характере проводимости, и при определенной температуре увеличивается с повышением степени замещения x . Например, при температуре 850 К удельная электропроводность исследованных образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ увеличивается: от значения $\sigma = 1,77 \cdot 10^{-3} \text{ См см}^{-1}$ для образца BiFeO_3 до $71,43 \text{ См см}^{-1}$ для образца LaCoO_3 (рис. 2).

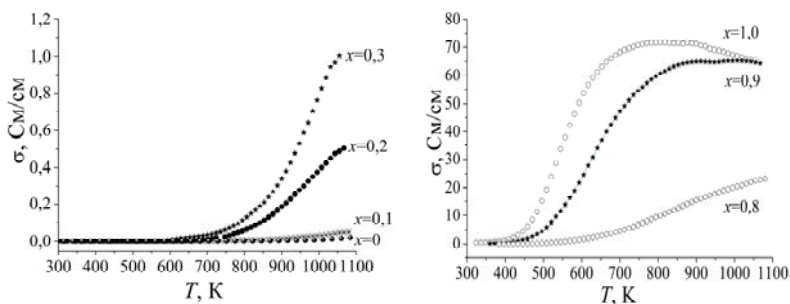


Рисунок 2 – Зависимость удельной электропроводности (σ) от T для образцов системы $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ при различных x

Малую величину электропроводности для феррита висмута обычно объясняют влиянием катионного упорядочения, либо связывают с усилением локализации электронов проводимости, происходящим с возрастанием обменного взаимодействия. В работе [5] низкую подвижность электронов в ферритах объясняют также их сильным электростатическим взаимодействием с катионами, приводящим к образованию поляронных состояний.

Для данных образцов были получены температурные зависимости энергии активации электропроводности E_A , рассчитанные по значениям производной $d \ln \sigma / dT^{-1}$ (рис. 3). Показано, что зависимости

$E_A = f(T)$ для всех исследуемых образцов проходят через максимум. Температура, при которой значение энергии активации является максимальным, для образца со степенью замещения $x = 0,05$ равна 670 К и она близка температуре Нееля ($T_N = 643$ К) перехода феррита висмута BiFeO_3 из антиферромагнитной фазы в парамагнитную. Для образца $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{Fe}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$ происходит увеличение температуры, отвечающей максимальному значению E_A , до 740 К. В твердых растворах $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ со структурой LaCoO_3 при уменьшении степени замещения x от 1,0 до 0,8 происходит увеличение температуры максимума на зависимости E_A от T : от 460 К для LaCoO_3 до 520 К для твердого раствора $\text{Bi}_{0,2}\text{La}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{O}_3$, которая, вероятно, отвечает температуре фазового перехода полупроводник-металл и спинового перехода ионов Co^{3+} .

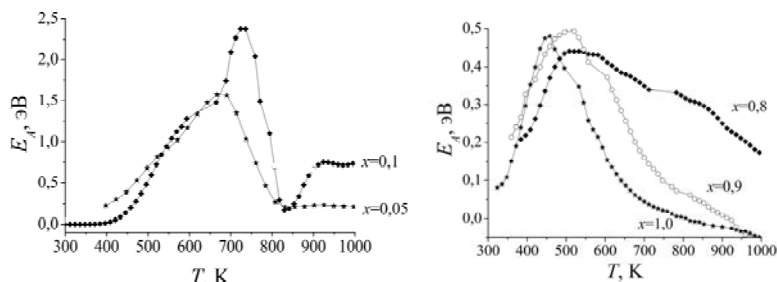


Рисунок 3 – Температурная зависимость энергии активации электропроводности (E_A) для образцов системы $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ при различных значениях x

Коэффициент термо-ЭДС (S) для образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x = 0; 0,1; 0,2$) в интервале температур 300–1100 К (рис. 4) также имеет максимум. При этом частичное замещение ионов Bi^{3+} ионами La^{3+} и ионов Fe^{3+} ионами Co^{3+} приводит к смещению положения такого максимума в сторону более низких температур. Для образцов при $x = 0; 0,1; 0,2$ максимум коэффициента термо-ЭДС расположен при температурах 833, 747, 678 К соответственно. Для данных твердых растворов температуры

максимальных значений S и E_A различаются незначительно. В связи с этим можно предположить, что для $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ с $x = 0,1; 0,2$ максимальным значениям коэффициента термо-ЭДС отвечают температуры, при которых наблюдается максимальная величина энергии активации электропроводности на зависимости E_A от T .

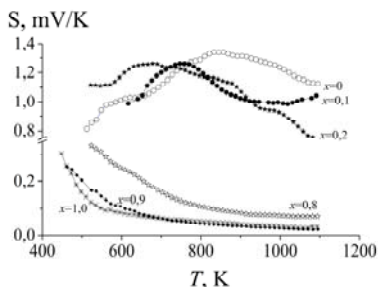


Рисунок 4 – Температурная зависимость коэффициента термо-ЭДС для образцов системы $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ при различных значениях x

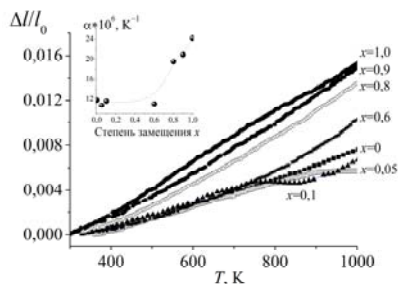


Рисунок 5 – Температурная зависимость относительного удлинения $\Delta l/l_0$ для образцов системы $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ при различных значениях x

Коэффициент термо-ЭДС образца LaCoO_3 при увеличении температуры от 400 до 700 К уменьшается почти на порядок, и при дальнейшем увеличении температуры до 1100 К изменяется незначительно, что соответствует данным, приведенным в работе [8]. Аналогичное поведение наблюдалось и у образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x = 0,8; 0,9$).

Результаты дилатометрических исследований приведены на рис. 5. Зависимости $\Delta l/l_0 = f(T)$ для большинства исследованных образцов нелинейны, что, возможно, обусловлено изменением спинового состояния входящих в их состав катионов Co^{3+} , а также изменением характера магнитных взаимодействий в В-подрешетке. Значения среднего коэффициента линейного теплового расширения исследованных оксидов увеличивались с ростом x , что, вероятно, обусловлено переходом ионов

кобальта из низко- в промежуточно и/или высокоспиновое состояние, сопровождающимся увеличением объема элементарной ячейки.

Таким образом, проведен синтез твердых растворов двойной системы $\text{BiFeO}_3 - \text{LaCoO}_3$. Исследование кристаллической структуры ферритов-кобальтитов висмута, лантана $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ показало, что твердые растворы $0, 0 \leq x \leq 0,2$ и $0, 7 \leq x \leq 1,0$ имеют структуру ромбоэдрически искаженного перовскита, а $0, 3 \leq x \leq 0,6$ – орторомбически искаженного перовскита. Установлено, что увеличение степени замещения x ионов Bi^{3+} ионами La^{3+} и ионов Fe^{3+} ионами Co^{3+} в системе $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$, приводит к постепенному увеличению удельной электропроводности и коэффициента линейного термического расширения. По результатам измерения коэффициента термо-ЭДС в интервале температур 300–1100 К установлено, что электропроводность всех исследованных образцов ферритов-кобальтитов лантана, висмута является полупроводниковой p -типа.

Список литературы

1. Новицкий, О.А. Кристаллическая структура и свойства твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-d}$ / О.А. Новицкий [и др.] // Весці БДПУ. – 2008. - № 3, сер. 3. – С. 7 – 11.
2. Звездин, А.К. Фазовые переходы и гигантский магнитоэлектрический эффект в мультиферроиках / А.К. Звездин, А.П. Пятаков // УФН. – 2004. –Т. 174, № 4. – С. 465 – 470.
3. Троянчук, И.О. Слабый ферромагнетизм в мультиферроиках на основе BiFeO_3 / И.О. Троянчук [и др.] // Письма в ЖЭТФ. – 2009. – Т. 89, вып. 4. – С. 204 – 208.
4. Амиров, А.А. Особенности тепловых, магнитных и диэлектрических свойств мультиферроиков BiFeO_3 и $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$ / А.А. Амиров [и др.] // ФТТ. – 2009. – Т. 51, вып. 6. – С.1123 – 1126.
5. Макоед, И.И. Получение и физические свойства мультиферроиков: монография / И.И. Макоед. – Брест: БрГУ, 2009. – 181 с.
6. Морозов, М.И. Особенности образования BiFeO_3 в смеси оксидов висмута и железа (III) / М.И. Морозов [и др.] // Журнал общей химии. – 2003. – Т. 73, вып. 11. – С. 1772-1776.
7. Bernardo, M.S. Reaction pathways in the solid state synthesis of multiferroic BiFeO_3 / M.S. Bernardo [et al.] // Journal of the European Ceramic Society. – 2011. – Vol. 31. – P. 3047-3053.
8. Knižek, K. Structural anomalies associated with the electronic and spin transitions in LaCoO_3 / K. Knižek [et al.] // The European Phys. Jour. B. – 2005. – Vol. 47, № 2. – P. 213-220.

In this paper we studied the effect of simultaneous isovalent substitution of Bi^{3+} ions by La^{3+} ions and an equivalent amount of Fe^{3+} ions by Co^{3+} ions in BiFeO_3 on the crystal structure and physicochemical properties of solid solutions $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$.

Затюпо Анна Анатольевна, аспирант Белорусского государственного технологического университета, Минск, Беларусь, zatsiupa@mail.ru.

Баширов Леонид Андреевич, доктор химических наук, профессор кафедры физической и коллоидной химии Белорусского государственного технологического университета, Минск, Беларусь, bashkirov@bstu.unibel.by.

Научный руководитель – *Баширов Леонид Андреевич*, доктор химических наук, профессор, кафедра физической и коллоидной химии, Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь, bashkirov@bstu.unibel.by.

УДК 548.5:669.7

К.А. Змитрович

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БЫСТРОЗАТВЕРДЕВШИХ ФОЛЬГ СПЛАВОВ ОЛОВА С ИНДИЕМ И СУРЬМОЙ

Исследовались быстрозатвердевшие фольги сплавов системы олово-сурьма, олово-индий, ПОС61. Фольги получены методом сверхбыстрой закалки из расплава. Были определены механические свойства исследуемых сплавов.

Сплавы олова с индием и сурьмой используются в качестве припоев. Легирование олова индием повышает механические свойства и коррозионную способность припоев. Сурьмянистые припои, содержащие до 5 ат. % Sb, характеризуются образованием паяных швов с повышенной прочностью [1]. При пайке сплавом Sn – ат. 5 % Sb толщина припоя должна составлять 50-100 мкм. Припой такой толщины можно получать высокоскоростной кристаллизацией из жидкой фазы, при которой скорость охлаждения расплава достигает $10^5 \dots 10^6$ К/с. В связи с этим исследование механических свойств быстрозатвердевших сплавов олова, легированного индием и сурьмой, является актуальным.

Фольги сплавов систем олово-индий и олово-сурьма, а также сплава ПОС61 получали кристаллизацией капли расплава на полированной внутренней поверхности вращающегося медного полого цилиндра.

Скорость охлаждения расплава составляла $10^5 \dots 10^6$ К/с [2]. Испытания на растяжение проводились с помощью универсальной разрывной машины Testometric M350-10СТ при комнатной температуре. Исследуемые образцы имели прямоугольную форму и получались вырезанием из быстротвердевших фольг. Ширина образцов находилась в пределах 4-6 мм, толщина 50-110 мкм, длина определялась равной растяжению между захватами и составляла 10 мм. Скорость испытания задавалась равной 5 мм/мин, дискретность измерения перемещения подвижной траверсы 0,001 мм. Погрешность установки скорости составляла 0,1 %. Наибольшая предельная нагрузка 10 кН. Предел допускаемой относительной погрешности измерения перемещения и нагрузки 0,5 %. Жёсткость конструкции составляла 7,50 кН/мм. Обработка результатов проводилась с помощью программного обеспечения WinTest Analysis. Текстуры фольг исследовались с помощью обратных полюсных фигур. Полюсная плотность дифракционных линий рассчитывалась по методу Харриса [3].

Важнейшими величинами, характеризующими механические свойства материалов, является предел прочности и относительная деформация при разрушении. Относительная деформация при разрушении определялась из графика, построенного с помощью программного обеспечения WinTest Analysis. Предел прочности σ_b определялся по формуле: $\sigma_b = F / S$ (где F – нагрузка, приложенная к образцу, S – площадь исследуемого образца).

Таблица 1 – Средние значения предела прочности и относительной деформации при разрушении исследуемых сплавов и чистого олова

Состав сплава	Ср. значения предела прочности, МПа	Ср. значения относит. деформации при разрыве, %
Sn	27	5,5
ПОС 61	40	1,7
Sn-5 ат.%Sb	50	5,6
Sn-3 ат.%In	31	5,9
Sn-6 ат.%In	35	3,9
Sn-9 ат.%In	35	4,6

Монотонное увеличение предела прочности в сплаве Sn – In объясняется образованием твёрдого раствора (таблица 1). Предел

прочности для сплава Sn – 5 ат. % Sb в 1,5 раза выше, чем у сплавов Sn – In, т.к. в нём происходит выделение β -фазы, которое препятствует движению дислокаций. Предел прочности сплава ПОС61 выше, чем у сплава Sn – In, но ниже предела прочности для сплава Sn – 5 ат. % Sb практически на 25 %, следовательно, дисперсионное упрочнение для сплава Sn – 5 ат. % Sb более эффективно, и делает его более предпочтительным по отношению к другим рассмотренным сплавам по значению предела прочности.

Добавление индия в олово уменьшает значение относительной деформации при разрушении. Однако, это уменьшение не столь незначительно по сравнению с результатами для ПОС61. Значение относительной деформации при разрушении для сплава Sn – 5 ат. % Sb практически не отличаются от значений чистого олова.

Значение полюсных плоскостей дифракционных линий представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Полюсные плотности дифракционных линий твёрдого раствора олова в быстротвердевших фольгах сплавов Sn – In и Sn – Sb

Материал	P					
	200	101	220	211	301	112
Sn	5,7	0,1	0,2	0,0	0,0	0,0
Sn - 3 ат. % In	3,2	1,0	0,4	0,3	0,3	0,8
Sn - 6 ат. % In	2,7	0,9	0,8	0,3	0,8	0,5
Sn - 2 ат. % Sb	2,4	2,3	0,1	0,5	0,1	0,6
Sn - 4 ат. % Sb	1,6	2,8	0,1	0,9	0,2	0,4
Sn - 6 ат. % Sb	0,8	4,9	0,0	0,2	0,0	0,1
Sn - 8 ат. % Sb	3,4	1,7	0,0	0,1	0,0	0,8

В чистом олове наибольшим значением полюсной плотности характеризуется дифракционная линия 200, что указывает на формирование текстуры (100). Легирование олова индием и сурьмой ослабляет текстуру (100).

Список литературы

1. Хряпин, В.Е. Справочник паяльщика / В.Е. Хряпин, С.Н. Лоцманов, И.Е. Петрунин. – М.: Машиностроение, 1981. – 348 с.
2. Мирошниченко, И.С. Закалка из жидкого состояния / И.С. Мирошниченко. – М.: Металлургия, 1982. – 168 с.
3. Вассерман, Г. Текстуры металлических материалов / Г. Вассерман, И. Гревен. – М.: Металлургия, 1969. – 654 с.

Mechanical properties of rapidly solidified Sn – In, Sn – Sb and POS61 alloys were investigated. It was found that the relative deformation at the destruction for Sn – 5 at. % Sb and Sn – In greater than for POS61.

Змитрович Кирилл Александрович, студент Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь, kirillzmitrovich@gmail.com.

Научный руководитель – *Шепелевич Василий Григорьевич*, доктор физико-математических наук, профессор кафедры физики твёрдого тела, физический факультет, Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь, shepelevich@bsu.by.

УДК 584.1

Д.В. Кантюх

ОПИСАНИЕ СИММЕТРИИ ДОДЕКАЭДРА В 3-х И 6-ТИ МЕРНЫХ ПРОСТРАНСТВАХ

Построены матрицы-генераторы точечной группы симметрии додекаэдра (532), в 3- и 6- мерных пространствах. Шпуры матриц-генераторов равны 0, $1+\tau$ и 0 ± 1 соответственно, где τ – золотое сечение.

Открытые в 1984 г. квазикристаллы [1] являются молекулярными системами с некристаллографической симметрией. Это видно на дифракционных картинах этих объектов. Для некоторых направлений первичного луча достаточно резкие дифракционные максимумы располагаются в соответствии с пентагональной симметрией, т. е. квазикристаллы обладают и дальним порядком, и осью 5. Структура квазикристаллов, по мнению многих исследователей, описывается трехмерной сеткой Пенроуза, которая характеризуется дальним псевдопорядком и локальной додекаэдрической или икосаэдрической симметрией.

Простыми формами квазикристаллов являются правильные многогранники с некристаллографическими осями 5, которыми являются додекаэдр и икосаэдр. Рассматривая симметрию додекаэдра, ограничимся только его конгруэнтностью, т. е. опишем точечную группу 532 [3]. Порождающие матрицы (матрицы-генераторы) точечной группы 532 включает две операции: поворот вокруг одной из осей 5-го порядка, р-операция и поворот вокруг одной из осей 3-го порядка, t-операция.

Ось 3 совпадает с осью z, ось 5 лежит в плоскости yz

$$\tau_z = \begin{vmatrix} -\lambda(\lambda+1), & \lambda+0,5 & 0 \\ -\lambda(\lambda+0,5) & -\lambda(\lambda+1) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix},$$

$$p_{yz} = \begin{vmatrix} \frac{\tau}{2} & -\frac{(2\lambda+1)(\tau+2)}{6} & \frac{2\lambda+1}{3} \\ -\frac{(2\lambda+1)(\tau+2)}{6} & \tau^2+0,5 & \frac{1}{3} \\ -\frac{(2\lambda+1)}{3} & \frac{1}{3} & \frac{2\lambda+1}{3} \end{vmatrix};$$

ось 3 лежит в плоскости yz, ось 5 совпадает с осью z

$$\tau_{yz} = \begin{vmatrix} -\frac{1}{2} & \sqrt{\frac{4-\tau^2}{10}} & \sqrt{\frac{\tau^2+1}{5}} \\ -\sqrt{\frac{4-\tau^2}{10}} & \frac{4\tau^2-1}{10} & \frac{\tau^2-4}{5} \\ -\sqrt{\frac{4-\tau^2}{10}} & \frac{\tau^2-4}{5} & \frac{2\tau^2+1}{5} \end{vmatrix};$$

$$p_z = \begin{vmatrix} \frac{\tau}{2} & -\sqrt{\frac{3+\tau}{2}} & 0 \\ \sqrt{\frac{3+\tau}{2}} & \frac{\tau}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}.$$

Здесь τ является положительным корнем уравнения и называется золотым отношением $\tau = \frac{\sqrt{5}-1}{2}$; λ – положительный корень, равный

$$\lambda = \frac{\sqrt{3}-1}{2}.$$

Грани, ребра, вершины описываются шестеркой целочисленных индексов, т. е. додекаэдр можно рассматривать как проекцию шестимерного куба на трехмерное пространство.

В шестимерном пространстве операция t и p являются кристаллографическими и имеют вид:

$$p = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{vmatrix} \quad \tau = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \end{vmatrix}.$$

Полную запись матричного представления группы 532 в 3-мерном пространстве можно найти в работе [2].

Список литературы

1. Shechtman, D., Blech, I., Gratias, D., Cohn, J. W. // Phys. Rev. Lett. 1984. – V. 53. – P. 1951.
2. Лиопо, В.А. Матричное представление точечной группы симметрии додекаэдра в 3- и 6- мерных пространствах / В.А. Лиопо // Кристаллогр. 1991. – Т. 36. – В. 4. – С. 809 – 812.
3. Лиопо, В.А. Точечные группы и сингонии некристаллографической симметрии / В.А. Лиопо А.В. Сабуть // Вестник ГрГУ им. Я. Купалы. – 2011. – Серия 2. – № 3 – С. 129-135.

We construct the matrix generators of the point group symmetry of the dodecahedron (532), a 3 and 6 dimensional spaces. Boreholes matrix generators are 0, $1+\tau$ and 0 ± 1 , respectively. Where τ is the golden ratio.

Каптюх Дмитрий Викторович, студент 3 курса физико-технического факультета Гродненского государственного университета имени Янки Купалы, Гродно, Беларусь, scientist01@tut.by.

Научный руководитель – *Лиопо Валерий Александрович*, доктор физико-математических наук, профессор, кафедра теоретической физики, Гродненский государственный университет имени Янки Купалы, Гродно, Беларусь, liopo@grsu.by.

УДК 535.43

С.А. Коваленко, В.В. Попов

РАЗРАБОТКА АВТОМАТИЗИРОВАННОГО ЧЕТЫРЕХКАНАЛЬНОГО ЛАЗЕРНОГО НЕФЕЛОМЕТРА ДЛЯ КИНЕТИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ БИОФИЗИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Разработан портативный четырехканальный лазерный нефелометр, позволяющий изучать кинетики биофизических процессов, связанных с изменением геометрических параметров и концентрации дисперсных частиц.

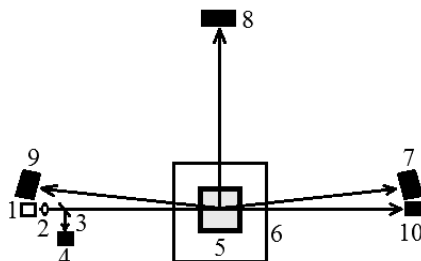
К актуальным проблемам, возникающим при изучении функционирования биосистем на молекулярном и клеточном уровнях, относится задача кинетических измерений геометрических и концентрационных характеристик нано- и микроразмерных объектов в суспензиях. В молекулярной биофизике задачи такого рода возникают при исследовании влияния различных факторов на структуру полипептидов, полинуклеотидов и других биополимеров, изучении процессов взаимодействия и агрегации биополимеров, определении действия лекарственных средств и анализе их состава, изучении жидких сред организмов [1–3]. В клеточной биофизике исследования размеров, формы, внутренней неоднородности клеток позволяют получить информацию о качественном и количественном составе клеточных популяций, изучить процессы агрегатообразования, деформации, гибели клеток, роста клеточных культур [4–10].

В настоящее время методы светорассеяния являются приоритетными методами для проведения гранулометрического анализа как в научно-исследовательских, так и промышленных лабораториях

(ISO 13320, размеры 0,1–3000 мкм) и имеют ряд преимуществ по сравнению с седиментационным, кондукто-метрическим, микроскопическими видами анализа. Индикатриса – угловая зависимость интенсивности рассеяния света – является функциональной характеристикой данной частицы и определяется ее геометрией, что позволяет на основе анализа индикатрисы с применением теории Ми восстановить геометрические характеристики частицы, рассеивающей свет (решение обратной задачи рассеяния) [10–12]. При рассеянии излучения длиной волны λ частицей с радиусом r , значительно превышающим λ , рассеяние происходит преимущественно вперед в малый телесный угол (до 10°) и может быть описано с использованием приближения Фраунгофера, являющегося частным случаем теории Ми. При применении источников красного света с $\lambda \sim 630\text{--}660$ нм малоугловое рассеяние наблюдается для клеток эукариот, которые имеют размеры, как правило, в пределах от 3 до 25 мкм [10, 11, 13]. Чем меньше r по сравнению с λ , тем менее вытянутой становится индикатриса, возрастает интенсивность «бокового» (в угол 90° относительно падающего луча) и «обратного» рассеяния. Характеристика соотношения интенсивности малоуглового и «бокового» рассеяния используется в проточных клеточных цитометрах для анализа популяций клеток крови [10, 11, 13]. Индикатриса рассеяния на частицах, размеры которых не превышают $\lambda/10$ (до 60 нм при использовании источников красного света), имеет две оси симметрии и описывается функцией вида: $I(\beta) = f(V, N) \cdot (1 + \cos^2 \beta)$, где I – интенсивность рассеяния, β – угол, в который происходит рассеяние, V – объем частицы, N – число частиц в единице объема. К наноразмерным структурам относятся объекты молекулярной биофизики, что обуславливает применимость к ним приведенной функциональной зависимости.

Целью данной работы было разработать автоматизированный многоканальный лазерный нефелометр, позволяющий изучать кинетики биофизических процессов, связанных с изменением геометрических и концентрационных параметров микро- и наноразмерных частиц.

В ходе выполнения работы было изготовлено устройство, оптическая схема которого представлена на рисунке.



**Рисунок – Оптическая схема четырехканального нефелометра
(пояснения в тексте)**

В качестве источника излучения использован полупроводниковый лазерный диод (1), $\lambda = 655$ нм. Оптическая система (2) позволяет сформировать параллельный пучок диаметром до 1 мм, который попадает на светоделительную пластинку (3). Далее часть излучения направляется на детектор (4) (фоторезистор) и используется как опорный сигнал для учета нестабильности источника излучения. Основная часть лазерного излучения проходит через исследуемую суспензию (5) и рассеивается на частицах по разным направлениям. Кюветное отделение (6) рассчитано для стандартной кварцевой кюветы с длиной оптического пути 1 см (объем пробы 1–2 мл) и включает систему перемешивания для предотвращения седиментации дисперсных частиц (магнитная мешалка, скорость вращения 2–5 оборотов/мин) и систему термостатирования на 25–45 °С, для обеспечения необходимых экспериментальных условий. В качестве детекторов рассеянного света установлены лавинные фотодиоды ЛФД для регистрации излучения, рассеянного в углы 7° (малоугловое рассеяние, (7)), 90° («боковое» рассеяние, (8)) и 173° («обратное» рассеяние, (9)). Для регистрации интенсивности прошедшего света (угол 0°) использован фоторезистор (10). Сигналы с каждого из детекторов попадают на предварительные усилители, к ним поочередно с помощью мультиплексора подключается вход 24-битного АЦП AD7710. Далее данные считываются микроконтроллером AtMega8535 и передаются через последовательный порт на персональный компьютер. Программное обеспечение предназначено для задания режимов работы, регистрации и обработки кинетических данных по всем каналам. С использованием характерных экспериментальных зависимостей для

частиц с известными геометрическими параметрами и с учетом соотношений интенсивности излучения, рассеиваемого в разные углы, предполагается создание баз данных для полуавтоматического анализа.

Список литературы

1. Freitas, V.D. Nephelometric study of salivary protein–tannin aggregates / V.D. Freitas, N. Mateus // *J. Sci. Food Agricult.* – 2002. – Vol. 82. – № 1. – P. 113–119.
2. De las Nieves, F.J. Estimation of kinetic rate constants by turbidity and nephelometry techniques in a homocoagulation process with different model colloids / F.J. De las Nieves, J.A. Maroto // *Colloid Polymer Science.* – 1997. – Vol. 275. – № 12. – P. 1148–1155.
3. Ruiz-Arguelles, A. Sensitive and rapid measurement of fibrin polymerisation by laser nephelometry / A. Ruiz-Arguelles, B. Perez-Romano // *J. Clin. Pathol.* – 1986. – Vol. 39. – P. 227–229.
4. Joubert, A. Laser nephelometry applied in an automated microplate system to study filamentous fungus growth / A. Joubert [et al.] // *BioTechniques.* – 2010. – Vol. 48. – P. 399–404.
5. Volten, H. Laboratory measurements of angular distributions of light scattered by phytoplankton and silt / H. Volten [et al.] // *Lumlnol. Oceanogr.* – 1998. – Vol. 43. – P. 1180–1197.
6. Mourant, J.R. Mechanisms of light scattering from biological cells relevant to noninvasive optical-tissue diagnostics / J.R. Mourant [et al.] // *Appl. Optics* – 1998. – Vol. 37. – № 16. – P. 3586–3593.
7. Mourant, J. Light scattering from cells: the contribution of the nucleus and the effects of proliferative status / J. Mourant [et al.] // *J. Biomed. Opt.* – 2000. – Vol. 5. – P. 131–137.
8. McGann, L.E. Light scattering and cell volumes in osmotically stressed and frozen-thawed cell / L.E. McGann [et al.] // *Cytometry.* – 1988. – Vol. 9. – P. 33–38.
9. Brocka, R.S. Effect of detailed cell structure on light scattering distribution: FDTD study of a B-cell with 3D structure constructed from confocal images / R.S. Brocka [et al.] // *J. Quant. Spectr. Rad. Transf.* – 2006. – Vol. 102. – P. 25–36.
10. Kalashnikov, M. Assessing light scattering of intracellular organelles in single intact living cells / M. Kalashnikov [et al.] // *Opt. Expr.* – 2009. – Vol. 17. – № 22. – P. 19674–19681.
11. Meyer, R. Light scattering from nucleated biological cells / R. Meyer, A. Brunsting // *Biophys. J.* – 1975. – Vol. 15 – P. 191–203.
12. Brunsting, A. Differential light scattering from spherical mammalian cells / A. Brunsting, P. Mullaney // *Biophys. J.* – 1974. – Vol. 14. – P. 439–453.

13. Yurkin, M. Experimental and theoretical study of light scattering by individual mature red blood cells by use of scanning flow cytometry and a discrete dipole approximation / M. Yurkin [et al.] // Appl. Opt. – 2005. – Vol. 44. – P. 5249–5256.

The portable tetra-channel laser nephelometer was developed. This device permits to study of kinetics of the biophysical processes which connected with geometrics and concentration changes of dispersible particles.

Коваленко Софья Антоновна, студентка физического факультета Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь, fiz.kavalenkSA@bsu.by.

Попов Владислав Васильевич, студент физического факультета Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь, fiz.porov@bsu.by.

Научный руководитель – *Лобан Валерий Александрович*, кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник кафедры биофизики, физический факультет, Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь, loban.v@bsu.by.

УДК 535.34; 539.2

В.В. Ковгар

СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА СТЕКЛОКЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ SiO_2 , ЛЕГИРОВАННЫХ ИТТЕРБИЕМ И ЭРБИЕМ

С использованием золь-гель метода были синтезированы стеклокерамические материалы на основе SiO_2 , легированные иттербием и эрбием. Исследованы их структура и спектрально-люминесцентные свойства.

Ионы Yb^{3+} характеризуются сравнительно широкой полосой люминесценции в ближней ИК-области спектра и отсутствием наведенного поглощения из состояния $^2\text{F}_{5/2}$. Кроме того, полоса их поглощения лежит в спектральной области функционирования мощных полупроводниковых лазеров. Поэтому оптические материалы,

активированные такими ионами, могут быть перспективны к качестве активных сред лазеров, функционирующих при $\lambda \sim 1,03 \mu\text{м}$ (переход $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ ионов Yb^{3+}).

Целью работы было создание новых эффективно люминесцирующих стеклокерамических материалов с наночастицами Yb_2O_3 и $\text{Yb}_2\text{O}_3:\text{Er}$, а также изучение их структуры и спектрально-люминесцентных свойств.

Образцы были синтезированы золь-гель методом. Начальным этапом являлось приготовление золя SiO_2 путём гидролиза тетраэтилортосиликата $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ в водно-спиртовом растворе в присутствии соляной кислоты в качестве катализатора. В кварцевом стакане смешивали все исходные компоненты, pH раствора составляло $\sim 2,5$. Сразу после смешивания компонентов начинала протекать реакция гидролиза, о чём свидетельствовало повышение температуры раствора. При синтезе образцов в золь вводили аэросил А-300 и проводили процесс нейтрализации аммиаком. Золь лили в специальные формы, где проходил процесс гелеобразования. Затем формы помещали в дистиллированную воду и оставляли для старения золя в течение суток. Гель сушили при $T = 50^\circ\text{C}$. Полученный ксерогель пропитывали в водно-спиртовом растворе солей YbCl_3 , $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ и RbCl . Пропитанные ксерогели спекали в вакууме при $T = 1150^\circ\text{C}$ в течении 2 часов.

Наличие в изучаемых оптических материалах кристаллических фаз контролировалось с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-2.0 с использованием $\text{CuK}\alpha$ излучения $\left(\lambda = 1,54060 \text{ \AA} \right)$. Микро- и наноструктура образцов исследовалась с помощью сканирующего электронного микроскопа LEO-1420REM, разрешающая способность которого 9 \AA . Запись спектров светоослабления осуществлялась на спектрофотометре «Cary500», а спектров люминесценции на

спектрометре S100 при возбуждении непрерывным излучением полупроводникового лазера ML-151 ($\lambda_{\text{возб}} = 977 \text{ нм}$).

При синтезе высоколегированных редкими землями оптических материалов на основе SiO_2 максимальная концентрация Ln_2O_3 при условии слабого светорассеяния (едва заметный трек от луча гелий-неонового лазера ($\lambda = 632,8 \text{ нм}$)) достигала 11,5 масс. %.

На рисунке 1 приведена микрофотография материала на основе SiO_2 , легированного иттербием. Видно, что скол образца с концентрацией Yb_2O_3 равной 5 масс % представляет собой гладкую, без неоднородностей поверхность.

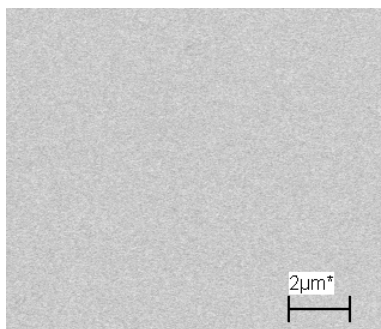


Рисунок 1 – Микрофотография образца с концентрацией Yb_2O_3 , равной 5 масс %

На рисунке 2 представлена дифрактограмма порошка синтезированных образцов, содержащего 5 масс % Yb_2O_3 . Согласно данным файла № 882487 каталога JCPDS-1995, брегговские отражения при углах 2θ , равных $26,623^\circ$; $50,134^\circ$; $59,777^\circ$ с интенсивностью 999; 104 и 77 соответствуют кристаллической решётке SiO_2 с пространственной группой симметрии P3_221 . Таким образом рентгенографическое исследование наличие наночастиц Yb_2O_3 не выявило, что, по-видимому, можно объяснить их малым размером.

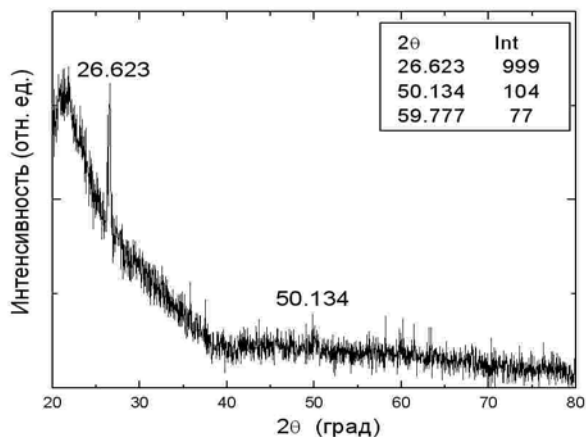


Рисунок 2 – Дифрактограмма порошка образца с концентрацией Yb_2O_3 , равной 5 масс %

Спектры поглощения синтезированных образцов изображены на рис. 3. Как видно, пиковое значение линейного коэффициента поглощения (k_{\max}) в образце с концентрацией Yb_2O_3 равной 5 масс % составляет $\approx 1,64 \text{ см}^{-1}$ (кривая 1), что позволяет поглотить около 70 % излучения накачки с $\lambda = 977 \text{ нм}$ в слое толщиной 7 мм. Для соактивированного образца с концентрацией Yb_2O_3 и Er_2O_3 равной соответственно 8 и 1 масс % значение k_{\max} при указанной длине волны составляет $2,88 \text{ см}^{-1}$, но появляются дополнительные интенсивные полосы поглощения при $\lambda \approx 377$ и 520 нм (кривая 2).

В спектре люминесценции Yb -содержащего образца (рис. 4) помимо интенсивной полосы, соответствующей переходу $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$ ($\lambda_{\max} \approx 1005 \text{ нм}$), также наблюдается полоса кооперативной люминесценции на удвоенной частоте данного перехода (кривая 1).

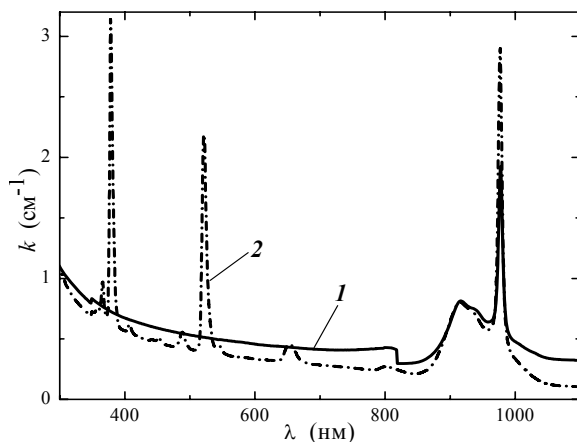


Рисунок 3 – Спектры поглощения Yb- (1) и Yb-Er-содержащих(2) образцов

Наличие такой люминесценции является свидетельством в пользу формирования в кремнеземной матрице Yb-содержащих наночастиц либо кластеров, ионы иттербия в которых подвержены сверхобменным взаимодействиям по причине формирования связей Yb–O–Yb. Как видно из рисунка 4 (кривая 2), в спектре люминесценции образцов, соактивированных ионами Yb³⁺ и Er³⁺, преобладает полоса с максимумом при $\lambda \approx 523$ нм, которая соответствует переходу $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ионов Er³⁺. Наличие интенсивной люминесценции в этой полосе свидетельствует о низкой эффективности безызлучательной релаксации в переходе $^2H_{11/2} \rightarrow ^4S_{3/2}$, характеризующимся энергетической щелью $\sim 800\text{ см}^{-1}$ [1]. Поскольку частота колебания связей Si–O составляет $\approx 1100\text{ см}^{-1}$ [2] такой переход в случае изолированных ионов Er³⁺ должен быть подвержен эффективной безызлучательной релаксации на колебаниях решетки. Поэтому, значительно бóльшая интенсивность перехода $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ по сравнению с переходом $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ свидетельствует о формировании наночастиц Yb₂O₃:Er, частота колебаний связи Ln–O в которых

составляет $\sim 100 \text{ см}^{-1}$. При этом высокая массовая доля подобных наночастиц позволяет отнести синтезированные материалы к стеклокерамике.

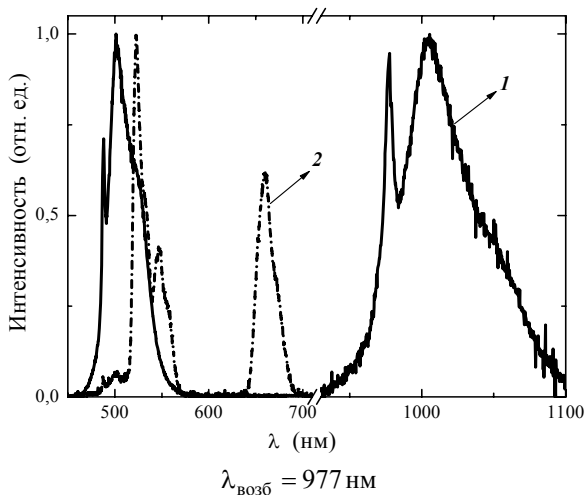


Рисунок 4 – Спектры люминесценции стеклокерамики с наночастицами Yb_2O_3 (1) и $\text{Yb}_2\text{O}_3 : \text{Er}$ (2)

Таким образом, в процессе золь-гель синтеза в кремнеземной матрице были сформированы наночастицы Yb_2O_3 и $\text{Yb}_2\text{O}_3 : \text{Er}$ с концентрацией до 12 масс % и исследованы их спектрально-люминесцентные свойства. Последние свидетельствуют, что полученная стеклокерамика перспективна для дальнейшего исследования в качестве лазерных сред и «up»-конверсионных визуализаторов излучения ближнего ИК-диапазона.

Список литературы

1. Carnall, W.T. Electronic energy levels in the trivalent lanthanide aquo ions. I. Pr^{3+} , Nd^{3+} , Pm^{3+} , Sm^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , and Tm^{3+} / W.T.Carnall, P.R.Fields, K.Rajnak // J. of Chemical Physics. – 1968. – V. 49. – № 10. – P. 4424-4442.
2. Силинь, А.Р. Точечные дефекты и элементарные возбуждения в кристаллическом и стеклообразном SiO_2 / А.Р. Силинь, А.Н. Трухин. – Рига: Зинатне, 1985. – 244 с.

Glass-ceramic materials based on SiO_2 codoped with ytterbium and erbium had been synthesized with use of the sol-gel method. Their structure and spectral-luminescent properties were investigated.

Ковгар Виктория Викторовна, аспирантка 1-го года обучения Института физики НАН Беларуси, Минск, Беларусь, vikusha-kovgar@mail.ru.

Научный руководитель – *Малашкевич Георгий Ефимович*, доктор физико-математических наук, зав. лабораторией фотофизики активированных материалов, Институт физики НАН Беларуси, Минск, Беларусь, g.malashkevich@ifanbel.bas-net.by.

УДК 535.015

Т.А. Корниенко

РАСПРОСТРАНЕНИЕ СИНГУЛЯРНЫХ СВЕТОВЫХ ПУЧКОВ В ФОТОРЕФРАКТИВНОМ КРИСТАЛЛЕ $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$

Исследован характер распространения сингулярных световых пучков в кристаллах $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$. Проанализированы особенности перераспределения энергии в поперечном сечении пучка при различных интенсивностях излучения.

В настоящее время наблюдается повышенный интерес к разработке различных устройств квантовой электроники и нелинейной оптики для решения разнообразных задач преобразования оптической информации и управления пространственно-временной структурой лазерного излучения. Представляют большой интерес исследования, связанные с возможностью создания оптических вычислительных модулей, в основе которых будут использованы преимущества оптической обработки информации, в частности, возможность параллельной обработки сигналов, коммутации каналов, хранения изображений и осуществления интегральных преобразований типа корреляции и свертки. Все перечисленные операции могут быть реализованы на средах, для которых характерно фотоиндуцированное изменение показателя преломления. В последние годы в результате исследования фоторефрактивного эффекта открыты новые возможности широкого применения фоторефрактивных кристаллов.

В настоящей работе исследуются особенности преобразования пространственной структуры сингулярных световых пучков в процессе их распространения в среде с фоторефрактивной нелинейностью.

В качестве нелинейной среды в данной работе использовался кристалл титаната висмута $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ (ВТО). Кристалл относится к классу 23, кубической сингонии, семейства силленитов, в которых эффект фоторефракции проявляется в видимой области спектра при небольшой мощности лазерного излучения. Однако в виду малых значений электрооптических коэффициентов для получения достаточно заметного фоторефрактивного эффекта требуется прикладывать сравнительно большое напряжение. Поэтому для исследования процессов распространения и преобразования сингулярных пучков кристалл ВТО был включен в электрическую схему, в которой к нему прикладывалось напряжение 4 кВ.

Используемый кристалл имеет размеры $2,6 \times 6,5 \times 10,3$ мм, соответствующие кристаллографическим направлениям [111], [112] и [110]. Сингулярный пучок распространялся вдоль направления [110], с поляризацией, параллельной направлению [111]. На кристалл были нанесены электроды перпендикулярно оси [111], посредством которых в кристалле создавалось электрическое поле в направлении [111]. При этом поляризация сингулярного светового пучка совпадала с направлением электрического поля.

Экспериментальная схема представлена на рисунке 1. В качестве источника излучения использовали гелий-неоновый лазер 1, работающий в непрерывном режиме с длиной волны 633 нм. Излучение лазера проходило через транспарант 2, с помощью которого создавался сингулярный световой пучок. Интенсивность и поляризацию пучка регулировали с помощью системы светофильтров 3 и двух поляризаторов 4. Сингулярный пучок фокусировался на переднюю грань кристалла собирающей линзой 5. Увеличенное с помощью линз 6 и 7 в два раза изображение переносилось с задней грани кристалла на ПЗС матрицу (разрешение 9 мкм/пиксель).

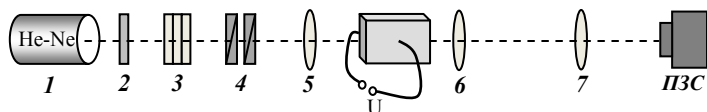


Рисунок 1 – Схема экспериментальной установки для изучения распространения сингулярных пучков в кристалле ВТО

Анализ распространения сингулярных световых пучков в нелинейных средах связан с выяснением условий устойчивости их пространственной и топологической структуры.

Для исследования распространения сингулярных пучков в кристалле ВТО использовались пучки с единичным топологическим зарядом. Мощности пучков составляли 0,8, 1,2, и 3 мкВт при напряжении на кристалле 4 кВ.

При распространении вихревого пучка с мощностью 0,8 мкВт заметного перераспределения энергии в поперечной структуре пучка не было зафиксировано.

Эффект самовоздействия светового пучка в фоторефрактивном кристалле наблюдался при увеличении мощности до 1,2 мкВт (рис. 2). Как видно, перераспределение энергии происходит в несколько этапов. В течение короткого промежутка времени (порядка 1 – 2 минут) начинается перераспределение энергии в поперечном сечении пучка с одновременным уменьшением его размеров. Затем имеет место более медленный обратный процесс дифракционного расплывания пучка, который выходит на стационарное распределение в течение 30 минут.

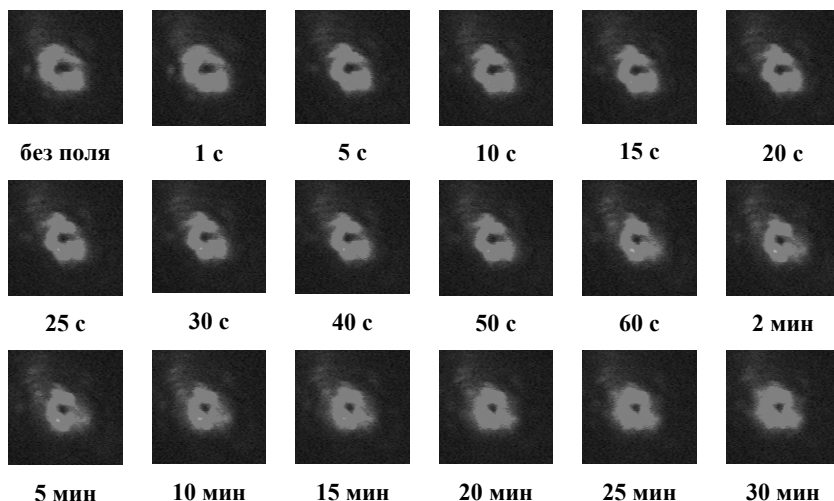


Рисунок 2 – Динамика распространения сингулярного пучка в кристалле. Топологический заряд 1, мощность излучения 1,2 мкВ, напряжение на кристалле 4 кВ

С дальнейшим увеличением мощности пучка до 3 мкВт описанные выше процессы самовоздействия происходят быстрее. Перераспределение и локализация энергии в определенных областях поперечного сечения наблюдаются на временах порядка 40 – 60 секунд, а для процесса дефокусировки и установления устойчивой поперечной структуры требуется время порядка 20 минут.

Таким образом, проведенные экспериментальные исследования позволили определить общий сценарий распространения сингулярных пучков в фоторефрактивном кристалле титаната висмута. Определены параметры кристалла и время пространственной локализации сингулярного светового пучка с единичным топологическим зарядом, а также время формирования устойчивой поперечной структуры пучка в зависимости от мощности излучения. Показано, что при малых мощностях (менее 1 мкВт) не происходит заметного изменения поперечной структуры сингулярного пучка. При более высокой мощности лазерного излучения включаются конкурирующие процессы локализации и дефокусировки, причем с увеличением мощности процессы перераспределения энергии в поперечном профиле пучка протекают быстрее.

Список литературы

1. Петров, М.П. Фоторефрактивные кристаллы в когерентной оптике / М.П. Петров, С.И. Степанов, А.В. Хоменко. – СПб.: Наука, 1992. – 320 с.
2. Шандаров, С.М. Фоторефрактивные эффекты в электрооптических кристаллах / С.М. Шандаров [и др.]. – Томск: Томск. гос. ун-т систем упр. и радиозлектроники, 2007. – 242 с.
3. Manaev, A.V. Propagation of light beams in anisotropic nonlinear media: From symmetry breaking to spatial turbulence / A.V. Mamaev [et al] // Phys. Rev. A. – 1996. – Vol. 54. – № 1. – P. 870 – 879.
4. Calvo, G.F. Two-dimensional soliton-induced refractive index change in photorefractive crystals / G.F. Calvo [et al] // Opt. Commun. – 2003. – Vol. 227. – P. 193 – 202.
5. Kip, D. Photorefractive waveguides in oxide crystals: fabrication, properties, and applications / D. Kip // Appl. Phys. B. – 1998. – Vol. 67. – P. 131 – 150.

Pattern of propagation of singular light beams in $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ crystals has been studied. The features of redistribution of energy in cross-section of singular beams have been analyzed at different intensities of radiation.

Корниенко Татьяна Алексеевна, студентка 3 курса физического факультета Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь, tankorni@mail.ru.

Научный руководитель – *Толстик Алексей Леонидович*, доктор физико-математических наук, профессор кафедры лазерной физики и спектроскопии, физический факультет, Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь, tolstik@bsu.by.

УДК 537.226

И.Н. Корыткин

ПРИЧИНЫ ВОЗНИКНОВЕНИЯ ЗАРЯДОВОЙ МОЗАИКИ НА ЮВЕНИЛЬНЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ СЛЮД

Описано явление возникновения электростатической мозаики на ювенильных поверхностях слюд. Это явление может быть объяснено разницей дефектности структур кристалла по обе стороны от плоскости раскола

Появление электрически заряженных областей на ювенильных поверхностях диэлектриков (электростатическая мозаика) может быть объяснено разницей дефектности структур кристалла по обе стороны от плоскости раскола [1]. При расщеплении кристаллов по плоскостям спайности происходит перераспределение катионов. Переход этих ионов можно описать «барьерной» моделью. В этом случае область раскола в начальный момент рассматривается как потенциальный барьер. Если с обеих сторон барьера потенциалы одинаковы, то вероятность прохождения частиц через барьер одинаков для обоих направлений. В этом случае атомы распределяются статистически, не создавая ячеек электростатической мозаики. В том случае, если концентрация дефектов неодинакова в блоках близких к расколу, то потенциалы будут различны.

Рассмотрим энергетическое состояние кристалла в начальный момент расщепления. Пространство между вновь образованными ювенильными поверхностями является потенциальным барьером, высота которого увеличивается со временем, но в начальный момент раскола энергетическую диаграмму можно представить схемой, приведенной на рисунке. Так как по обе границы раскола концентрация дефектов в структуре может быть различной, то и потенциалы так же будут различны. Следовательно, можно считать, что энергетическое

состояние электронов в этих частицах вблизи границы раскола также различны. Необходимо отметить, что уже только по указанной причине следует говорить о том, что поверхностный потенциальный барьер будет существовать. При этом потенциалы по обе стороны от этого барьера будут различны [2].

На рисунке области 1 и 3 представлены величиной потенциалов их ювенильных поверхностей по обе стороны от барьера. Пусть $E_1 < E_3$. Очевидно, что знак неравенства роли не играет. Область 2 – потенциальный барьер, соответствующий границе раскола.

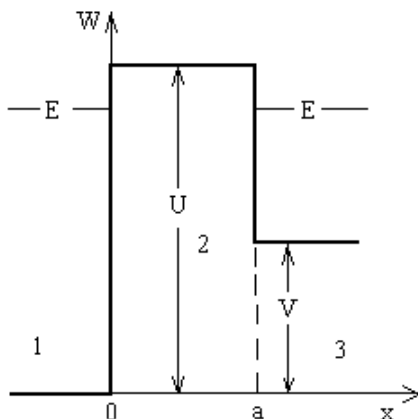


Рисунок – Потенциальный барьер на границе раскола

Анализ решений уравнений Шредингера для трех рассматриваемых областей показал, что коэффициент прозрачности барьера будет зависеть от направлений. Следовательно, на одной из вновь образованных поверхностей возник избыточный заряд определенного знака, а на другой ячейка мозаики будет иметь противоположный знак. Таким образом, различные степени дефектности по обе стороны от ювенильной поверхности и приводят к появлению на ней электрически заряженных участков с размерами, много большими атомных. Поверхность кристалла в целом остается электронейтральной, но ее адгезионные, триботехнические, адсорбционные и др. свойства зависят от наличия поверхностной электростатической зарядовой мозаики. Такое «барьерное приближение» может быть применено и для

объяснения наличия электростатической мозаики на очищенных от загрязнений поверхностях подложек их поликристаллических металлов [3].

The charge state of juvenile surfaces was investigated. It was the reason, that electrostatic mosaic may be depend on defects of crystal structure.

Список литературы

1. Лиопо, В.А. Поверхностные процессы на свежих сколах монокристаллов полупроводников системы TlIn (S,Se) / В.А. Лиопо, А.Н. Сенько, А.У. Шелег // Збір. навуκ. прац. Полт. ДПУ. – Полтава. – 2005 – Сер. физ.-мат. наук, В. 8(47). – С. 60-66.
2. Авдейчик, С.В. Полимер-силикатные машиностроительные материалы, физико-химия, технология, применение / С.В. Авдейчик и [др.]; под ред. В.А. Струка, В.Я. Щербы. – Минск: Тэхналогія, 2007. – 431 с.
3. Лиопо, В.А. Зарядовая мозаика на поверхности металлических поликристаллов / В.А. Лиопо [и др.]. – Вести Национальной академии наук Белоруссии, 2009. – № 4. – С.10.

Корыткин Иван Николаевич, студент 5 курса физико-технического факультета Гродненского государственного университета имени Янки Купалы, Гродно, Беларусь.

Научный руководитель – *Лиопо Валерий Александрович*, доктор физико-математических наук, профессор кафедры теоретической физики, Гродненский государственный университет имени Янки Купалы, liopo@grsu.by.

УДК 537.32+54-31+666.654

Н.С. Красуцкая, Н.С. Дудко

СИНТЕЗ И ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Na}_{0,9}\text{Co}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Sc} - \text{Zn}$)

Синтезированы керамические образцы твердых расворов $\text{Na}_{0,9}\text{Co}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Sc} - \text{Zn}$), изучены их кристаллическая структура, электропроводность и термо-ЭДС. Установлено, что фактор мощности керамики возрастает до 40 % при замещении кобальта медью.

Слоистый кобальтит натрия Na_xCoO_2 характеризуется высокими значениями электропроводности и термо-ЭДС и низкой теплопроводностью, что позволяет рассматривать его как перспективную основу для разработки новых эффективных

термоэлектрических материалов [1]. Одним из способов улучшения термоэлектрических свойств оксида Na_xCoO_2 является частичное замещение катионов кобальта в его структуре катионами других металлов [2–4].

В данной работе изучено влияние природы замещающего кобальт 3d-металла на структуру и термоэлектрические свойства слоистых оксидов $\text{Na}_{0.9}\text{Co}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Sc} - \text{Zn}$).

Шихту $\text{Na}_{0.9}\text{Co}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Sc} - \text{Zn}$) получали твердофазным методом из Na_2CO_3 , $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и оксидов 3d-металлов (Sc_2O_3 , TiO_2 , V_2O_5 , Cr_2O_3 , Mn_2O_3 , Fe_2O_3 , Co_3O_4 , CuO , ZnO), которые смешивали в стехиометрических соотношениях в агатовой ступке в течение 2 часов на воздухе, затем прессовали в таблетки диаметром 25 мм под давлением 0,26 МПа и отжигали на воздухе в течение 12 ч при 1133 К. Отожженные на воздухе образцы повторно измельчали в агатовой ступке и прессовали в бруски размером $5 \times 5 \times 30$ мм и таблетки диаметром 9 мм, которые затем спекали на воздухе в течение 12 ч при температуре 1173 К. Спеченные образцы шлифовали и оттачивали до придания им нужной геометрической формы.

Идентификацию образцов и определение параметров их кристаллической структуры проводили при помощи рентгенофазового анализа (РФА) (рентгеновский дифрактометр Bruker D8 XRD Advance). Кажущуюся плотность ($\rho_{\text{эсп}}$) образцов определяли по их массе и геометрическим размерам. Электропроводность (σ) и термо-ЭДС (S) спеченной керамики исследовали на воздухе в интервале температур 300–1100 К по методикам, описанным в [5,6]. Значения фактора мощности (P) рассчитывали по формуле $P = S^2 \sigma$.

Твердый раствор с частичным замещением катионов кобальта катионами ванадия получить не удалось – образцы быстро разрушались при хранении на воздухе, в остальных случаях получалась плотноспеченная керамика со структурой гексагонального кобальтита натрия $\gamma\text{-Na}_x\text{CoO}_2$ [7], параметры элементарной ячейки которой изменялись в пределах $a = 0,2513 - 0,2836$ нм, $c = 1,091 - 1,096$ нм, что соизмеримо с параметрами незамещенного кобальтита $\text{Na}_{0.9}\text{CoO}_2$ (таблица 1).

Таблица 1 – Значения параметров (a , c), объема (V) элементарной ячейки и кажущейся плотности (ρ) твёрдых растворов $\text{Na}_{0,9}\text{Co}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_2$

M	a , нм	c , нм	$10^3 \cdot V$, нм ³	ρ , г/см ³
Sc	0,2828(3)	1,091(2)	75,6(3)	2,82(4)
Ti	0,2836(3)	1,096(2)	76,3(3)	3,05(1)
Cr	0,2828(9)	1,093(2)	75,7(4)	3,18(1)
Mn	0,2813(3)	1,096(2)	76,1(3)	2,87(1)
	0,2827(4)	1,096(1)	75,8(4)	2,94(1)
Co	0,2826(3)	1,093(1)	75,6(2)	3,04(2)
Cu	0,2821(3)	1,093(2)	75,4(3)	3,23(5)

Кажущаяся плотность кобальтитов $\text{Na}_{0,9}\text{Co}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_2$ ($M = \text{Sc}, \text{Ti}, \text{Cr} - \text{Zn}$) изменялась в диапазоне 2,82–3,23 г/см³ и твердых растворов $\text{Na}_{0,9}\text{Co}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_2$ ($M = \text{Cr}, \text{Cu}$), была заметно выше, а для фаз $\text{Na}_{0,9}\text{Co}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_2$ ($M = \text{Sc}, \text{Mn}$) – значительно ниже, чем для незамещенной фазы $\text{Na}_{0,9}\text{CoO}_2$ ($\rho = 3,04 \text{ г/см}^3$). Таким образом, замещение кобальта хромом или медью улучшает; скандием или марганцем – заметно ухудшает, а титаном – практически не влияет на спекаемость керамики $\text{Na}_{0,9}\text{Co}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_2$.

Зависимость $\sigma = f(T)$ для базовой фазы $\text{Na}_{0,9}\text{CoO}_2$ и кобальтитов $\text{Na}_{0,9}\text{Co}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_2$ ($M = \text{Sc}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Zn}$) носила металлический характер $\partial\sigma / \partial T < 0$, при этом температурный коэффициент электропроводности уменьшался при замещении кобальта медью и увеличивался во всех остальных случаях), а для $\text{Na}_{0,9}\text{Co}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_2$ ($M = \text{Mn}, \text{Ti}$) – практически не изменялась с ростом температуры ($\partial\sigma / \partial T \approx 0$) (рис. 1, a), при этом величина электропроводности образцов варьировалась в пределах 19,3–159 См/см при комнатной температуре и 7,93–63,6 См/см при 1100 К, возрастая при замещении кобальта медью и уменьшаясь во всех остальных случаях (рис. 2, линия 1).

Термо-ЭДС кобальтитов $\text{Na}_{0,9}\text{Co}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_2$ ($M = \text{Sc}, \text{Ti}, \text{Cr} - \text{Zn}$) во всем исследуемом интервале температур была положительна (рис. 1, b), из чего следует, что основными носителями заряда являются «дырки», т.е. изученные кобальтиты представляют собой проводники p -типа.

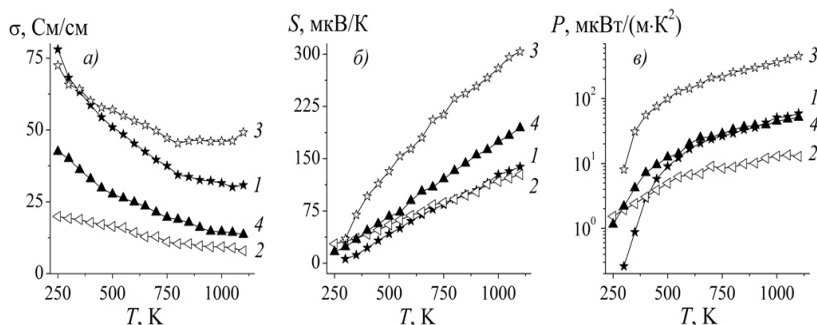


Рисунок 1 – Температурные зависимости электропроводности σ (а), термо-ЭДС S (б) и фактора мощности P (в) керамики $\text{Na}_{0.9}\text{Co}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_2$: $M = \text{Cr}$ (1), Fe (2), Co (3), Zn (4)

Термо-ЭДС керамики возрастала с ростом температуры и уменьшалась при замещении катионов кобальта катионами $3d$ -металлов, за исключением твердых растворов $\text{Na}_{0.9}\text{Co}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$ и $\text{Na}_{0.9}\text{Co}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_2$ термо-ЭДС

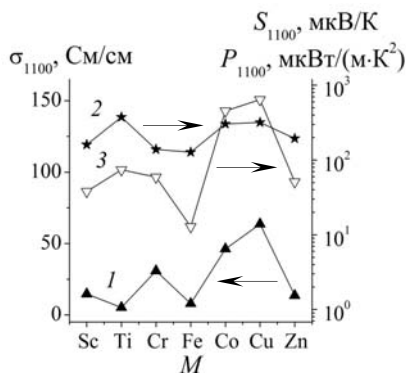


Рисунок 2 – Зависимости электропроводности σ (1) термо-ЭДС S (2), фактора мощности P (3) кобальтитов $\text{Na}_{0.9}\text{Co}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_2$ от природы $3d$ -металла

которых была несколько выше, чем незамещенной фазы (рис. 1, б и рис. 2, линия 2). При этом температурный коэффициент термо-ЭДС ($\partial S / \partial T$) увеличивался при замещении кобальта медью или титаном и уменьшался во всех остальных случаях.

Величина фактора мощности исследованной керамики возрастала при увеличении температуры (рис. 1, в) и немонотонно изменялась при изменении природы замещающего кобальт $3d$ -металла (рис. 2, линия 3), при этом максимальной величиной фактора мощности обладал образец состава

$\text{Na}_{0.9}\text{Co}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_2$, для которого $P_{1100} = 643 \text{ мкВт} / (\text{м} \cdot \text{K}^2)$, что на 40% выше, чем для незамещенной фазы $\text{Na}_{0.9}\text{Co}_{0.9}\text{O}_2$. Как видно из рисунка 2, высокие значения фактора мощности твердого раствора $\text{Na}_{0.9}\text{Co}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_2$ обусловлены высокими значениями его электропроводности и термо-ЭДС.

Таким образом, в работе керамическим методом синтезированы твердые растворы $\text{Na}_{0.9}\text{Co}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_2$ ($M = \text{Sc} - \text{Zn}$) и установлено, что оптимальным с точки зрения термоэлектрических свойств является частичное замещение кобальта медью.

Список литературы

1. Terasaki, I. Novel physics and functions in the layered cobalt oxides: from thermoelectricity to ferromagnetism / I. Terasaki // *Physica B*. – 2006. – Vol. 383. – P. 107–110.
2. Park, K. Influence of partial substitution of Cu for Co on the thermoelectric properties of NaCo_2O_4 / K. Park [et al.] // *J. of Alloys and Comp.* – 2006. – Vol. 407 – P. 213–219.
3. Park, K. Improvement in high-thermoelectric properties of NaCo_2O_4 through partial substitution of Ni for Co / K. Park, K. U. Jang // *Materials Letters*. – 2006. – Vol. 60. – P. 1106–1110.
4. Park, K. Enhanced thermoelectric properties of NaCo_2O_4 by adding ZnO / K. Park, J. H. Lee // *Materials Letters*. – 2008. – Vol. 62. – P. 2366–2368.
5. Клындюк, А. И. Влияние температуры спекания на свойства керамики Na_xCoO_2 / А. И. Клындюк, Н. С. Красуцкая, Е. М. Дятлова. // *Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорганич. в-в*. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 9–102.
6. Клындюк, А. И. Термоэлектрические свойства некоторых перовскитных оксидов / А. И. Клындюк, Е. А. Чинова, Н. В. Сазанович, Н. С. Красуцкая // *Термоэлектричество*. – 2009. – № 3. – С. 76 – 84.
7. Fouassier, C. Sur de nouveaux bronzes oxygénés de formule Na_xCoO_2 ($x = 1$). Le système cobalt-oxygène-sodium / C. Fouassier [et al.] // *J. of Solid State Chem.* – 1973. – Vol. 6. – P. 532–537.

The ceramic samples of the $\text{Na}_{0.9}\text{Co}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_2$ ($M = \text{Sc} - \text{Zn}$) solid solutions had been prepared and this crystal structure, electrical conductivity and thermo-EMF had been studied. It had been found, that power factor of ceramics increased up to 40% at substitution of cobalt by copper.

Красуцкая Наталья Сергеевна, аспирантка кафедры физической и коллоидной химии Белорусского государственного технологического университета Минск, Беларусь, kns121@rambler.ru.

Дудко Надежда Сергеевна, студентка 5 курса Белорусского государственного технологического университета, Минск, Беларусь.

Научный руководитель – *Клындюк Андрей Иванович*, кандидат химических наук, доцент, Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь, kai_17@rambler.ru.

УДК 543.427.4

Т.К. Крупская

РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕД

Рентгенофлуоресцентный анализ основан на исследовании спектра флуоресценции веществ при возбуждении их рентгеновским излучением. С использованием данного метода проведены исследования руд по определению содержания благородных металлов. Выполнен комплексный анализ биологических тканей человека на содержание микроэлементов.

Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) – один из современных спектроскопических методов исследования вещества с целью получения его химического состава, то есть его элементного анализа. С помощью него могут анализироваться содержание различные элементы от натрия (Na) до урана (U). Метод РФА основан на исследовании спектра флуоресценции веществ при возбуждении их рентгеновским излучением трубки с Ti, W или Rh анодом.

Рентгенофлуоресцентный (или рентгеноспектральный) анализ является одним из немногих современных физических методов, обеспечивающих экспрессность измерений при определении множества элементов. В силу этого он широко используется для качественного, полуквантитативного и количественного определения элементного состава веществ в различных агрегатных состояниях. Данный метод отличают универсальность, экспрессность, достоверность и целый набор других уникальных потребительских качеств, обуславливающих широкое распространение метода в практике аналитических лабораторий.

Одним из основных преимуществ метода является его неразрушающая природа. Это позволяет применять РФА в комплексных последовательных измерениях в сочетании с другими физико-химическими методами, что повышает достоверность получаемых результатов. Пробоподготовка образцов для измерений также довольно проста, а в некоторых случаях вообще может отсутствовать.

Измеряемые вещества могут находиться в различных агрегатных состояниях (твердотельные образцы, порошки, жидкости, газы). Спектры рентгеновской флуоресценции связаны с электронными переходами в основных (внутренних) уровнях атома, что делает их нечувствительными к химическим связям. Благодаря этому спектры имеют относительно небольшое количество линий и удобны для расшифровки.

Метод РФА основан на измерении энергий (длин волн в спектрометрах с волновой дисперсией) и интенсивностей спектральных линий, эмиттированных при вторичной рентгеновской эмиссии. Первичный поток квантов от рентгеновской трубки облучает образец, который испускает вторичные рентгеновские кванты, которые имеют свойственный лишь этому элементу набор энергий (основа для качественного определения состава) и интенсивность потока вторичного выхода, зависящую от содержания этого элемента в пробе (основа для количественного анализа). Основной целью количественного РФА является вычисление содержания измеряемого элемента по интенсивности спектральных линий (аналитических сигналов) всех элементов образца. Эта аналитическая зависимость усложнена влиянием матричных эффектов, т.е. поглощением, или, наоборот, усилением характеристической вторичной эмиссии измеряемого элемента другими элементами матрицы. Различие подходов к учету таких матричных эффектов обуславливают разнообразие теоретических моделей расчета концентраций.

Рентгенофлуоресцентный метод широко используется в промышленности, научных лабораториях. Благодаря простоте, возможности экспресс-анализа, точности, отсутствию сложной пробоподготовки сферы его применения продолжают расширяться.

Применение:

- экология и охрана окружающей среды: определение тяжёлых металлов в почвах, осадках, воде, аэрозолях и др.;
- геология и минералогия: качественный и количественный анализ почв, минералов, горных пород и др.;
- металлургия и химическая индустрия: контроль качества сырья, производственного процесса и готовой продукции;
- лакокрасочная промышленность: анализ свинцовых красок;

- ювелирная промышленность: измерение концентраций ценных металлов;
- нефтяная промышленность: определение загрязнений нефти и топлива;
- пищевая промышленность: определение токсичных металлов в пищевых ингредиентах;
- сельское хозяйство: анализ микроэлементов в почвах и сельскохозяйственных продуктах;
- археология: элементный анализ, датирование археологических находок;
- искусство: изучение картин, скульптур, для проведения анализа и экспертиз.

В лабораторных исследованиях применяется настольный лабораторный энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный спектрометр *ElvaX* с родиевой (Rh) рентгеновской трубкой. Спектрометр является уникальным измерительным прибором, созданным для экспресс-анализа элементного состава веществ, находящихся в различных агрегатных состояниях. Для возбуждения характеристического излучения элементов в материале пробы используются тормозное излучение и характеристическое излучение материала анода. К-линии тяжелых элементов от родия до тантала принципиально могут быть возбуждены только с помощью тормозного излучения родиевой трубки, так как энергии родиевых линий для этого не хватает. В этом случае необходимо устанавливать напряжение генератора 60 кВ. Элементы до молибдена возбуждаются Rh K – излучением (энергия от 20,072 кэВ до 22,721 кэВ). Rh $K_{\beta 1}$ – излучение с энергией 22,721 кэВ может возбудить элемент рутений. Легкие элементы до серы очень эффективно возбуждаются Rh L-излучением с энергией от 2,694 до 2,834 кэВ.

Одним из наиболее перспективных направлений применения метода РФА является геология и минералогия. При поиске новых месторождений в современных условиях важно правильно оценить целесообразность их разработки. В рамках международного сотрудничества с казахским институтом минералогии, кристаллохимии и геохимии редких элементов был проведен анализ проб руд с предполагаемых месторождений благородных металлов. Были получены следующие результаты:

Таблица 1

Проба руды	Элемент	Концентрация элемента k , г/т	Концентрация элемента x , %
6474	Ru	272,7251	0,00182
	Rh	275,8899	0,00184
	Rb	57,1085	0,0004
	Ir	46,3534	0,0003
	Pt	18,2249	0,00013
	Au	38,1089	0,00025
	Ag	28,9802	0,00019
6544	Ru	185,4596	0,00124
	Rh	509,3850	0,0034
	Rb	39,9998	0,00027
	Pt	199,8884	0,00133
	Au	107,2907	0,00072
	Ag	50,7420	0,00034
	Ru	261,5527	0,00174
6475	Rh	289,4288	0,00193
	Rb	61,7928	0,00041
	Os	145,3525	0,00096
	Ir	22,0367	0,00015
	Pt	19,0411	0,00013
	Au	31,5721	0,00021
	Ru	247,3648	0,00165
6477	Rh	318,6521	0,0021
	Rb	59,4108	0,00039
	Pt	39,4830	0,00026
	Au	44,4368	0,0003
	Ag	26,7395	0,00018

Из приведенной таблицы видно, что в пробах массой по 150 мг были определены благородные металлы, концентрации x которых находятся в следующих пределах: Ru от 0,00124% до 0,00182%; Rh от 0,00184% до 0,0034%; Rb от 0,00027% до 0,00041%; Ir от 0,00015% до 0,00030%; Pt от 0,00013% до 0,00130%; Au от 0,00021% до 0,00072%; Ag от 0,00018% до 0,00034%. При определении данных концентраций средняя статистическая погрешность не превышала 3%.

По классификатору данные пробы 6477, 6475, 6474 были определены как руды РЗС-1, проба 6544 была определена как руда РЗС-3.

Другим примером использования прибора является биомедицина – определение микро- и макроэлементов в биологических тканях. В настоящее время актуальным является анализ содержания элементов в тканях человека и его продуктах питания.

Волосы – вторая метаболически активная ткань после костного мозга. Характеризуются фиксированной динамикой роста (0,2–0,5 мм в день) и содержат данные о том, что происходило с обменом веществ в ближайшем прошлом и более отдаленном периоде. Спектральный анализ волос позволяет определить: обеспечен ли организм основными макро- и микроэлементами. Существует ли риск развития микроэлементозов. Эффективны ли рационы питания и препараты, особенно биологически активные добавки (БАДы), которые принимает человек для нормализации баланса микроэлементов и очищения организма от токсичных веществ.

Пробы волос – это интегральный показатель минерального обмена, они помогают диагностировать хронические заболевания до клинических проявлений, проследить изменения метаболизма за определенный период и дать динамическую картину баланса веществ в организме. Концентрация всех химических элементов в волосах многократно выше, чем в привычных для анализа биологических жидкостях – крови и моче. В сыворотке крови, например, можно определить содержание 6-8 элементов, в волосах – 20-30. Хронический дисбаланс ведет к серьезным отклонениям в обмене белков, жиров, углеводов, витаминов и выработке ферментов, ослаблению иммунитета, сбоем эндокринной и нервной систем, вызывает психоневрологические расстройства, онкозаболевания, воспалительные поражения органов и тканей.

В рамках сотрудничества с факультетом физической культуры ГрГУ им. Я. Купалы, проведены исследования волос спортсменов, находящихся в условиях интенсивных тренировок, с целью выявления необходимости корректировки их диет для создания оптимальных условий, необходимых при целевой подготовке к соревнованиям. В исследовании приняли участие 13 студентов. Был проведен анализ содержания всех химических элементов от Na до U в полученном материале. Выявленные отклонения представлены в таблице 2:

Таблица 2

Химический элемент	Недостаток элемента, количество человек	Избыток элемента, количество человек
Ca	2	5
Cr	3	1
Fe	-	3
Ni	-	2
Cu	7	-
Zn	2	2
Nb	3	2
Mo	-	2
Pb	-	3
S	1	1
K	2	2
Mn	5	1
Rb	-	2
Se	2	2
Br	6	-
Sr	-	4
Y	-	7
I	13	-
Ti	-	5
As	-	2

Как видно из приведенной таблицы, дефицит некоторых элементов достаточно характерен для людей, проживающих в республике Беларусь. А именно недостаток таких элементов как йод (I), бром (Br), селен (Se), медь (Cu), цинк (Zn). Анализ результатов показал, что высокие концентрации в организме микроэлементов кальция (Ca), иттрия (Y), титана (Ti), могли стать результатом приема некачественных биологически активных добавок.

По результатам проведенных исследований каждому спортсмену были даны индивидуальные рекомендации по корректировке рациона питания.

Еще одно популярное направление – исследование объектов окружающей среды с целью экологического мониторинга. Были проанализированы образцы почв, собранные в различных районах города Гродно. Наибольшее загрязнение тяжелыми металлами выявлено

вблизи оживленной трассы и районе высокой концентрации промышленных предприятий в центре города (пересечение улиц Советских пограничников и Суворова).

Таким образом, РФА имеет довольно широкое применение в различных сферах. Возможности прибора могут быть также существенно расширены за счет создания калиброванных контрольных образцов, которые обеспечат проведение анализа широкого круга объектов, различающихся по своему составу, агрегатному состоянию и происхождению.

Список литературы

1. Лосева, Л.П. Новые возможности исследования состояния микроэлементного баланса / Л.П. Лосева // Сборник трудов 8-й международной научной конференции «Сахаровские чтения-2008 года: экологические проблемы XXI века», (Минск, Республика Беларусь) / под. ред. С.П. Кундаса [и др.]. – Минск: МГЭУ им. А.Д.Сахарова. – С. 25-28.
2. Тарасюк, И.В. Оценка микроэлементной и витаминной обеспеченности детей РБ / И.В. Тарасюк [и др.] // Проблема дефицита витаминов и микроэлементов в РБ. – Минск: Unicef Детский фонд ООН, 2007. – С. 47-62.
3. Изучение биологических особенностей формирования микроэлементной недостаточности у животных, использование современных технологий для мер коррекции: отчет о НИР (3 этап) / ГрГУ, рук. Л.П. Лосева. – Гродно, 2011. – 15 с. – № Б11МС-009.
4. Дулов, Е.Н. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ / Е.Н. Дулов, Н.Г. Ивойлов. – Казань: Казанский государственный университет, 2008. – 51 с.

The x-ray fluorescent analysis is based on research of a spectrum of fluorescence of substances at excitation by their x-ray radiation. With use of the given method are carried out researches of ores by definition of a content of precious metals. The complex analysis of biological fabrics of the person is executed.

Крупская Татьяна Константиновна, студентка Гродненского государственного университета имени Янки Купалы, Гродно, Беларусь, krupskayatanyusha@mail.ru.

Научный руководитель – *Ануфрик Славмир Степанович*, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой Лазерной физики и спектроскопии, Гродненский государственный университет имени Янки Купалы, Гродно, Беларусь, Anufriuk@grsu.by.

УДК 539.2

Р.С. Кудақцін

МИКРАСТРУКТУРА СІЛІЦЫДНЫХ СЛАЕЎ, СФАРМАВАНЫХ ПРЫ ЎЗДЗЕЯННІ КАМПРЭСІЙНЫХ ПЛАЗМАВЫХ ПАТОКАЎ

У артынцыяе рабоце на падставе даследванняў фазавага складу і мікраструктуры сістэмы метал-крэмній, апрацаванай кампрэсійнымі плазмавымі патокамі, было ўсталявана, што, незалежна ад тыпу метала, фарміруецца мадыфіцыраваны нанаструктурыраваны сіліцыдны слой.

Сіліцыды металаў шырока распаўсюджаны ў тэхніцы, бо яны валодаюць каштоўнымі фізіка-хімічнымі ўласцівасцямі. Сіліцыд MoSi_2 з'яўляецца хімічна ўстойлівым, а таму шырока выкарыстоўваецца ў тэхніцы, як устойлівы да недабрапрыемных умоў кампанент. Сіліцыды тытана і цырконія з'яўляюцца нізкаамічнымі кантактнымі матэрыяламі (бар'ер Шоткі 0.5 – 0.6 эВ [1, с.20]).

Сіліцыды метала атрымліваюцца рознымі метадамі: хімічнае атрыманне, тэрмічны адпал сістэмы метал-крэмній, апрацоўка сістэмы метал-крэмній канцэнтраванымі патокамі энергіі (лазернае абпрамяненне, імпульсны тэрмічны адпал, электронныя пучкі, кампрэсійныя плазмавыя патокі (КПП)). Канцэнтраваныя патокі энергіі цікавыя тым, што сіліцыд фарміруецца ў нераўнаважных тэрмадынамічных умовах. КПП адрозніваюцца ад іншых метадаў тым, што пры часе ўздзеяння ~ 100 мкс шчыльнасць энергіі, якая паглынаецца ўзорам, складае $Q = 3 - 30$ Дж/см² [2]. Сукупнасць параметраў «час уздзеяння» і «шчыльнасць энергіі» робіць КПП унікальным метадам уздзеяння.

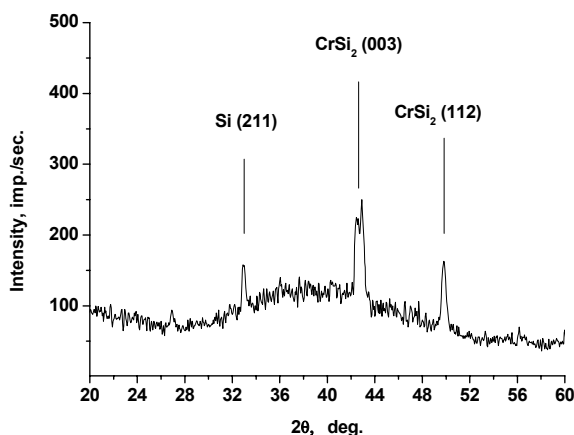
У дадзенай рабоце даследуецца структура і склад сіліцыдных слаёў, утвораных пры ўздзеянні КПП на сістэму крэмніевая падложка-металічнае пакрыццё (1 мкм). Даследваліся пакрыцці Zr, Mo, Cr, Ti.

Даследванне фазавага складу праводзілася метадам рэнтгенаструктурнага аналізу, даследванне мікраструктуры праводзілася метадам растравай электроннай мікраскапіі.

Даследванне фазавага складу паказала (рыс. 1), што ва ўсіх сістэмах фарміруюцца сіліцыды (табл. 1). Прычым пры павелічэнні шчыльнасці энергіі доля сіліцыдаў таксама павялічваецца.

Табліца 1 – Сіліцыды, якія ўтвараюцца пры ўздзеянні КПП на сістэму метал-крэмній ($Q = 2,5 - 3,5 \text{ Дж / см}^2$)

Метал	Сіліцыд
Mo	$\text{Mo}_5\text{Si}_3, \text{MoSi}_2$
Cr	CrSi_2
Ti	Ti_5Si_3
Zr	ZrSi_2

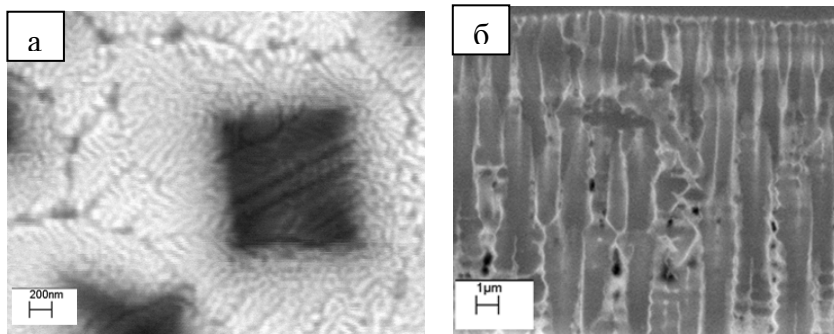


Рысунак 1 – Фазавы склад сістэмы Cr-Si ($Q=3.2 \text{ Дж/см}^2$)

Вынікі растравай электроннай мікраскапіі ў рэжыме элементнага кантраста паказалі, што ў прыпаверхневым слоі таўшчынёй ад 1 да 15 мкм фарміруюцца дэндрыты крэмнія, а ў міждэндрытнай прасторы лакалізуецца сіліцыд (рыс. 2.а). Міждэндрытная прастора мае структуру эўтэктыкі з неправильнымі контурамі сячэнняў фаз і іх неўпарадкаваным размяшчэннем на шліфе (рыс. 2.б), якая складаецца з крэмнія і сіліцыдаў метала і фарміруецца ў выніку таго, што пры крышталізацыі з-за малай растварымасці метала ў крэмніі адбываецца моцнае канцэнтрацыйнае пераахладжанне, ў выніку чаго пачынаюць расці

дэндрыты крэмнія. Міждэндрытная прастора пры гэтым складаецца з сіліцыдаў і крэмнія, якія, паводле дыяграм стану [3], утвараюць аўтэктыку.

Такім чынам, пры ўздзеянні КПП на сістэму метал-крэмній, незалежна ад віда метала, утвараюцца сіліцыды, лакалізаваныя ў міждэндрытнай прасторы. Від сіліцыда, таўшчыня сіліцыднага слоя і тып сіліцыдаў з'яўляюцца параметрамі, залежнымі ад тыпу метала. Як паказалі разлікі свабоднай энергіі Гібса рэакцыі сіліцыдаўтварэння, сіліцыды, якія ўтвараюцца пры ўздзеянні КПП, з'яўляюцца тэрмадынамічна найбольш карыснымі [4]. Таўшчыня мадыфіцыраванага слоя залежыць ад такіх параметраў, як цеплаправоднасць, цеплаёмістасць і тэмпература плаўлення метала [5]. Атрымалася, што найбольшую таўшчыню слой мае ў сістэме тытан-крэмній, бо цеплаправоднасць дадзеных металаў прыкладна аднолькавая, а тэмпература плаўлення тытана менш за іншыя металы. Параметры дэндрытаў залежаць ад нахілу лініі ліквідус дыяграмы стану і градыента тэмпературы ў праплаўленым слоі [6]. Эксперымент паказаў, што найбольш ўпарадкаваным размяшчэннем характарызуе дэндрыты ў сістэме цырконій-крэмній.



Рысунак 2 – РЭМ-выява: а) паверхні ўзора Zr-Si ($Q=10$ Дж/см²), б) папярэчнага сячэння ўзора Ti-Si ($Q = 10$ Дж/см²)

Дадзены метада можа быць выкарыстаны як эфектыўны спосаб стварэння структурыраваных сіліцыдных слаёў. Прычым сіліцыды маюць нанапамерную субструктуру. А плошча датычання сіліцыдаў і крэмнія з-за наяўнасці дэндрытаў значна павялічваецца. Гэта структура можа быць патэнцыйна скарыстана як устойлівы да знешніх фактараў тэхнічны кампанент.

Спіс літаратуры

1. Silicide Technology for Integrated Circuits / edited by Lih. J. Chen. London, The Institution of Engineering and Technology, 2009. – 280 p.
2. Особенности структурно-фазовой модификации твёрдых сплавов и сталей при воздействии на них компрессионных плазменных потоков / Аскерко [и др.] // 6-я международная конференция «Взаимодействие излучения с твёрдым телом». – Минск, 2005.
3. Smithells Metals Reference Book. 7th edition / edited by E.A.Brandes, G.B.Brook. Oxford, Butterworth-Heinemann, 1992. – 1794 p.
4. Кудакцін, Р.С., Фармаванне сіліцыдаў цырконія ўздзеяннем кампрэсійных плазменных патокаў / Р.С. Кудакцын, Ю.А. Петухоў // Фізіка кандэнсаванага стану: матэрыялы XVIII Рэспубліканскай навуковай канферэнцыі аспірантаў, магістрантаў і студэнтаў (21-23 красавіка 2010 г. Гродна). – Гродна: ГрДУ, 2010. – С. 291-293.
5. Кудакцін, Р.С. Мадэліраванне працэсаў цеплаабмену і сіліцыдаўтварэння пры ўздзеянні кампрэсійнай плазмы на сістэму «металічнае пакрыццё-крэмніевая аснова» / Р.С. Кудакцін, Ю.А. Петухоў / Фізіка кандэнсаванага стану: матэрыялы XIX Рэспубліканскай навуковай канферэнцыі аспірантаў, магістрантаў і студэнтаў (19-20 красавіка 2011 г. Гродна). – Гродна: ГрДУ, 2010. – С. 54-56.
6. H. Kaya, E. Çadirli, M. Gündüz. Dendritic Growth in an Aluminium-Silicon Alloy // Journal of Materials Engineering and Performance. – 2007. – Vol. 16(1). – P. 12-21.

In this work it was obtained by means of phase and microstructure analysis that in system “metal layer – silicon substrate” treated by compressive plasma flows modified nanostructured silicide layer is formed regardless of metal type.

Кудакцін Раман Сяргеевіч, студэнт фізічнага факультэта Беларускага дзяржаўнага ўніверсітэта, Мінск, Беларусь, kudroma@list.ru.

Навуковы кіраўнік – *Углоў Уладзімір Васільевіч*, доктар фізіка-матэматычных навук, прафесар, фізічны факультэт, Беларускі дзяржаўны ўніверсітэт, uglov@bsu.by.

УДК 544.18

С.А. Кургузенков

КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ИК-СПЕКТРА ТИОФЛАВИНА Т

В рамках метода DFT с использованием базиса *сс-pVDZ* была рассчитана равновесная молекулярная геометрия и ИК-спектр тиюфлавина Т. На основании анализа элементов матрицы распределения потенциальной энергии выполнено отнесение основных полос колебательного спектра.

Тиюфлавин Т (ThT) – органический краситель, интерес к изучению которого вызван возрастанием интенсивности его флуоресценции на несколько порядков в присутствии амилоидных фибрилл, а также при увеличении вязкости либо жесткости микроокружения зонда [1]. Эта особенность обусловила широкое применение ThT в прикладных (в биомедицинской диагностике) и фундаментальных исследованиях (определение вязкости в малых объемах) [2]. Однако, несмотря на активное изучение и применение тиюфлавина Т, исследования его свойств с применением методов колебательной спектроскопии не проводились.

В настоящей работе все расчеты были выполнены при помощи пакета *Firefly 7.1.G*, работающего на вычислительном кластере «СКИФ-К-1000.1». В расчетах использовался функционал Беке-Ли-Янга-Парра (*B3LYP*) и набор базисных функций *сс-pVDZ*. Геометрия молекулы была оптимизирована, и для нее выполнен расчет ИК спектра. Отсутствие отрицательных частот в расчетном спектре говорило о том, что при оптимизации достигнут минимум на поверхности потенциальной энергии. Далее, силовое поле с использованием средств *Firefly* переводилось в систему внутренних координат молекулы, и рассчитывалась матрица распределения потенциальной энергии.

При DFT-расчетах из-за приближенного учета эффектов электронной корреляции, неполноты набора базисных функций, неучета ангармоничности вычисленные частоты колебаний ν_{theor} оказываются завышенными по сравнению с экспериментальными ν_{exp} . Одним из наиболее простых способов уменьшения ошибки расчетов является введение масштабирующих множителей. Этот подход широко

используется, и в настоящее время существует несколько методов вычисления масштабирующих множителей [3]. В данной работе использовался метод линейного масштабирования частот (wavelength linear scaling) [3], согласно которому множитель $k = \nu_{i,\text{exp}} / \nu_{i,\text{theor}}$ линейно зависит от частоты, то есть $k = a + b \cdot \nu_{\text{theor}}$.

При аппроксимации методом наименьших квадратов была получена следующая зависимость масштабирующего множителя от частоты: $k = 0.9951 - 8.254 \cdot 10^{-6} \nu_{\text{theor}}$ (рис. 1). Использование найденного множителя позволило снизить среднеквадратичное отклонение

$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n-1} \left(\sum_{i=1}^n (\nu_{i,\text{exp}} - \nu_{i,\text{theor}})^2 \right)}$ теоретических частот от экспериментальных с 20.5 см^{-1} до 6.4 см^{-1} .

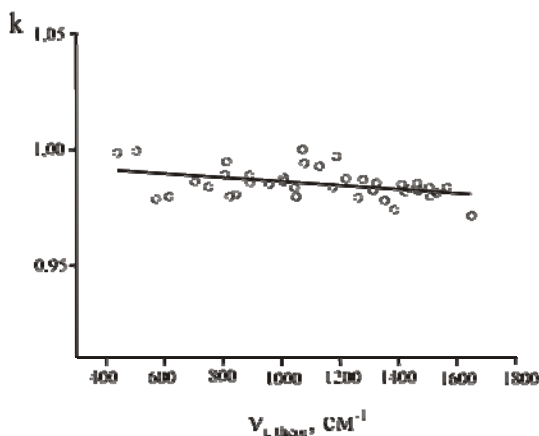


Рисунок 1 – Зависимость масштабирующего множителя k от теоретически рассчитанной частоты

В целом выбранный метод расчета, функционал и набор базисных функций позволили удовлетворительно воспроизвести интенсивность колебательных полос ИК-спектра (рис. 2). Колебательный спектр тиюфлавина Т содержит характерную для соединений, содержащих

ароматические кольца интенсивную полосу при 1600 см^{-1} , образованную колебаниями углерод-углеродных связей смешанные с маятниковым С-Н колебанием. Колебания связи С-N тиазольного кольца, смешанные с деформационным С-Н колебанием метильной группы образуют полосу на 1502 см^{-1} . Полоса при 1205 см^{-1} отнесена к плоскостным деформационным колебаниям С-Н групп в бензольного кольца. Характерные для замещенных бензола деформационные колебания, образуют интенсивные полосы около 800 см^{-1} .

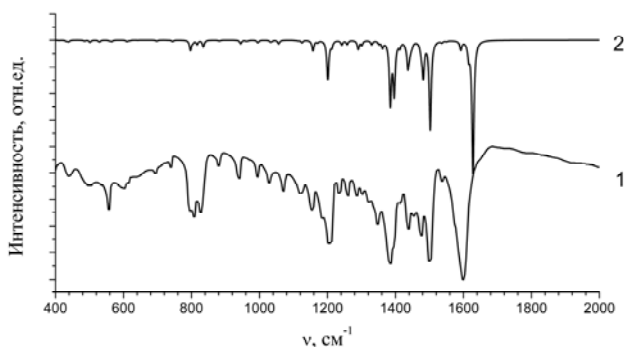


Рисунок 2 – Рассчитанный (1) и экспериментальный (2) ИК спектры

Таким образом, на основании квантовомеханического расчета было выполнено отнесение экспериментального основных полос ИК спектра. Полученные результаты могут быть использованы для интерпретации ИК спектров тиафлавина Т и его производных в матрицах или различных комплексах.

Список литературы

1. Groenning, M. Binding mode of Thioflavin T and other molecular probes in the context of amyloid fibrils – current status / M. Groenning // *Journal of Chemical Biology*. – 2010. – Vol. 3. – № 1. – P. 1–18.
2. Thioflavin T as a molecular rotor: fluorescent properties of thioflavin T in solvents with different viscosity / Vitali I. Stsiapura [et al.] // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2008. – Vol. 112. – № 49. – P. 15893–15902.
3. Density functional vibrational analysis using wavenumber-linear scale factors / Hiroshi Yoshida [et al] // *Chemical Physics Letters*. – 2000. – Vol. 325. – P. 477–483.

Thioflavin T optimized geometry and IR spectra have been calculated on the density functional theory level using cc-pVDZ basis set. The vibration spectra was interpreted in the terms of potential energy distribution.

Кургузенков Сергей Александрович, аспирант физико-технического факультета Гродненского государственного университета имени Янки Купалы, Гродно, Беларусь, kurhuzenkau@gmail.com.

Научный руководитель – *Маскевич Александр Александрович*, кандидат физико-математических наук, доцент, кафедра общей физики, Гродненский государственный университет имени Янки Купалы, Гродно, Беларусь, amaskevich@grsu.by.

УДК 535.37/577.3

А.В. Лавыш

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ ДЛИТЕЛЬНОСТИ ЗАТУХАНИЯ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ

Рассмотрено влияние спектральной зависимости функции отклика системы регистрации флуориметра на результаты анализа кинетики затухания флуоресценции веществ с моно- и биэкспоненциальными затуханиями свечения.

При измерении кинетики затухания флуоресценции методом времякоррелированного счета одиночных фотонов (ВКСОФ) [1,2] наблюдаемое затухание флуоресценции $R(t)$ определяется сверткой функции отклика флуориметра $\varphi(t)$ с кривой затухания флуоресценции $F(t)$:

$$R(t) = \int_0^t \varphi(t') F(t-t') dt'. \quad (1)$$

Функция отклика флуориметра $\varphi(t)$ является сверткой функции возбуждения $L(t)$ с функцией регистрации $H(t)$, представляющей отклик системы регистрации на δ -импульс:

$$\varphi(\lambda_{\text{ex}}, \lambda_{\text{em}}, t) = L(\lambda_{\text{ex}}, t) \otimes H(\lambda_{\text{em}}, t), \quad (2)$$

где λ_{ex} – длина волны возбуждения, λ_{em} – длина волны испускания.

В большинстве случаев мы не можем непосредственно измерить $\varphi(\lambda_{\text{ex}}, \lambda_{\text{em}}, t)$. С помощью рассеивателя можно экспериментально

измерить отклик флуориметра на длине волны возбуждения или регистрации

$$\varphi(\lambda_{\text{ex}}, t) = L(\lambda_{\text{ex}}, t) \otimes H(\lambda_{\text{ex}}, t), \quad (3)$$

$$\varphi(\lambda_{\text{em}}, t) = L(\lambda_{\text{em}}, t) \otimes H(\lambda_{\text{em}}, t). \quad (4)$$

Измерения показывают, что форма функции отклика $\varphi(\lambda_{\text{ex}}, t)$ и $\varphi(\lambda_{\text{em}}, t)$ остается постоянной [2], поэтому спектральную зависимость можно учесть с помощью сдвига функции отклика системы регистрации δ вдоль временной оси. Тогда наблюдаемое затухание флуоресценции будет определяться выражением

$$R(t) = \int_0^t \varphi(t' + \delta) F(t - t') dt'. \quad (5)$$

Этот сдвиг рассматривается как дополнительный параметр подгонки. К сожалению, введение дополнительного параметра часто затрудняет поиск минимума и ухудшает качество подгонки.

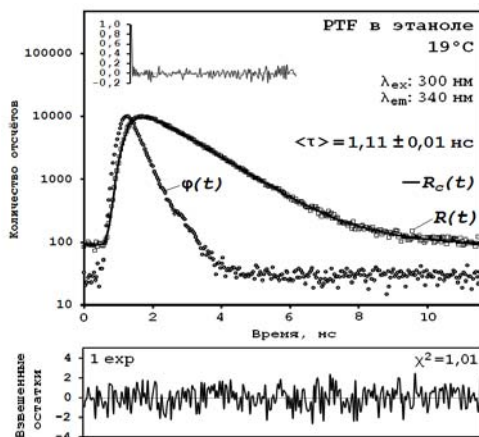


Рисунок – Вверху: кривая затухания флуоресценции *p*-терфенила (PTF), полученная при возбуждении образца лазерным диодом ($R_C(t)$ – подгоночная кривая). Внизу: график функции среднеквадратичного отклонения взвешенных остатков. На вставке вверху: график функции автокорреляции

Второй способ учета спектральной зависимости – это использование эталонного моноэкспоненциального затухания (метод эталона). В одинаковых условиях измеряют свечение эталона $S(t)$ и исследуемого флуорофора $R(t)$. Зная время жизни флуоресценции эталона τ_R , для случая затухания, представляемого набором экспонент, имеем

$$R(t) = \sum_j \alpha_j \cdot S(t) + S(t) \otimes \sum_j \alpha_j \cdot \left(\frac{1}{\tau_R} - \frac{1}{\tau_j} \right) \cdot \exp \left(-\frac{t}{\tau_j} \right). \quad (6)$$

Метод эталона представляется более корректным, поскольку он позволяет учесть геометрию распространяющегося пучка, что существенно при использовании монохроматоров с хорошей дисперсией. Однако этот метод неприменим для образцов в мутных и рассеивающих средах.

Целью работы было сравнить два описанных метода. Для этого были проведены измерения кинетики затухания флуоресценции веществ с моноэкспоненциальным (*p*-терфенил, 5-метоксиндол) и биэкспоненциальным (триптофан) законами затухания. Измерения кинетики затухания проводились при возбуждении их лазерным диодом с длиной волны возбуждения 300 нм. Регистрация флуоресценции проводилась на длине волны 340 нм. Анализ кривых затухания флуоресценции был выполнен с использованием программного обеспечения, созданного в Гродненском государственном университете [4] на основе метода наименьших квадратов с использованием алгоритма Марквардта [5]. В качестве эталонного соединения применялся *p*-терфенил с временем затухания флуоресценции $\tau_R = 1,06$ нс [1, p.120].

Для контроля качества восстановления спектра использовались критерий χ^2 и графики функции среднеквадратичного отклонения взвешенных остатков и их автокорреляции. Случайный характер этих распределений относительно оси времени служил подтверждением адекватности подгонки. Параметры кинетики затухания флуоресценции исследованных веществ приведены в таблице.

Таблица – Значения времен затухания флуоресценции *p*-терфенила (PTF), триптофана (TRP) и 5-метоксиндола (5-MeOI), рассчитанные методами временного сдвига и эталона.

Вещество	Метод временного сдвига			Метод эталона	
	τ , нс	χ^2	δ , пс	τ , нс	χ^2
PTF	$1,11 \pm 0,01$	1,01	6,0	–	–
TRP	$\tau_1 = 0,27 \pm 0,05$ нс $\tau_2 = 2,67 \pm 0,02$ нс	1,02	4,0	$\tau_1 = 1,83 \pm 0,19$ нс $\tau_2 = 2,79 \pm 0,03$ нс	1,21
	$\langle \tau \rangle = 2,60 \pm 0,03$ нс			$\langle \tau \rangle = 2,80 \pm 0,05$ нс	
5-MeOI	$6,02 \pm 0,01$	1,10	0,5	$5,97 \pm 0,02$	1,07

Таким образом было установлено, что оба метода позволяют получить хорошие результаты измерений параметров кинетики и качество подгонки. Однако более корректным считается метод эталона, так как анализируемые кривые затухания флуоресценции эталонного и исследуемого соединения измеряются при одинаковых условиях. К тому же длительность затухания эталона должна быть известна достаточно точно, причем она должна быть существенно меньше длительности затухания исследуемого соединения. Если же длительности эталона и исследуемого образца примерно одинаковы, следует применять метод временного сдвига. Но добавление нового параметра подгонки в этом методе значительно усложняет процесс нахождения минимума среднеквадратичного отклонения χ^2 и ухудшает качество подгонки.

Список литературы

1. Lakowicz, J. Principles of fluorescence spectroscopy / J. Lakowicz. – New York: Springer Science+Business Media, 2006. – 960 p.
2. O'Connor, D. Time-correlated single-photon counting / D.O'Connor, D. Phillips, – New York: Academic Press, 1984. – 157 p.
3. Vos K, Hoek A., Visser A. W.J. Application of a reference convolution method to tryptophan fluorescence in proteins // Eur. J. of Biochemistry. – 1987. – V. 165(1). – P. 55-63.
4. Степура, В.И. Изучение кривых затухания многокомпонентных систем с использованием глобального анализа / В.И. Степура // Вестник Гродненского государственного университета. – 2001. – Т. 1(5). – С. 52–61.
5. Marquardt, D.W. An algorithm for least-squares estimation of non linear parameters / D.W. Marquardt // J. Soc. Ind. Appl. Math. – 1963. – V. 11. – P. 431–441.

Research the influence of instruments factors on lifetime measuring the fluorescence decay time of compounds with mono-exponential (paraterphenyl, 5-methoxindole) and bi-exponential (tryptophan) fluorescence decay laws.

Лавыш Андрей Валентинович, студент 5 курса физико-технического факультета Гродненского государственного университета имени Янки Купалы, Гродно, Беларусь, andrewlavysh@mail.ru.

Научный руководитель – *Маскевич Александр Александрович*, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры общей физики, Гродненский государственный университет имени Янки Купалы, Гродно, Беларусь, amaskevich@grsu.by.

УДК 535.37/577.3

А.В. Лавыш

СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ТИАЗОЛОВОГО ОРАНЖЕВОГО В РАЗЛИЧНЫХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Проведены исследования спектральных свойств тиазолового оранжевого, влияния pH и полярности окружения на его спектры поглощения и флуоресценции. Установлена зависимость квантового выхода флуоресценции тиазолового оранжевого от вязкости растворителя.

Определение вязкости биологических жидкостей проводят по измерениям квантовых выходов флуоресценции молекулярных роторов – веществ, квантовый выход которых сильно зависит от вязкости окружения. Одним из таких веществ является тиюфлавин Т [1], однако область его поглощения совпадает с областью поглощения многих биологических субстанций. Частично решить эту проблему можно с применением тиазолового оранжевого (ТО), область поглощения которого смещена в сторону больших длин волн [2]. Поэтому исследование спектральных свойств ТО является весьма актуальной задачей.

При нейтральных pH ТО имеет форму катиона. При изменении pH среды от 3 до 12,5 не было выявлено каких-либо существенных спектральных изменений. Следовательно, при указанных pH ТО имеет нейтральную форму.

В маловязких растворителях (вода, этанол, метанол и другие) интенсивность флуоресценции ТО очень низка, поэтому измерение спектров испускания флуоресценции проводились при возбуждении растворов ТО излучением лазера на ионах аргона с длиной волны 488 нм.

Измерения спектров поглощения и флуоресценции ТО в растворителях различной полярности показали наличие прямо

пропорциональной зависимости стокового сдвига флуоресценции от величины ориентационной поляризуемости молекул для некоторых растворителей (хлороформ, пиридин, метанол). Однако, для других растворителей (бутанол, глицерин, ДМСО, ацетон, этанол, вода) наблюдается отклонение от линейной зависимости, что можно объяснить специфическим взаимодействием молекул ТО с молекулами растворителя (например, образование водородных связей).

Измерение квантового выхода флуоресценции Q проводилось сравнительным методом Уильямса [3] относительно стандартного образца родамина 6Ж, для которого квантовый выход в глицерине имеет значение $Q = 0,98$. Измеренное значение квантового выхода флуоресценции ТО в глицерине (при $T = 20^\circ\text{C}$) составило 0,54. При изменении вязкости раствора путем нагревания была обнаружена сильная зависимость величины квантового выхода ТО от вязкости раствора, которая является характерным свойством молекулярных роторов [4, 5].

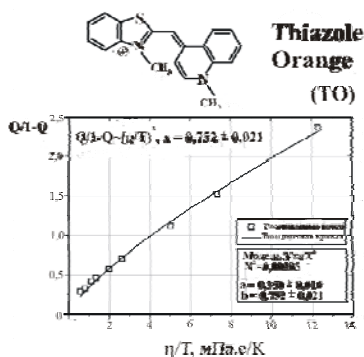
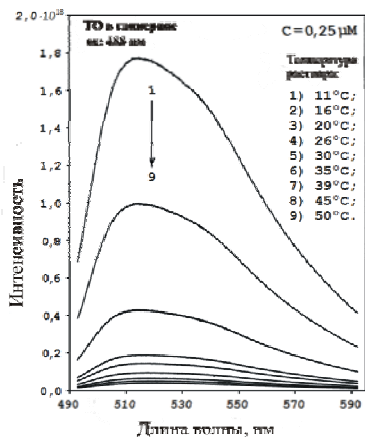


Рисунок – Спектры испускания флуоресценции ТО в глицерине при различных температурах раствора (слева). Зависимость квантового выхода флуоресценции ТО от отношения вязкости раствора к его температуре, аппроксимированная зависимостью (1) (справа)

Для молекулярных роторов характерна зависимость

$$\frac{Q}{1-Q} \sim \left(\frac{\eta}{T}\right)^x, \quad x < 1, \quad (1)$$

где Q – величина квантового выхода флуоресценции ТО, $\frac{\eta}{T}$ – отношение вязкости раствора к его температуре. Аппроксимация зависимости (1) показала, что $x = 0,75 \pm 0,02$. Полученный результат свидетельствует о том, что молекулы ТО проявляют свойства молекулярных роторов.

Исследования тиюфлавина Т, также относящегося к классу молекулярных роторов, показали [1], что после поглощения фотона молекула переходит в возбужденное состояние, в котором конфигурация молекулы является неравновесной, причем минимум потенциальной энергии соответствует величина торсионного угла, равная 90° . Характерной особенностью тиюфлавина Т является внутримолекулярный перенос заряда из аминобензольного кольца на бензотиазольное, вследствие чего происходит переориентация дипольных моментов молекул растворителя и стабилизируется новое состояние (ТИСТ-состояние) [6]. Исследования показали [1], что ТИСТ-состояние является нефлуоресцирующим, а флуоресценция происходит из некоторого промежуточного состояния, которое по своей природе является неравновесным из-за незавершенной релаксации по торсионному углу. Таким образом, флуоресцентные свойства тиюфлавина Т определяются соотношением между временем, необходимым для установления равновесия между его молекулами в возбужденном состоянии и молекулами растворителя, и временем жизни возбужденного состояния молекулы. Для маловязких растворителей время жизни возбужденного состояния молекул тиюфлавина Т значительно меньше времени установления равновесия с молекулами растворителя, и поэтому молекула быстро переходит в нефлуоресцирующее ТИСТ-состояние, вследствие чего квантовый выход флуоресценции имеет малую величину. С увеличением вязкости или жесткости микроокружения вращение аминобензольного и бензотиазольного колец в молекуле друг относительно друга затруднено, как и переход в ТИСТ-состояние. Следовательно, с ростом вязкости растворителя следует ожидать и увеличение квантового

выхода флуоресценции тиофлавина Т, что, собственно, и наблюдается [1].

Итак, нами установлено, что тиазоловый оранжевый проявляет свойства молекулярных роторов. Следовательно, можно ожидать, что для него, как в случае тиофлавина Т, также характерны выше описанные процессы при возбуждении и дезактивации возбужденного состояния в вязких растворителях.

Список литературы

1. Stsiapura, V.I. Thioflavin T as a molecular rotor: fluorescent properties of thioflavin T in solvents with different viscosity / V. I. Stsiapura [et al.] // J. Phys. Chem. B. – 2008. – Vol. 112. – № 49. – P. 93–102.
2. Lee, L.G. Thiazole Orange: A New Dye for Reticulocyte Analysis / L.G. Lee [et al.] // Cytometry. – 1986. – Vol. 7. – P. 508–517.
3. Williams, A.T.R. Relative fluorescence quantum yield using a computer controller luminescence spectrometer/ A.T.R. Williams, S.A. Winfeld, J.N. Miller // Analyst. – 1983. – V. 108. – P.1067.
4. Haidekker, M.A. Effects of solvent polarity and solvent viscosity on the fluorescent properties of molecular rotors and related probes / M.A. Haidekker [et al.] // Bioorg. Chem. – 2005. – Vol. 33. – P. 415–425.
5. Haidekker, M.A. Molecular rotors – fluorescent biosensors for viscosity and flow / M.A. Haidekker, E.A. Theodorakis // Org Biomol Chem. – 2007. – Vol. 5 (11). – P. 1669–78.
6. Maskevich, A.A. Spectral properties of Thioflavin T in solvents with different dielectric properties and in a fibril-incorporated form / A.A. Maskevich [et al.] // Journal of proteome research. – 2007. – № 6. – P. 1392–1401.

Research the spectral properties of thiazole orange (TO), the effect of pH and polarity of the environment on its absorption and fluorescence spectra, and determination of fluorescence quantum yield of TO and its dependence on the viscosity of the solvent.

Лавыш Андрей Валентинович, студент 5 курса физико-технического факультета Гродненского государственного университета имени Янки Купалы, Гродно, Беларусь, andrewlavvysh@mail.ru.

Научный руководитель – *Маскевич Александр Александрович*, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры общей физики, Гродненский государственный университет имени Янки Купалы, Гродно, Беларусь, amaskevich@grsu.by.

СПЕКТРАЛЬНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ КОМПЛЕКСОВ КРАСИТЕЛЕЙ ВТА-1 И ВТА-2 С АМИЛОИДНЫМИ ФИБРИЛЛАМИ

Изучены спектральные свойства флуоресценции красителей ВТА-1 и ВТА-2 в комплексах с амилоидными фибриллами. Были получены и проанализированы спектры испускания флуоресценции красителей в связанном с фибриллами состоянии и кинетика затухания флуоресценции.

В результате нарушения сворачивания белка происходит образование его нерастворимых комплексов, известных как амилоидные фибриллы [1]. В качестве средства изучения амилоидных фибрилл и процессов их образования применяются спектроскопические исследования флуоресцентных красителей, таких как тιοфлавин Т и конго красный. Молекулы 2-(4'-метиламинофенил)-бензотиазола (ВТА-1) и 2-(4'-(диметиламино) фенил)-6-метиламино-бензотиазола (ВТА-2) являются производными тιοфлавина Т, поэтому предполагается наличие у них подобных флуоресцентных свойств при взаимодействии с амилоидными фибриллами. Изучению тιοфлавина Т и его спектральным свойствам при взаимодействии с фибриллами посвящено достаточно много работ [2, 3]. Однако ВТА-1 и ВТА-2 являются относительно новыми и их спектральные свойства изучены недостаточно.

В отличие от молекулы тιοфлавина Т молекулы ВТА-2 лишены метильной группы в бензотиазоловом цикле, а у молекул ВТА-1 дополнительно отсутствуют метильные группы в бензотиазоловом цикле и при атоме азота аминогруппы. Это приводит к изменению сродства к протону, и в воде при нейтральных рН молекулы ВТА-1 и ВТА-2 присутствуют в виде нейтральной незаряженной формы. Данная ионная форма малорастворима в воде и даже для растворов низкой концентрации наблюдается агрегация молекул, что приводит к существенному рэлеевскому рассеянию света. Образование катионных форм ВТА-1 и ВТА-2 наблюдалось при значениях $\text{pH} < 2$. Переход между нейтральной и катионной формами сопровождается сильными спектральными изменениями в спектрах поглощения и флуоресценции

молекул ВТА-1 и ВТА-2. Так, полосы поглощения и флуоресценции нейтральной формы ВТА-1 располагаются в более коротковолновой области, чем для катионной формы.

Обнаружено [4], что квантовые выходы флуоресценции производных ВТА-1 и ВТА-2 в маловязких растворителях примерно на порядок выше, чем для ThT. Как и для случая тиюфлавина Т наблюдается сильная зависимость квантового выхода флуоресценции от вязкости микроокружения, причем квантовый выход флуоресценции ВТА-1 и ВТА-2 практически линейно зависит от отношения вязкости растворителя к его температуре. Это свидетельствует о том, что катионные формы ВТА-1 и ВТА-2 проявляют свойства молекулярных роторов и для них (как и в случае тиюфлавина Т) может протекать фотоиндуцированный перенос заряда, сопряженный с вращением фрагментов молекулы.

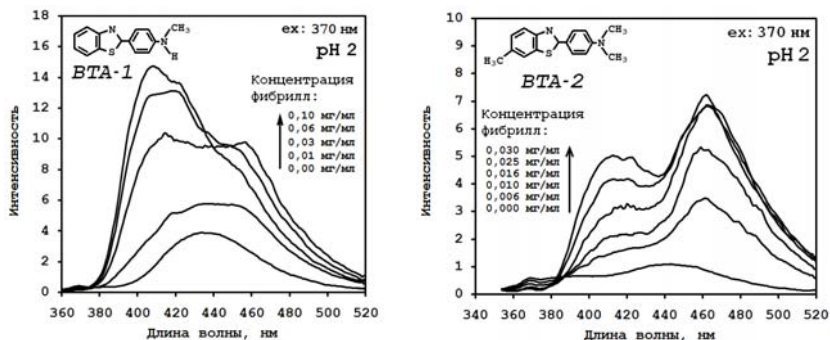


Рисунок – Спектры флуоресценции ВТА-1 и ВТА-2 в свободном состоянии и в присутствии амилоидных фибрилл

Исследования спектральных свойств ВТА-1 и ВТА-2 при взаимодействии их с амилоидными фибриллами показали, что интенсивность флуоресценции этих красителей в свободном состоянии низка, однако при добавлении амилоидных фибрилл к раствору интенсивность свечения их значительно возрастает. Это обусловлено фотофизическими процессами, происходящими в молекулах в возбужденном состоянии. В несвязанном состоянии при возбуждении флуорофоров происходит локальное перераспределение электрического заряда и торсионная релаксация фрагментов молекул, которая приводит

к безызлучательной дезактивации возбужденного состояния и тушению флуоресценции. Однако при встраивании (интеркаляции) молекул флуорофоров в амилоидные фибриллы, вследствие высокой жесткости микроокружения, торсионная релаксация фрагментов молекул не происходит и тушения флуоресценции не наблюдается.

При постепенном увеличении концентрации амилоидных фибрилл в растворе интенсивность флуоресценции ВТА-1 и ВТА-2 возрастает, причем при низких концентрациях фибрилл наблюдаются два пика интенсивности: один коротковолновой с максимумом около 420 нм, другой длинноволновой с максимумом около 460 нм. При дальнейшем увеличении концентрации фибрилл интенсивность длинноволнового пика спадает, а интенсивность коротковолнового значительно увеличивается. Сравнение нормированных спектров испускания и возбуждения флуоресценции красителей в свободном состоянии и в присутствии фибрилл явно показывает на значительное смещение максимумов спектров испускания в сторону более коротких длин волн, а спектров возбуждения – в сторону больших длин волн. Объяснением этому может служить тот факт, что фрагменты молекул красителей, несвязанных с фибриллами, при дезактивации возбужденного состояния испытывают вращение друг относительно друга, затрачивая при этом некоторую часть энергии возбужденного состояния. При встраивании же в фибриллы вследствие высокой жесткости микроокружения при переходе в основное состояние вращение фрагментов молекул не происходит, следовательно, вся энергия возбужденного состояния расходуется на излучение, вследствие чего наблюдается сдвиг максимума испускания флуоресценции в сторону коротких длин волн (больших энергий).

Измерения кинетики затухания флуоресценции показали, что затухание флуоресценции ВТА-1 и ВТА-2 хорошо описывается моноэкспоненциальным законом, при этом время затухания флуоресценции ВТА-1 в водном растворе составило 1,15 нс, а ВТА-2 – 1,05 нс. При добавление амилоидных фибрилл в растворы красителей и последующих измерениях кинетики было выяснено, что закон затухания можно с достаточной точностью описать двумя экспонентами, причем одна экспонента короткая с длительность 0,1 нс, а длительность второй составляет 1,2 нс. Измерения кинетики затухания

флуоресценции растворов красителей ВТА-1 и ВТА-2 при увеличении концентрации фибрилл в них показали, что вклад короткой экспоненты увеличивается с ростом концентрации фибрилл в растворах. Вероятно, что короткая экспонента описывает затухание флуоресценции встроенных в фибриллы молекул красителей, а вторая экспонента характеризует затухание свободных (не встроенных в фибриллы) молекул. С увеличением концентрации амилоидных фибрилл следует ожидать увеличения количества встроенных в фибриллы молекул ВТА-1 и ВТА-2, следовательно, и увеличения вклада короткой экспоненты.

Список литературы

1. Uversky, V.N. Conformational constraints for amyloid fibrillation: the importance of being unfolded / V.N. Uversky, A.L. Fink // *Biochemica et Biophysica Acta*. – 2004. – Vol. 1698. – P. 131–153.
2. Krebs, H. The binding of thioflavin T to amyloid fibrils: localization and implications / H. Krebs [et al.] // *Journal of Structural Biology*. – 2005. – Vol. 149. – № 4. – P. 30–37.
3. Maskevich, A.A. Spectral Properties of Thioflavin T in Solvents with Different Dielectric Properties and in a Fibril-Incorporated Form / A.A. Maskevich [et al.] // *J. Proteome Res.* – 2007. – Vol. 6 (4). – P. 1392–1401.
4. Калганова, Е.В. Измерение квантового выхода флуоресценции производных тиофлавина Т / Е.В. Калганова // *Физика конденсированного состояния: материалы XVIII республиканской научной конференции аспирантов, магистрантов и студентов, Гродно, 21 – 23 апр. 2010 г.* / Гродн. гос. ун-т; редкол.: Е.А. Ровба [и др.]. – Гродно, 2010. – С. 129 – 131.

Research the spectral and kinetic properties of fluorescence dyes ВТА-1 and ВТА-2 in complexes with amyloid fibrils. Were obtained and analyzed emission spectra of fluorescent dyes bond to amyloid fibrils and the kinetics of fluorescence decay.

Лавыш Андрей Валентинович, студент 5 курса физико-технического факультета Гродненского государственного университета имени Янки Купалы, Гродно, Беларусь, andrewlavysh@mail.ru.

Научный руководитель – *Маскевич Александр Александрович*, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры общей физики, Гродненский государственный университет имени Янки Купалы, Гродно, Беларусь, amaskevich@grsu.by.

УДК 538.953;621.373.8

П.А. Лойко, В.Э. Кисель, К.В. Юмашев

ТЕРМО-ОПТИЧЕСКИЕ ИСКАЖЕНИЯ КРИСТАЛЛА $\text{Yb:KGd}(\text{WO}_4)_2$ В УСЛОВИЯХ ДИОДНОЙ НАКАЧКИ

Определены параметры термической линзы в лазерном кристалле калий-гадолиниевого вольфрамата, активированного ионами иттербия, в условиях мощной диодной накачки: оптическая сила в зависимости от мощности накачки, коэффициенты чувствительности в главных меридиональных плоскостях и степень астигматизма.

Для определения параметров термической линзы был приготовлен активный элемент на основе кристалла $\text{Yb}(1.6\text{at.}\%):\text{KGdW}$ размерами $1(\text{Np}) \times 5(\text{Nm}) \times 5(\text{Ng})$ мм. Излучение накачки от 25 Вт InGaAs лазерного диода с оптоволоконным выходом (длина волны 980 нм) и излучение лазерной генерации (линейная поляризация $E \parallel \text{Nm}$, длина волны 1023 нм,) распространялось в направлении оси Ng. Обе грани 5×5 мм были приведены в тепловой контакт с радиатором, поддерживаемым при температуре 17°C , на две грани 1×5 мм были нанесены просветляющие покрытия на длины волн 980 и 1023 нм. Резонатор лазера был образован вогнутым задним зеркалом ($R=100$ мм) и плоским выходным зеркалом ($T=20\%$ на длине волны 1023 нм). Длина резонатора составила 34 мм. На расстоянии 33 см от выходного зеркала была установлена ПЗС-камера для регистрации пространственного профиля пучка выходного излучения.

Термическая линза в активном элементе лазера приводит к эллиптическому профилю пучка при высоких мощностях накачки. Полуоси данного эллипса ориентированы в направлениях осей Np и Nm и соответствуют главным меридиональным плоскостям линзы. Для данных направлений увеличение мощности накачки приводит к расширению пучка выходного излучения (рисунок). Моделирование лазерного резонатора показывает, что это обусловлено действием положительной линзы. Оптическая сила данной линзы D линейно зависит от поглощенной мощности накачки P, угловой коэффициент данной зависимости называется коэффициентом

чувствительности $M=dD/dP$. Для направления оси N_p он равен $1,38 \text{ м}^{-1}/\text{Вт}$, а для направления оси N_m он равен $1,09 \text{ м}^{-1}/\text{Вт}$. Разность коэффициентов чувствительности для главных меридиональных плоскостей есть степень астигматизма термической линзы $S = 0,29 \text{ м}^{-1}/\text{Вт}$.

Величина коэффициента чувствительности термической линзы (без учета астигматизма) была рассчитана теоретически в приближении, учитывающем вклад эффекта температурной зависимости показателя преломления ($dn_m/dT = -12 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$) и искажения плоскости торцов активного элемента под действием неоднородного термического расширения ($\alpha_g = 16,9 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$). Величина $M = 1,5 \text{ м}^{-1}/\text{Вт}$, что хорошо согласуется с экспериментальными данными. Ориентация кристалла Yb:KGdW в направлении оси N_g близка к *атермальной*: термическая линза для активного элемента на основе данного кристалла положительна и обладает малым астигматизмом.

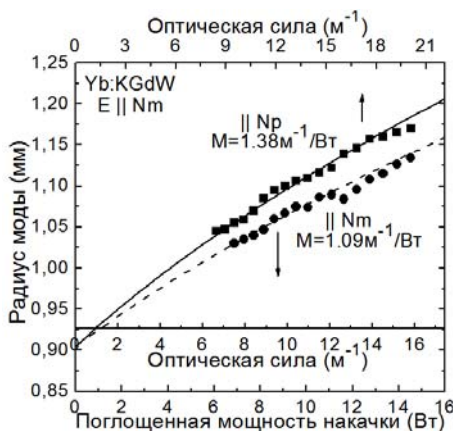


Рисунок – Зависимость радиуса моды выходного излучения лазера на кристалле Yb:KGdW от поглощенной мощности накачки в направлениях осей N_p и N_m ; значения оптической силы термической линзы

Thermal lens properties (optical power in dependence on the absorbed pump power, sensitivity factors for principal meridional planes and astigmatism degree) were determined for diode-pumped ytterbium-doped potassium yttrium tungstate laser crystal.

Лойко Павел Александрович, аспирант кафедры лазерной техники и технологии приборостроительного факультета Белорусского национального технического университета, Минск, Беларусь, kinetic@tut.by.

Кисель Виктор Эдвардович, кандидат физико-математических наук сотрудник научно-исследовательского центра оптических материалов и технологий Белорусского национального технического университета, Минск, Беларусь.

Юмашев Константин Владимирович, доктор физико-математических наук, профессор научно- исследовательского центра оптических материалов и технологий Белорусского национального технического университета, Минск, Беларусь, kumashhev@bntu.by.

Научные руководители – *Юмашев Константин Владимирович*, доктор физико-математических наук, профессор, научно-исследовательский центр оптических материалов и технологий, Белорусский национальный технический университет, Минск, Беларусь, kumashhev@bntu.by.

Кисель Виктор Эдвардович, кандидат физико-математических наук, научно-исследовательский центр оптических материалов и технологий, Белорусский национальный технический университет.

УДК 532.522: 518.5

Ю.В. Локтюшина, А.Н. Семко

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ПЛОТНОСТИ ЖИДКОСТИ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ГИДРОПУШКИ

В работе оценивается влияние плотности жидкости на параметры гидропушки. Исследование выполнено в рамках модели идеальной несжимаемой жидкости для квазиодномерного приближения. Проведена комплексная оценка эффективности ГП при использовании в качестве рабочей жидкости веществ различной плотности.

Импульсные высокоскоростные струи жидкости (ультраструи) применяются в различных технологических процессах и отраслях промышленности [1, 2]. Одним из устройств для получения ультраструй является гидропушка (ГП), в которой реализуется инерционный принцип ускорения жидкости. В работе [3] сформулированы критерии

для оценки эффективности ГП и предложена методика оптимизации параметров ГП путем изменения ее конструкции.

Одним из существенных недостатков ГП с поршневым приводом является небольшая дальнобойность, которая обусловлена особенностью истечения импульсной струи жидкости из сопла ГП. Как правило, струя ГП начинает истекать с максимальной скоростью, которая затем быстро уменьшается. Это приводит к возникновению больших продольных градиентов скорости в струе, появлению растягивающих напряжений, приводящих к возникновению кавитации и последующему разрушению струи, что резко снижает ее дальнобойность. И если влияние геометрических факторов на параметры ГП в какой-то мере изучено, то влияние свойств рабочей жидкости (плотность и сжимаемость) на параметры ГП практически не рассматривалось.

В работе [4] при оценке влияния вязкости жидкости на параметры ГП методом исчезающей вязкости показано хорошее совпадение результатов расчетов в точной осесимметричной постановке для вязкой жидкости и приближенной квазиодномерной для идеальной жидкости, что свидетельствует о незначительном влиянии вязкости жидкости на параметры ГП.

В работе [5] в качестве критерия для оценки влияния сжимаемости жидкости на параметры ГП предложено число Маха, рассчитанное по максимальной скорости жидкости. Исследования показали, что при небольших числах Маха ($M < 1$) сжимаемостью жидкости можно пренебречь. При больших числах Маха пренебрежение сжимаемостью жидкости приводит к большим погрешностям. Например, при числе Маха $M = 2$ максимальные скорости для несжимаемой и сжимаемой жидкости отличаются на 34%. Однако, при существенном расхождении результатов качественный характер процесса для моделей сжимаемой и несжимаемой жидкости подобный. Поэтому предварительные расчеты параметров ГП можно проводить в упрощенной постановке без учета сжимаемости жидкости.

В данной работе рассматривается движение жидкости в ГП в квазиодномерной постановке. Не учитывается влияние вязкости и сжимаемости жидкости, деформация корпуса, давление воздуха в сопле, передний фронт жидкости считается плоским.

В принятой постановке уравнения нестационарного движения идеальной несжимаемой жидкости в ГП можно записать в виде

$$\frac{\partial u F}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial u}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{u^2}{2} + \frac{p}{\rho} \right) = 0.$$

Здесь u , p и ρ – скорость, давление и плотность, x и t – координата и время, $F = F(x)$ – площадь поперечного сечения сопла, которая является заданной функцией координаты x .

Из уравнений движения после интегрирования получены распределения параметров по длине ГП

$$u(x) = u_R \frac{F_R}{F(x)}, \quad p(x) = -\dot{u}_R \left(\frac{m_p}{F_R} + \rho F_R \int_{x_R}^x \frac{dx}{F(x)} \right) - \frac{\rho u_R^2}{2} \left(\frac{F_R^2}{F^2(x)} - 1 \right),$$

где

$$x_R = \int_0^{x_F} \frac{F(x)}{F_R} dx - \frac{m}{\rho F_R},$$

$$u_R = \sqrt{\frac{(m + m_p) u_0^2}{m_p - x_R \rho F_R + \rho F_R^2 \int_0^{x_F} \frac{dx}{F(x)}}},$$

$$\dot{u}_R = -\frac{\rho u_R^2}{2} \left(\frac{F_R^2}{F^2(x)} - 1 \right) \cdot \left(\frac{m_p}{F_R} + \rho F_R \int_{x_R}^x \frac{dx}{F(x)} \right)^{-1}.$$

Здесь x_R и x_F – координаты заднего и переднего фронта водяного заряда, u_R – скорость заднего фронта, L – длина водяного заряда, индексами « R » и « F » отмечены параметры на заднем и переднем фронте водяного заряда.

Расчеты проводились для лабораторной ГП, размеры и параметры которой взяты из работы [6]: радиус ствола и входа в сопло $R_c = 33$ мм, радиус выхода из сопла $R_s = 5$ мм, длина сопла $L_s = 253$ мм, начальная скорость поршня и заряда жидкости $u_0 = 76$ м/с, масса поршня $m_p = 2,25$ кг, масса рабочей жидкости $m = 0,85$ кг. Профиль сопла экспоненциальный, который описывается уравнением $R(x) = R_c e^{-kx}$, где $k = L_s^{-1} \ln(R_c / R_s)$. Начало координат совмещено с входом в сопло.

Для расчета параметров ГП в качестве рабочих жидкостей использовались безглинистый раствор, глинистый раствор, соляной раствор, вода, керосин и аммиак.

Для оценки влияния плотности жидкости на эффективность гидропушки рассчитаны следующие критерии: максимальная скорость струи u_{\max} , максимальное давление в сопле p_{\max} , давление торможения $p_b = \rho u_{S_{\max}}^2 / 2$, коэффициент превышения давления $k_p = \rho v^2 / 2 p_{\max}$, импульс высокоскоростного участка струи

$$I = \int_{t_0}^{t_{v_{\max}/\sqrt{2}}} \rho v^2 F_s dt, \quad \text{коэффициент преобразования энергии}$$

$$k_E = E_0^{-1} \int_{v_{\min}}^{v_{\max}} 0.5 \rho v^2 v F_s dt \quad [3].$$

На рисунке *а* и *б* приведено распределение скорости и давления в стволе ГП в момент начала истечения для исследуемых веществ. Величины на графиках представлены в безразмерном виде; за масштабы выбраны максимальная скорость воды u_{\max} , максимальное давление

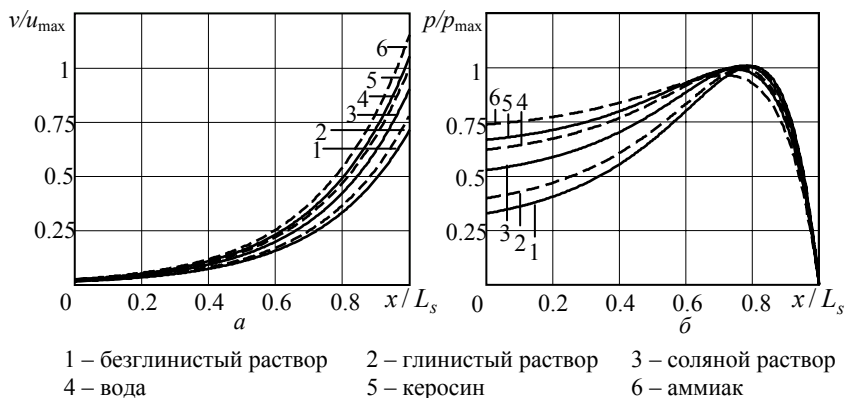


Рисунок – распределение скорости (а) и давления (б) в стволе ГП в момент начала истечения

воды p_{\max} в стволе ГП, длина сопла L_s .

Значения рассчитанных критериев для исследуемых веществ приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Значения критериев для исследуемых веществ

Вид вещества	c , кг/м ³	u_{\max} , м/с	p_{\max} , МПа	p_b , МПа	I , кг·м/с	k_p	k_E
Безглинистый раствор	2500	1069	411	1428	2,1	3,5	0,108
Глинистый раствор	2000	1169	413	1366	2,0	3,3	0,112
Соляной раствор	1350	1353	413	1235	1,8	3,0	0,117
Вода	1000	1497	410	1120	1,6	2,7	0,117
Керосин	850	1574	407	1053	1,5	2,6	0,116
Аммиак	610	1728	395	940	1,3	2,3	0,111

На основании расчетных данных была проведена комплексная оценка эффективности плотности рабочей жидкости (таблица 2). Оценка проводилась по 100-балльной шкале для следующих критериев: \tilde{u}_{\max} , \tilde{p}_{\max}^{-1} , \tilde{p}_b , \tilde{I} , \tilde{k}_p , \tilde{k}_E .

Таблица 2 – Комплексная оценка эффективности ГП

Вид вещества	Критерий						Σ
	\tilde{u}_{\max}	\tilde{p}_{\max}^{-1}	\tilde{p}_b	\tilde{I}	\tilde{k}_p	\tilde{k}_E	
Безглинистый раствор	62	96	100	100	100	92	550
Глинистый раствор	68	96	96	96	95	96	546
Соляной раствор	78	96	87	86	86	100	533
Вода	87	96	78	78	79	100	518
Керосин	91	97	74	73	75	99	509
Аммиак	100	100	66	64	67	95	491

Обратная величина для p_{\max} взята из-за того, что меньшему давлению соответствует большая надежность установки. Значения критериев в каждой категории отнесены к максимальному значению той категории, которое принято за 100 баллов (например, $\tilde{u}_{\max} = 100u_{\max} / \max(u_{\max})$). Наиболее эффективным считалось вещество с наибольшей суммой баллов [3].

По результатам расчетов видно, что из рассмотренных веществ, наилучшие показатели имеет безглинистый раствор, у которого максимальные значения коэффициента превышения давления, импульса высокоскоростного участка струи, давления торможения (рейтинг 550).

Хорошие показатели у глинистого раствора, у которого высокие показатели по всем критериям, кроме максимальной скорости (рейтинг 546). У соляного раствора (рейтинг 533) и воды (рейтинг 518) максимальный коэффициент преобразования энергии. Худшие показатели у аммиака, хотя в этом случае получается струя с максимальной скоростью при минимальном давлении внутри установки (рейтинг 491). Следовательно, наиболее эффективной является жидкость с наибольшей плотностью.

Список литературы

1. Атанов, Г.А. Гидроимпульсные установки для разрушения горных пород / Г.А. Атанов. – К.: Вища школа, 1987. – 155 с.
2. Семко, А.Н. Импульсные струи жидкости высокого давления / А.Н. Семко. – Донецк: Вебер (Донецкое отделение), 2007. – 149 с.
3. Решетняк, В.В. Оптимизация параметров гидропушки: дис. ... канд. техн. наук: 01.02.05 / В.В. Решетняк. – Донецк: ДонНУ, 2010. – 167 с.
4. Веремеев, С.А. Влияние вязкости жидкости на параметры гидропушки / С.А. Веремеев, А.Н. Семко // Вісник Донецького університету. Серія А. Природничі науки. – 2005. – № 2. – С. 90–96.
5. Семко, А.Н. Об учете сжимаемости жидкости при расчете течения в гидропушке / А.Н. Семко, Ю.В. Локтюшина. – Донецк: ДонНУ, 2011. – С. 95–101.
6. Атанов, Г.А. Исследование внутренней баллистики гидропушки / Г.А. Атанов, А.Н. Семко, Ю.Д. Украинский // Изв. АН СССР. Механика жидкости и газа. – 1983. – № 4. – С. 168–170.

In this paper evaluated the influence of liquid density on the parameters hydrogun. The study was conducted in the model of ideal incompressible fluid quasi approximation. Made a comprehensive assessment of the effectiveness hydrogun.

Локтюшина Юлия Владимировна, аспирантка Донецкого национального университета, Донецк, Украина, loktyushina.julia@yandex.ru.

Семко Александр Николаевич, доктор технических наук, профессор Донецкого национального университета, Донецк, Украина.

Научный руководитель – *Семко Александр Николаевич*, доктор технических наук, профессор, Донецкий национальный университет, Донецк, Украина, semkoan@dongu.donetsk.ua.

УДК 536.413+537.31/.32+54-31+54-165+54.052+546.41+666.654

И.В. Мацкевич

СИНТЕЗ И ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Ca}_3(\text{Co,Fe})_4\text{O}_{9+\delta}$

Цитратным методом синтезирована керамика $\text{Ca}_3(\text{Co,Fe})_4\text{O}_{9+\delta}$, изучены ее кристаллическая структура, тепловое расширение, электропроводность и термо-ЭДС. Показано, что частичное замещение кобальта железом позволяет более чем в 2 раза повысить термоэлектрическую мощность оксидной керамики.

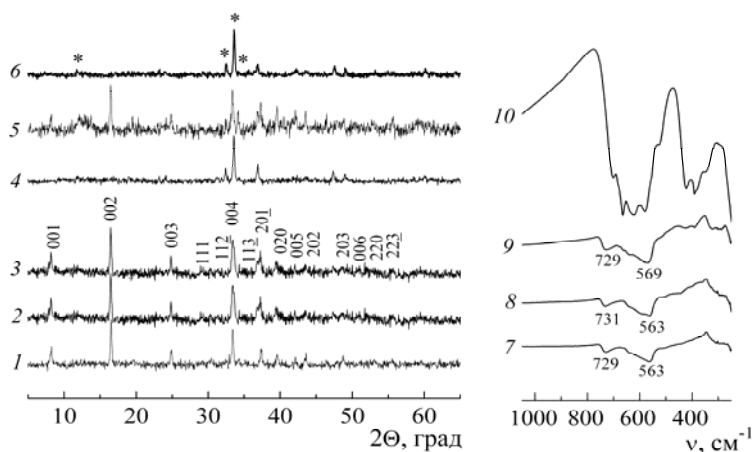
Слоистый кобальтит кальция является перспективным материалом для высокотемпературной термоэлектроконверсии (прямого преобразования тепловой энергии в электрическую), причем термоэлектрические свойства этого оксида могут быть улучшены при частичном замещении катионов кобальта в его структуре катионами других переходных металлов, в том числе железа [1].

В данной работе изучено влияние степени замещения на кристаллическую структуру и физико-химические свойства твердых растворов $\text{Ca}_3(\text{Co,Fe})_4\text{O}_{9+\delta}$, синтезированных цитратным методом.

Для синтеза образцов $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_{9+\delta}$ готовили растворы $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а) ($C_1 = 0,6\text{M}$), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а) ($C_3 = 0,8\text{M}$), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (х.ч.) ($C_2 = 0,67\text{M}$) и $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (ч.) ($C_4 = 0,5\text{M}$), которые смешивали в объемных соотношениях $3:(4-x):x:15$. Полученные растворы упаривали при 343 К до образования вязкого фиолетового геля, который высушивали при 383–393 К на электроплитке до образования карамелеобразной массы. Массу измельчали и дополнительно высушивали в муфельной печи в течение 2 ч при 423 К с последующим перетиранием. Образовавшийся грязно-розовый порошок отжигали в течение 4 ч при 873 К. Полученный черный порошок тщательно перетирали и прессовали в таблетки и бруски, которые далее отжигали в течение 5 ч при 1123 К с последующим спеканием по 8 ч при 1183 К и 1193 К.

Рентгенофазовый анализ (РФА) порошков проводили на

дифрактометре Bruker D8 XRD Advance ($\text{CuK}\alpha$ – излучение). ИК – спектры поглощения порошков записывали в таблетированных смесях с KBr (х.ч.) на Фурье-спектрометре Nexus фирмы ThermoNicolet в интервале частот $300\text{--}1500\text{ см}^{-1}$. Тепловое расширение ($\Delta l/l_0$), электропроводность и термо-ЭДС керамики изучали на воздухе в интервале температур $300\text{--}1100\text{ К}$ по методикам [2, 3]. Кажущуюся плотность керамики (ρ) определяли по массе и геометрическим размерам образцов. Экспериментальные значения σ керамики пересчитывали на нулевую пористость по методике [2, 4]. Величины энергии активации электропроводности (E_A) и коэффициента линейного теплового расширения ($\text{КЛТР}, \alpha$) керамики определяли из линейных участков зависимостей $\ln(\gamma \cdot T) = f(1/T)$ и $\Delta l/l_0 = f(T)$.



* – рефлексы примесной фазы

Рисунок 1 – Рентгеновские дифрактограммы (1-6) ($\text{CuK}\alpha$ – излучение) и ИК-спектры поглощения (7-10) порошков $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_{9+\delta}$ ($x = 0(1,7)$, $x = 0,05(2,8)$, $x = 0,15(3,9)$, $x = 0,25(4,9)$), полученных после отжига при 1183 К , и дифрактограммы порошков $\text{Ca}_3\text{Co}_{3,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_{9+\delta}$ (5) и $\text{Ca}_3\text{Co}_{3,85}\text{Fe}_{0,15}\text{O}_{9+\delta}$ (6), прошедших дополнительную термообработку при 1193 К

После отжига при 1183К образцы $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_{9+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,15$) были, в пределах погрешности РФА, однофазными и имели структуру слоистого кобальтита кальция [5], а на рентгенограмме порошка $\text{Ca}_3\text{Co}_{3,75}\text{Fe}_{0,25}\text{O}_{9+\delta}$ присутствовали рефлексы примесной фазы, идентифицированной нами как $\text{Ca}_2\text{Co}_{0,4}\text{Fe}_{1,6}\text{O}_5$ [6] (рис. 1, кривые 1-4).

Значения параметров кристаллической структуры твердых растворов $\text{Ca}_3(\text{Co,Fe})_4\text{O}_{9+\delta}$ приведены в таблице. Найденные нами параметры элементарной ячейки $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ в пределах заявляемой погрешности совпадают с результатами [5]. Замещение кобальта железом приводит к увеличению размеров элементарной ячейки твердых растворов $\text{Ca}_3(\text{Co,Fe})_4\text{O}_{9+\delta}$, что согласуется с размерами замещаемого и замещающего катионов (согласно [7] для катионов Co^{3+} и Fe^{3+} при к.ч. = 6 в высокоспиновом состоянии ионные радиусы составляют 0,063 и 0,064 нм соответственно).

Таблица – Значения параметров кристаллической структуры ($a, b_1, b_2, c, \beta, V, b_1 / b_2$), коэффициента линейного термического расширения (α), кажущейся энергии активации электропроводности (E_A) и кажущейся плотности (ρ) слоистых кобальтитов $\text{Ca}_3(\text{Co,Fe})_4\text{O}_{9+\delta}$

Состав	$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$	$\text{Ca}_3\text{Co}_{3,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_{9+\delta}$	$\text{Ca}_3\text{Co}_{3,85}\text{Fe}_{0,15}\text{O}_{9+\delta}$
a, нм	0,4830(7)	0,4857(7)	0,4868(5)
b ₁ , нм	0,4562(8)	0,4560(5)	0,4557(5)
b ₂ , нм	0,2812(6)	0,2843(6)	0,2843(6)
c, нм	1,085(1)	1,088(1)	1,089(1)
β , °	98,28(8)	99,97(8)	100,28(4)
V, нм ³	0,2365(10)	0,2373(5)	0,2378(6)
b ₁ / b ₂	1,622	1,604	1,603

Продолжение таблицы

$\alpha \cdot 10^5 \text{ K}^{-1}$	1,28	1,21	1,20
$E_A, \text{ эВ}$	0,065	0,067	0,068
$\rho, \text{ г / см}^3$	3,18	2,81	3,09

Для повышения плотности керамики образцы состава $\text{Ca}_3\text{Co}_{3,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_{9+\delta}$ и $\text{Ca}_3\text{Co}_{3,85}\text{Fe}_{0,15}\text{O}_{9+\delta}$ были дополнительно отожжены при 1193 К, после чего на дифрактограммах порошков были обнаружены рефлексы примесной фазы $\text{Ca}_2\text{Co}_{0,4}\text{Fe}_{1,6}\text{O}_5$ [6] (рис. 1, кривые 5, 6), образующейся, по всей видимости, при перитектическом плавлении образцов. Таким образом, полученные результаты позволяют сделать заключение о том, что, во-первых, растворимость железа в подрешетке кобальта в $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ невелика и не превышает 3,75 мол.%, а, во-вторых, температура спекания керамики $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_{9+\delta}$ не должна превышать 1183 К.

ИК-спектры поглощения твердых растворов $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_{9+\delta}$ содержали две выраженные полосы поглощения с экстремумами при $\nu_1 = 563 - 569 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_2 = 729 - 731 \text{ см}^{-1}$ (рисунок, кривые 7–10), соответствующие, согласно [8, 9], валентным колебаниям связей $\text{Co}-\text{O}(\nu_1)$ и $\text{Ca}-\text{O}(\nu_2)$ в структуре этих оксидов. Полоса ν_2 для твердых растворов $\text{Ca}_3(\text{Co,Fe})_4\text{O}_{9+\delta}$ смещается в сторону больших волновых чисел по мере увеличения содержания железа в образцах; таким образом, введение железа в подрешетку кобальта приводит к увеличению энергии металл-кислородных взаимодействий в структуре образующихся при этом производных слоистого кобальтита кальция.

Зависимости $\Delta l/l_0 = f(T)$ исследованных образцов в интервале температур 300–1100 К были линейными, из чего следует, что в этом интервале температур слоистые кобальтиты $\text{Ca}_3(\text{Co,Fe})_4\text{O}_{9+\delta}$ не претерпевают структурных фазовых переходов. Как видно из данных, представленных в таблице, КЛТР твердых растворов $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_{9+\delta}$ несколько снижается по сравнению с незамещенной фазой $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$.

Как видно из рисунка 2, кобальтиты $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_{9+\delta}$ являются полупроводниками p -типа, характер проводимости которых в интервале температур 800–1000 К изменялся от полупроводникового к металлическому (рисунок 2 а), что обусловлено частичным восстановлением образцов вследствие выделения части кислорода из их объема в окружающую среду. Термо-ЭДС кобальтитов $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_{9+\delta}$ увеличивалась с ростом температуры и при увеличении степени замещения x (рисунок 2 б). Концентрационные зависимости электропроводности и термо-ЭДС твердых растворов $\text{Ca}_3(\text{Co},\text{Fe})_4\text{O}_{9+\delta}$ хорошо согласуются друг с другом ($\partial S / \partial x_{\text{Fe}} < 0$, $\partial \sigma / \partial x_{\text{Fe}} > 0$).

Значения фактора мощности исследованной керамики возрастали при увеличении температуры и для твердых растворов $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_{9+\delta}$ при $T > 700$ К были в 1,5–3 раза выше, чем для незамещенной фазы $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ (рисунок 2 в), при этом наибольшие значения P демонстрировал твердый раствор $\text{Ca}_3\text{Co}_{3,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_{9+\delta}$ – 0,19 мВт / ($\text{м} \cdot \text{К}^2$) при $T = 1100$ К.

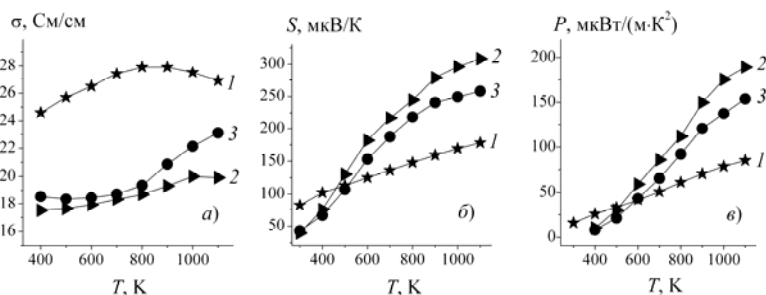


Рисунок 2 – Температурные зависимости электропроводности (σ) (а), термо-ЭДС (S) (б) и фактора мощности (P) (в) кобальтитов $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_{9+\delta}$: $x = 0$ (1); $x = 0,05$ (2); $x = 0,15$ (3)

Таким образом, в работе цитратным методом получена керамика состава $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_{9+\delta}$ ($0, 0 \leq x \leq 0,25$), изучена ее кристаллическая структура, на воздухе в интервале температур 300–1100 К

исследованы ее тепловое расширение, электропроводность и термо-ЭДС. Установлено, что твердые растворы $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_{9+\delta}$ образуются при замещении до 3,75 мол. % катионов кобальта катионами железа. Синтезированные материалы являются полупроводниками *p*-типа, электропроводности и КЛТР которых уменьшаются, а коэффициент термо-ЭДС увеличивается с ростом *x*. Фактор мощности достигает максимального значения для твердого раствора $\text{Ca}_3\text{Co}_{3,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_{9+\delta}$ – 190 мкВт / м · К² при температуре 1100 К .

Список литературы

1. Wang, Y. Strongly correlated properties and enhanced thermoelectric response in $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{M}_x\text{O}_{9+\delta}$ (M = Fe, Mn, and Cu) / Y. Wang [et al.] // Chem. Mater. – 2010. – V. 22. – P. 1155-1163.
2. Клындюк, А.И. Свойства фаз $\text{RBaCuFeO}_{5+\delta}$ (R – Y, La, Pr, Nd, Sm-Lu) / А.И. Клындюк, Е.А. Чижова // Неорган. матер. – 2006. – Т. 42. – № 5. – С. 611-622.
3. Клындюк, А.И. Термоэлектрические свойства некоторых перовскитных оксидов / А.И. Клындюк [и др.] // Термоэлектричество. – 2009. – № 3. – С. 76–84.
4. Tripathi, A.K. Electrical transport in rare-earth orthochromites / A.K. Tripathi, H.B. Lal // Mater. Res. Bull. – 1980. – V. 15. – № 2. – P. 233-242.
5. Masset, A.C. Misfit-layered cobaltite with an anisotropic giant magnetoresistance: $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ / A.C. Masset et al. // Phys. Rev. B. – 2000–I. – V. 62. – No. 1. – P. 166–175.
6. Powder Diffraction File. Swarthmore: Joint Committee on Powder Diffraction Standard: Card № 00–051–1883.
7. Shannon, R.D. Revised Values of Effective Ionic Radii / R.D. Shannon, C.T. Prewitt // Acta Crystallogr. – 1969. – V. 25B. – Pt. 5. – P. 946–960.
8. Xu, J. Thermoelectric performance of textured $\text{Ca}_{3-x}\text{Yb}_x\text{Co}_4\text{O}_{9-\delta}$ ceramics / J. Xu [et al.] // J. of Alloys and Comp. – 2010. – V. 500. – P. 227–230.
9. Zhang, Y. Rapid reactive synthesis and sintering of textured $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ceramics by spark plasma sintering / Y. Zhang, J. Zhang // J. of Mater. Proc. Technol. – 2008. – V. 208. – P. 70–74.

The $\text{Ca}_3(\text{Co,Fe})_4\text{O}_{9+\delta}$ ceramics using citrate method had been synthesized, their crystal structure, thermal expansion, electrical conductivity and thermo-EMF had been measured. It had been shown, that partial substitution of cobalt by iron let us increase up to 2 times the power factor of the oxide ceramics.

Мацукевич Ирина Васильевна, аспирант Белорусского государственного технологического университета, Минск, Беларусь, matsukevich515@rambler.ru.

Научный руководитель – *Клындюк Андрей Иванович*, кандидат химических наук, доцент, кафедра физической и коллоидной химии, Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь, kai_17@rambler.ru.

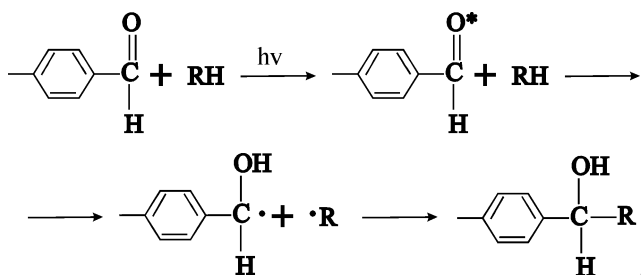
ФОТООРИЕНТАЦИЯ ЖК МОНОМЕРА ПОВЕРХНОСТЬЮ ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНОГО БЕНЗАЛЬДЕГИДНОГО ПОЛИМЕРА

Показана возможность фотоориентации ЖК мономера поверхностью тонкого слоя фоточувствительного бензальдегидного полимера. Определено направление ориентации ЖК мономера, совпадающее с направлением поляризации активирующего излучения. Установлена зависимость возникающего в слое ЖК мономера, двулучепреломления от времени экспонирования ориентирующего слоя. Предложена качественная модель, объясняющая механизм фотоориентации.

При облучении линейно-поляризованным светом некоторых фоточувствительных слоев их поверхность приобретает анизотропию свойств и становится ориентирующей для ЖК. Такое явление называется фотоориентацией [1]. Основное преимущество фотоориентации заключается в возможности создания структур со сложной топологией, содержащей области с различным направлением директора ЖК. Кроме того фотоориентация – это бесконтактный метод получения многодоменных ориентирующих поверхностей, который в отличие от метода механического натирания позволяет избежать механического повреждения полимерного слоя, электризации и образования пыли. ЖК мономеры представляют собой специфический вид ЖК материалов, допускающий отверждение под действием УФ света. ЖК материалы этого вида позволяют создавать поляризационные оптические элементы с уникальными свойствами [2].

Целью данной работы является исследование закономерностей фотоориентации ЖК мономера поверхностью тонкого слоя нового фоточувствительного полимера, содержащего в боковой цепи реакционноспособные бензальдегидные группы.

В экспериментах для создания ориентирующей поверхности использовался фоточувствительный бензальдегидный полимер, описанный в работе [3]. При поглощении кванта света бензальдегидной группой происходят следующие превращения [4]:



При первичной реакции фотовосстановления образуется пара радикалов, которые затем рекомбинируют. Если RH является полимерной молекулой, то конечный результат фотопревращения – образование сшивок между макромолекулами. При линейно-поляризованном возбуждении, облучаемый слой приобретает оптическую анизотропию в виде положительного фотонаведенного двулучепреломления [3]. Устойчивость фотонаведенной анизотропии обеспечивается за счет включения фотопродуктов в состав сшивок. Величина наводимой анизотропии зависит от концентрации фоточувствительных бензальдегидных фрагментов и величины экспозиции. При облучении полимера неполяризованным УФ светом анизотропия не наблюдается.

Для приготовления ориентирующих слоев использовался раствор полимера, который содержал 12 мол. % фоточувствительных бензальдегидных фрагментов. Тонкие слои полимера получали при помощи метода центрифугирования на стеклянных пластинках и сушили при температуре $(100 \pm 1)^\circ\text{C}$ в течение 5 минут. Толщина слоев измерялась с помощью интерференционного микроскопа МИИ-4 и составляла $\sim 0,3$ мкм.

Облучение образцов осуществлялось поляризованным и неполяризованным светом ртутной лампы ДРШ-250. Поляризация обеспечивалась стопой кварцевых пластинок, на которые свет падал под углом Брюстера. Степень поляризации составляла $\sim 85\%$. Освещенность слоя определялась с помощью измерителя средней мощности и энергии

лазерного излучения ИМО-2Н и составляла $\sim 0,3 \text{ Вт/см}^2$. Время облучения УФ светом варьировалось от 15 секунд до 8 минут.

Для изучения закономерностей механизма фотоориентации использовался нематический фотополимеризующийся ЖК мономер с коммерческим названием *RM – 491(Merck)*. На облученную поверхность бензальдегидсодержащего полимера тонкий слой ЖК мономера наносился методом центрифугирования. Ориентация мономера происходила в процессе нанесения на облученный полимер. Для фиксирования создавшейся ориентации слой ЖК мономер облучался неполяризованным УФ светом (рис. 1).

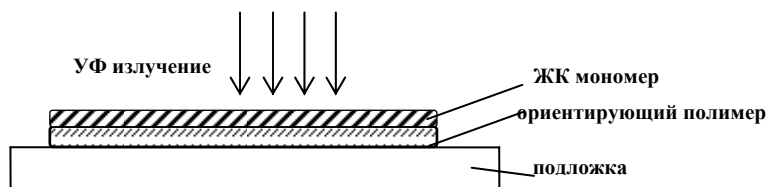


Рисунок 1 – Фотополимеризация ЖК мономера

Оптическую анизотропию отвержденного ЖК мономера определяли измерением двулучепреломления образцов. Излучение полупроводникового лазера (1) ($\lambda = 650 \text{ нм}$) проходило через линейный поляризатор (2) и попадало на образец (3) (рис. 2).

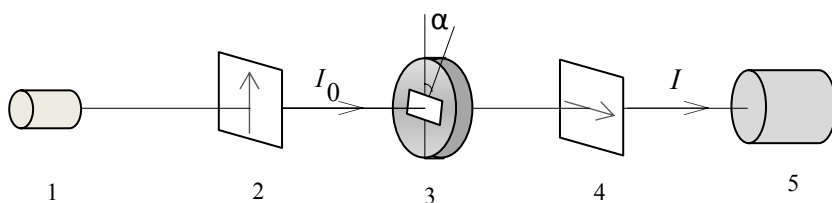


Рисунок 2 – Принципиальная схема измерения двулучепреломления.

1 – полупроводниковый лазер, 2, 4 – линейные поляризаторы,
3 – образец, 5 – ФЭУ

За образцом располагался анализатор (4), скрещенный с поляризатором (2), после прохождения которого излучение попадало на входное окно ФЭУ (5). Образец крепился на держателе, позволяющем

поворачивать его на произвольный угол α в плоскости перпендикулярной лазерному лучу. Измерялась зависимость интенсивности прошедшего через систему лазерного излучения от угла α , которая имела вид, представленный на рис. 3:

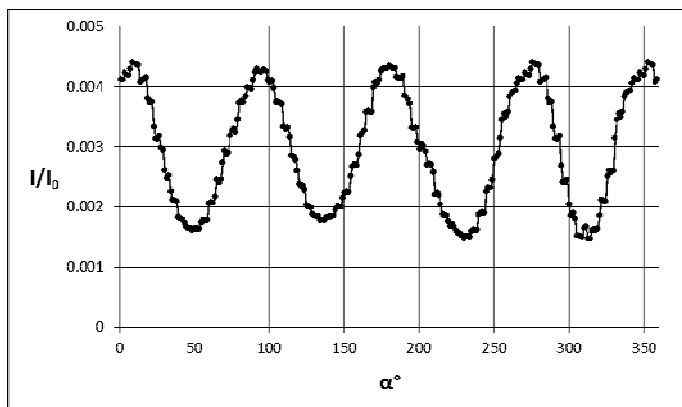


Рисунок 3 – Зависимость $\frac{I}{I_0}$ от угла α для образца с ориентирующим слоем, облученным в течение 60 секунд

Из рис. 4 следует, что максимум пропускания наблюдается для четырех значений углов 0° , 90° , 180° и 270° а минимум – для углов 45° , 135° , 225° и 315° . Такая зависимость характерна для двулучепреломляющего слоя. Смещение графика вверх по оси ординат может быть объяснено следующим образом. При неполной фотоориентации ЖК мономера его молекулы образуют домены, имеющие произвольную ориентацию друг относительно друга. Образование таких доменов приводит к частичному рассеянию света лазера и появлению фона. Так как рассеянный на доменах свет не поляризован, то часть излучения проходит через анализатор. В этом случае при вычислении δn необходимо из значения интенсивности лазерного луча вычитать интенсивность фоновое излучения. При облучении полимера неполяризованным светом ориентации ЖК мономера не происходило и оптической анизотропии образцов не наблюдалось.

Абсолютная величина двулучепреломления вычислялась по формуле:

$$|\delta n| = \frac{\lambda}{2\pi h} \arcsin \sqrt{\frac{I}{I_0}},$$

где λ – длина волны лазера, h – толщина слоя отвержденного ЖК мономера, I – максимальная интенсивность лазерного луча, прошедшего через систему, I_0 – интенсивность лазерного луча перед образцом. Так как двулучепреломление фоточувствительного полимера гораздо меньше двулучепреломления всего образца, то для расчета двулучепреломления ЖК мономера можно пренебречь разностью хода, возникающей при прохождении слоя ориентирующего полимера.

Максимальная величина $\delta n = 0.022$ (рис. 4), полученная в наших экспериментах значительно меньше двулучепреломления для ЖК мономеров этого типа при полной ориентации (~ 0.1).

Направление ориентации ЖК мономера определялось зондированием образца в параллельных поляризаторах. Максимальное пропускание соответствовало ориентации оптической оси образца, параллельной осям поляризаторов. Определенное таким образом направление ориентации ЖК мономера совпало с направлением поляризации активирующего излучения.

В работе [3] были рассмотрены процессы, приводящие к возникновению устойчивого положительного двулучепреломления в слоях фоточувствительных бензальдегидных полимеров, а также определено направление фотонаведенной анизотропии. Было высказано предположение, что в результате поглощения света образуются как фотопродукты фотопревращений уединенных бензальдегидных групп (мономеров), так и их димеров. В этой работе было показано, что при концентрации фоточувствительных фрагментов равной 10 мол. %, концентрация димеров значительно превышает концентрацию мономеров. Фотопродукты димеров обладают наибольшей анизотропией поляризуемости [4] и ориентируются преимущественно в направлении электрического вектора возбуждающей волны. В наших экспериментах использовались слои с достаточно большой концентрацией бензальдегидных фрагментов равной 12 мол. %. В таких

слоях под действием поляризованного излучения образуются, в основном, фотопродукты димеров, входящие в состав сшивок и обеспечивающие положительное устойчивое двулучепреломление. Можно предположить, что именно эти фотопродукты ориентируют ЖК мономеры вдоль направления поляризации активирующего излучения, благодаря, например, дисперсионному взаимодействию.

Зависимость δn слоя отвержденного ЖК мономера от времени облучения фоточувствительных ориентирующих слоев представлена на рис. 4.

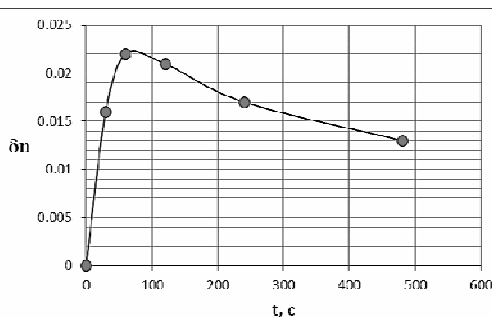


Рисунок 4 – Зависимость двулучепреломления от времени облучения

С увеличением времени экспонирования двулучепреломление образцов довольно резко возрастает, достигая максимального значения при экспонировании в течение 60 секунд. При дальнейшем увеличении времени экспонирования двулучепреломление образцов уменьшается. Такой вид зависимости может быть объяснен следующим образом. При облучении фоточувствительного слоя растет число анизотропных фотопродуктов димеров, ориентированных вдоль электрического вектора возбуждающей световой волны [5]. Вместе с этим увеличивается анизотропия ориентирующего слоя и двулучепреломление слоя ЖК мономера. Однако при дальнейшем облучении бензальдегидных слоев увеличивается количество анизотропных фотопродуктов, ориентированных в других направлениях, оптическая анизотропия ориентирующего слоя уменьшается, и ухудшаются его ориентирующие свойства. Поэтому зависимость двулучепреломления отвержденного ЖК мономера от времени облучения фоточувствительного слоя имеет максимум и затем δn уменьшается при дальнейшем экспонировании.

Показана возможность фотоориентации ЖК мономера поверхностью тонкого слоя fotocувствительного бензальдегидсодержащего полимера. Направление ориентации ЖК мономера совпадает с направлением поляризации активирующего УФ излучения. По знаку двулучепреломления всегда положительно, а абсолютное значение двулучепреломления зависит от времени экспонирования слоя fotocувствительного бензальдегидсодержащего полимера и имеет максимальное значение 0,022.

Список литературы

1. Yaroshchuk, O. Photoalignment of liquid crystals: basics and current trends / O. Yaroshchuk, Y. Reznikov // J. Mater. Chem. – 2012. – Vol. 22. – P. 286-300.
2. Masuda, S. Optical Properties of an UV-Cured Liquid-Crystal Microlens Array / S. Masuda, T. Nose, S. Sato // Appl. Opt. – 1998. – Vol. 37, Issue 11. – P. 2067-2073.
3. Трофимова, А.В. Кинетика фотонаведенного двулучепреломления в слоях бензальдегидсодержащих полимеров / А.В. Трофимова, В.В. Могильный // Вестник БГУ. Сер. I Физика, Математика. – 2008. – № 1. – С. 18-22.
4. Mahilny, U.V. A new mechanism of stable optical birefringence recording under polarized UV radiation in photocrosslinking polymeric materials / U.V. Mahilny, A.V. Trofimova // J.Opt. – 2011. – Vol. 13. – P. 105601 (7 pp).
5. Трофимова, А.В. Природа устойчивого фотонаведенного двулучепреломления в бензальдегидсодержащих полимерах / А.В. Трофимова, А.И. Станкевич, В. В. Могильный // Вестник БГУ. Сер. I. Физика. Математика. – 2011. – № 1. – С. 6-13.

The possibility of photoalignment of liquid crystal monomer on the surface of the photosensitive polymer containing benzaldehyde groups in the side chain is demonstrated. The direction of the liquid crystal monomer orientation is determined and showed to coincide with the direction of the activating radiation polarization. The dependence of birefringence the cured liquid crystal layers on the exposure time of the alignment layer is ascertained. Qualitative model explaining the mechanism of the photoalignment is proposed.

Митьковец Анна Анатольевна, студентка физического факультета Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь, anna.chelsea@mail.ru.

Могильный Владимир Васильевич, доктор физико-математических наук, профессор, кафедра физической оптики, физический факультет, Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь, mogilny@bsu.by.

УДК 621.382.232; 539.21

Нгуен Тхи Тхань Бинь, Во Куанг Нья

РАДИАЦИОННЫЕ ДЕФЕКТЫ, ВВЕДЕННЫЕ В КРЕМНИЕВЫЕ ДИОДЫ С p^+ - n -ПЕРЕХОДОМ ОБЛУЧЕНИЕМ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИМИ ИОНАМИ КРИПТОНА

Методом DLTS (deep level transient spectroscopy) исследованы кремниевые диоды с $p^+ - n$ - переходом, облученные ионами криптона с энергией 250 МэВ и флюенсом 10^8 см^{-2} . Установлено, что помимо А-центров и дивакансий при облучении формируются многовакансионные комплексы, глубина залегания энергетического уровня которых составляет $E_t = 0.5 \text{ эВ}$, а сечение захвата $\sigma \approx 4 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2$.

Изучение радиационных дефектов (РД), возникающих в кремнии и структурах на его основе при облучении тяжелыми ионами с высокой энергией, является актуальным как для развития фундаментальных исследований физики полупроводников, так и для создания новых технологий радиационно-термической оптимизации параметров полупроводниковых приборов, например, силовых быстродействующих диодов и транзисторов. Облучение высокоэнергетическими тяжелыми ионами позволяет добиться такого же быстродействия диодов, как и облучение электронами, но при меньшем увеличении сопротивления базы, а значит, и прямого падения напряжения. Для отработки технологических режимов необходима информация о составе радиационных дефектов и их распределении по глубине. Поэтому целью работы было определение особенностей дефектно-примесного состава, диодов, облученных высокоэнергетическими ионами криптона.

Методика эксперимента. Исследовались диоды, различающиеся по глубинам залегания $p^+ - n$ - перехода (далее обозначены П1 и А4). Диоды изготавливались на однородно легированном фосфором кремнии, выращенном методом безтигельной зонной плавки, с удельным сопротивлением $90 \text{ Ом} \cdot \text{см}$. Область p^+ - типа создавалась

ионной имплантацией бора с энергия 60кэВ и дозой $5.6 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ с последующим отжигом дефектов и разгонкой примеси в окислительной атмосфере. Глубина залегания $p^+ - n$ – перехода изменялась путем варьирования температуры и времени термообработки и составляла для диода П1 – 3,5 мкм, А4 – 12 мкм, площадь $p^+ - n$ – перехода – $4,41 \text{ мм}^2$, и $9,43 \text{ мм}^2$, соответственно. Толщина алюминиевых контактов к p^+ – области диодов П1 и А4 составляла 1,5 мкм и 4,5 мкм.

Диоды облучались ионами криптона с энергией $E = 250 \text{ мэВ}$ и флюенсом 10^8 см^{-2} . Расстояние между рассчитанным максимумом распределения первичных вакансий и $p^+ - n$ – переходом составляло 26,4 мкм и 14,5 мкм.

Спектры DLTS регистрировались на частоте 1 МГц с помощью спектрометра СЕ-6 (НПООО «ОМНИТЕЛ», г. Минск РБ). Напряжение заполнения ловушек составляло $U_p = 0 \text{ В}$, напряжение эмиссии U_e варьировалось от -2 В до -16 В . Вольт-фарадные характеристики регистрировались при напряжениях обратного смещения $0 - 19 \text{ В}$, с шагом $0,1 \text{ В}$. На основании вольт-фарадных характеристик по стандартной методики [1] рассчитывались профили распределения разности концентраций доноров и акцепторов по глубине диода.

Результаты и их обсуждение. На рисунке 1 показаны DLTS спектры диодов П1 (кривая 1), и А4 (2). На обоих спектрах присутствуют 4 пика, причем если амплитуды пиков Е1 и Е2 примерно одинаковы для двух спектров, то амплитуды пиков Е3 и Е4 отличаются существенно.

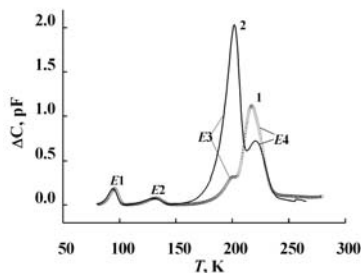


Рисунок 1 – DLTS спектры диодов П1 (1) и А4 (2).

Напряжение эмиссии $U_e = 16 \text{ В}$ для диода П1, и $U_e = 2 \text{ В}$ для А4.

Длительность импульса заполнения $t_p = 5 \text{ мс}$, импульс эмиссии $t_e = 10 \text{ мс}$

Определенные методом DLTS параметры радиационных дефектов представлены в таблице. Сопоставление с известными результатами исследования РД в кремнии позволяет считать, что пики E1 и E2 обусловлены А-центром и дивакансией в зарядовом состоянии ($=/-$), пик E3 является суперпозицией пиков от Е-центров и дивакансий в зарядовом состоянии ($-/0$) [2], а пик E4 обусловлен многовакансионными центрами [3].

Таблица – Параметры радиационных дефектов

Пик	Дефект	Зарядовое состояние	Энергетический уровень, эВ	Сечение захвата, см^{-2}	Концентрация, см^{-3}
E1	0 – V	($-/0$)	$E_C - 0.2$	5×10^{-13}	4×10^{11}
E2	V – V	($=/-$)	$E_C - 0.24$	7×10^{-15}	5×10^{11}
E3	V – V ; P – V	($-/0$)	$E_C - 0.40$	5×10^{-14}	4×10^9
E4	многовакансионный комплекс		$E_C - 0.5$	4×10^{-13}	10^9

Различие в спектрах 1 и 2 (рис. 1) связано с тем, что распределение радиационных дефектов по глубине неравномерно. При изменении U_e изменяется глубина на которую распространяется область пространственного заряда и изменяется вклад различных РД в суммарный спектр DLTS. Для иллюстрации сказанного на рисунке 2 представлены профили распределения логарифма разности концентрации доноров и акцепторов $N = N_D - N_A$ при температурах, 250 К (1, 4), 160 К (2, 3) для диодов А4 (рис. 2а) и П1 (рис. 2б) Стрелками отмечены глубины распространения области пространственного заряда, соответствующие $U_e = 2\text{ В}$ и $U_e = 16\text{ В}$ при соответствующих температурах.

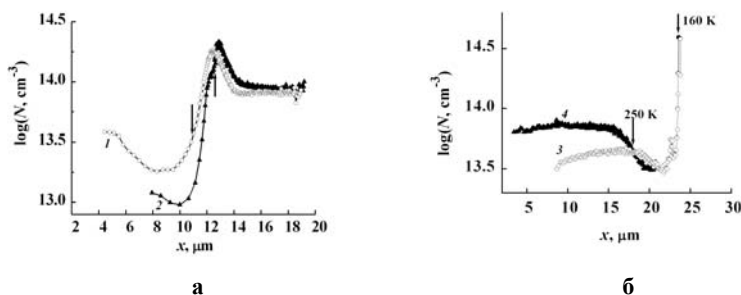


Рисунок 2 – Профиль распределения логарифма разности концентрации доноров и акцепторов

Сопоставление спектров DLTS диода А4, зарегистрированных при различных U_c (см. рис. 3), подтверждает гипотезу о существенном влиянии на вид спектров неравномерного распределения РД по глубине диодов.

В результате проведенных исследований установлено, что на вид спектров DLTS, облученных ионами криптона кремниевых диодов с p^+-n -переходом, оказывает существенное влияние неравномерность распределения по глубине радиационных дефектов, а варьирование напряжения эмиссии в ходе эксперимента позволяет разделить вклады в спектр от различных РД. Показано, что наряду с А-центрами и дивакансиями при облучении формируются многовакансионные комплексы.

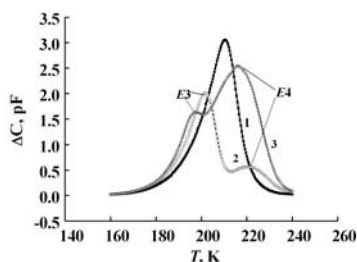


Рисунок 3 – DLTS спектры центров ЕЗ и Е4 в диоде А4. Спектр 1 – $U_c = 4В$, 2 – $U_c = 2В$, 3 – $U_c = 1В$

Список литературы

1. Берман, Л.С. Емкостные методы исследования полупроводников / Л.С. Берман. – Л.: Наука, 1972. – 104 с.
2. Вавилов, В.С. Действие излучений на полупроводники / В.С. Вавилов, Н.П. Кекелидзе, Л.С. Смирнов. – М.: Наука, 1988. – 192 с.

3. Hazdra, P. Lifetime control in silicon power *p-i-n* diode by ion irradiation: Suppression of undesired leakage / P. Hazdra, V. Komarnitsky // Microelectron. J. – 2006. – V. 37, № 3. – P. 197-203.

Silicon $p^+ - n$ diodes irradiated with 250 MeV ions Kr at fluence 10^8 cm^{-2} , were studied by deep level transient spectroscopy (DLTS). It was established that besides A-centers and di-vacancies, poly-vacancy complexes were formed by illumination, whose trap energy and cross-section for capture are $E_t = 0.5 \text{ eV}$, $\sigma \approx 4 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^{-2}$, respectively.

Нгуен Тхи Тхань Бинь, студентка физического факультета Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь, halley_125@yahoo.com.

Во Куанг Нья, аспирант физического факультета Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь, voquangnha@yahoo.com.vn.

Научный руководитель – *Горбачук Николай Иванович*, кандидат физико-математических наук, доцент, кафедра физики полупроводников и наноэлектроники, физический факультет, Белорусский государственный университет, gorbachuk@bsu.by.

УДК 538.245:537.226.1

А.М. Панасевич, М.В. Ярмолич, К.Н. Шинкевич

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНОЙ НЕУСТОЙЧИВОСТИ ПОЛИМОРФНЫХ МОДИФИКАЦИЙ BiFeO_3

Полиморфные превращения в BiFeO_3 были изучены с использованием метода Ритвельда. Метод валентных связей использовали для сравнения измеренных и расчетных параметров решетки образцов. На основании результатов вычислений толеранц-фактора и глобальных индексов неустойчивости определены возможные полиморфные структуры феррита висмута.

Современное развитие микро- и оптоэлектроники требует создания новых материалов с широким диапазоном физических свойств. В последние годы начала реализоваться идея создания нового класса веществ – сегнетомагнетиков (мультиферроиков), сочетающих особые диэлектрические (сегнето-, сегнети- и антисегнетоэлектрические) свойства с особыми магнитными (ферро-, ферри- и

антиферромагнитными). В таких веществах в некотором температурном интервале сосуществуют электрическая и магнитная дипольные структуры, что позволяет создавать на их основе многофункциональные элементы электронных схем.

Среди сегнетомагнитных материалов семейства перовскитов, в которых наблюдают повышенное взаимодействие магнитной и электрической подсистем, одним из самых привлекательных с точки зрения практического применения является мультиферроик феррит висмута. Данное соединение благодаря относительно простой химической и кристаллической структуре интересно как модельный объект для исследования из первых принципов. Целью работы является изучение полиморфных превращений в феррите висмута.

В силу особенностей синтеза BiFeO_3 может иметь различную пространственную структуру: кубическую, ромбоэдрическую, тетрагональную, орторомбическую, гексагональную [1, 2]. При получении тонкопленочных образцов обнаруживают структурное разнообразие, в зависимости от типа подложки, её ориентации, процесса осаждения пленки. Тонкие пленки часто кристаллизуются в структуре, которая не совпадает со структурой исходного объемного образца [2]. Явление кристаллизации одного и того же соединения в нескольких структурных формах, в зависимости от условий синтеза, носит название полиморфизма. Полиморфизм – одно из основных свойств кристаллического вещества, выражающееся в приспособлении его структуры к изменяющимся условиям окружающей среды. Различные полиморфные модификации одного и того же соединения имеют одинаковый химический состав, а следовательно, и схожие химические свойства. В то время же время, физические свойства, зависящие от расположения атомов в структуре, могут сильно различаться.

Стабильность кристаллической структуры относительно изменения внешних условий определяется степенью соответствия кристаллохимических параметров компонент вещества. Для структурной устойчивости ионных кристаллов определяющими факторами являются размеры и степень окисления ионов. Обычно в качестве критерия, определяющего стабильность перовскитной структуры, используют фактор толерантности $t = (r_A + r_O) / (\sqrt{2}(r_B + r_O))$, где величины r_A , r_B и r_O – радиусы ионов А, В и О. Чем более близко

его значение к единице, тем более устойчивым является соединение. Отклонение значения t в ту или иную сторону (больше или меньше единицы), указывает на возможность реализации в соединении особых физических свойств, определяемых неустойчивостью структуры: сегнетоэлектричество, фазовые переходы.

Интерес представляет изучение структуры и физических свойств перовскитов-мультиферроиков, синтезированных на основе феррита висмута. В частности, были изучены материалы, полученные при частичном замещении катионов висмута изовалентными редкоземельными элементами в А-подрешетке перовскитной структуры. При этом в качестве величин радиусов катионов (r_A) были приняты эффективные радиусы, рассчитанные по соотношению $r_{\text{eff}} = (1-x)r_{A_1} + xr_{A_2}$ [3,4].

С использованием программы SPuDS [5] теоретически исследованы структурные особенности перовскитов-мультиферроиков, синтезированных на основе феррита висмута, допированного редкоземельными элементами $\text{La}_x\text{Bi}_{1-x}\text{FeO}_3$, $\text{Nd}_x\text{Bi}_{1-x}\text{FeO}_3$, $\text{Gd}_x\text{Bi}_{1-x}\text{FeO}_3$ ($x = 0; 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$). Изучена структурная устойчивость соединений, оценены факторы, определяющие стабильность кристаллических решеток. Рассчитаны индексы неустойчивости (GII – global instability index) исследуемых структур.

На основании полученных результатов рассчитаны рентгенограммы кристаллов с использованием программ GSAS, PowderCell, Endeavour, которые позволяют восстанавливать структуру вещества на основе порошковой дифрактограммы путем нахождения и машинной оптимизации разности между расчетной и эмпирической порошковыми дифрактограммами.

Одним из возможных объяснений противоречивости данных о структуре и физических свойствах материалов, синтезированных на основе феррита висмута, является наличие в реальных образцах как пар ионов ($\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+}$) так и ($\text{Bi}^{3+} - \text{Bi}^{5+}$). Что касается первой пары, то наличие электронного обмена между разновалентными катионами железа является экспериментально установленным фактом. Как показывают результаты исследования, теоретически возможным

является также существование соединения с кристаллохимической формулой $\text{Bi}_{1-x}^{3+}\text{Bi}_x^{5+}\text{Fe}_{2x}^{2+}\text{Fe}_{1-2x}^{3+}\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.5$). При реализации разновалентных состояний висмута в реальном кристалле возможны структурные искажения Яна-Теллера, что приведет к разнообразию структурно зависимых физических свойств.

Список литературы

1. Tütüncü, H.M. Electronic structure and lattice dynamical properties of different tetragonal phases of BiFeO_3 / H. M. Tütüncü, G.P. Srivastava // Phys. Rev. – 2008. – B.78. – P. 235209-1 – 235209-10.
2. Wang, J. Epitaxial BiFeO_3 multiferroic thin film heterostructure / J. Wang, H. Zheng, J. Nagarajan // Science. – 2003. – 299 с.
3. Ahmed, M.A. Spectroscopic and structural analysis of Ca substituted La orthoferrite / M.A. Ahmed, R. Seoudi, S.El-dek // J. of Molecular Structure. – 2005. – 754. – P. 41 – 44.
4. Shannon, R.D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides / R.D. Shannon // Acta Crystallographica. – 1976. – A. 32. – P. 751 – 767.
5. Lufaso, M.W. The Prediction of the Crystal Structures of Perovskites Using the Software Program SPuDS / M.W. Lufaso, P.M. Woodward // Acta Cryst. – 2001. – Vol. B57. – P. 725–738.

The polymorphic transformations in BiFeO_3 were studied using the Rietveld refinement method. The bond valence method was used to compare the measured and calculated lattice parameters for samples. On the basis of results of calculations of the tolerants-factor and global instability index are defined possible polymorphic structure of bismuth ferrite.

Панасевич Алёна Михайловна, студентка 5 курса Брестского государственного университета имени А.С. Пушкина, Брест, Беларусь.

Ярмолич Марта Викторовна, студентка 5 курса Брестского государственного университета имени А.С. Пушкина, Брест, Беларусь.

Шинкевич Кристина Николаевна, студентка 3 курса Брестского государственного университета имени А.С. Пушкина, Брест, Беларусь.

Научный руководитель – *Макоед Игорь Иванович*, кандидат физико-математических наук, доцент, Брестский государственный университет имени А.С. Пушкина, Брест, Беларусь, makoed@brsu.brest.by.

УДК 535.434; 535.371

Н.С. Попрукайло

РАДИАЦИОННАЯ СКОРОСТЬ СПОНТАННОГО РАСПАДА КИРАЛЬНОЙ МОЛЕКУЛЫ ВБЛИЗИ КИРАЛЬНОЙ СФЕРИЧЕСКОЙ ЧАСТИЦЫ

В работе изучено изменение скорости распада киральной молекулы вблизи киральной сферической частицы в зависимости от диэлектрических проницаемостей и направления ее дипольных моментов.

В последние годы большое внимание уделяется исследованию киральных частиц и их влиянию на излучение атомов и молекул. Исследованию спонтанного излучения атомов и молекул, расположенных вблизи материальных тел, посвящено большое число работ, в настоящее время хорошо изучены свойства спонтанного излучения атома вблизи нанотел [1], микро- и макрообъектов. В то же время работ по изучению влияния киральных сферических частиц на излучение атомов и молекул, насколько это известно, до сих пор нет.

Рассмотрим киральную сферическую частицу, имеющую радиус a . Материальные уравнения в киральной среде пусть имеют вид

$$\begin{aligned} \mathbf{D} &= \frac{\varepsilon(\mathbf{E} + i\chi\mu\mathbf{H})}{1 - \varepsilon\mu\chi^2}, \\ \mathbf{B} &= \frac{\mu(\mathbf{H} - i\chi\varepsilon\mathbf{E})}{1 - \varepsilon\mu\chi^2}. \end{aligned} \quad (1)$$

Пусть частица помещена в поле точечной киральной молекулы

$$\begin{aligned} \mathbf{E}^{mol} &= -\nabla(\mathbf{d}_0 \cdot \nabla') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} = -\nabla\phi_E^{mol}, \\ \mathbf{H}^{mol} &= -\nabla(\mathbf{m}_0 \cdot \nabla') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} = -\nabla\phi_H^{mol}, \end{aligned} \quad (2)$$

где \mathbf{d}_0 и \mathbf{m}_0 – электрический и магнитный дипольные моменты; ∇' – градиент по координатам положения диполя \mathbf{r}' (выделено штрихом). Потенциалы поля киральной молекулы имеют вид

$$\phi_E^{mol} = (\mathbf{d}_0 \cdot \nabla') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad \phi_H^{mol} = (\mathbf{m}_0 \cdot \nabla') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (3)$$

Для вычисления наведенного дипольного момента в наночастице заметим, что потенциал дипольного источника на больших расстояниях имеет вид $\phi_E^{out} \approx (\delta\mathbf{d} \cdot \mathbf{r})/r^3$ и $\phi_H^{out} \approx (\delta\mathbf{m} \cdot \mathbf{r})/r^3$.

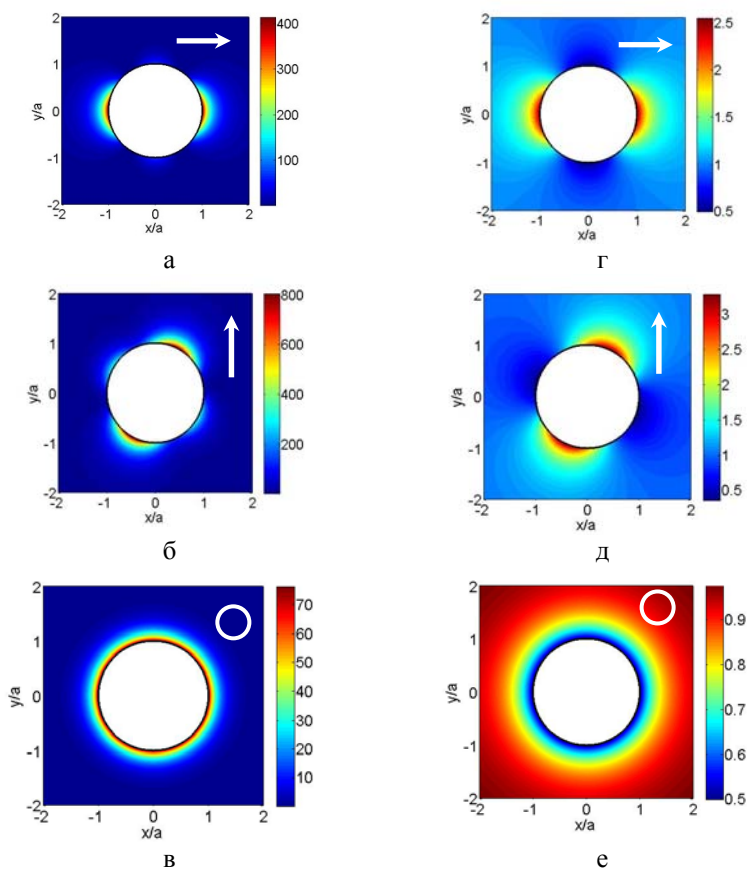


Рисунок – Скорость спонтанного распада киральной молекулы при отрицательных значениях диэлектрической ϵ и магнитной μ проницаемостей (а, б, в) и при положительных значениях диэлектрической ϵ и магнитной μ проницаемостей в плоскости $z = 0$ (г, д, е) при ориентации электрического и магнитного дипольных моментов вдоль осей x (а, г), y (б, д) и z (в, е) при одинаковых направлениях электрического и магнитного дипольных моментов (а, б, в) и противоположных направлениях электрического и магнитного дипольных моментов (г, д, е). Радиус киральной сферической частицы 50 нм

Получим

$$\begin{aligned}\delta \mathbf{d} &= \alpha_{EE} \left(-\frac{\mathbf{d}_0}{r'^3} + 3 \frac{(\mathbf{d}_0 \cdot \mathbf{r}') \mathbf{r}'}{r'^5} \right) + \alpha_{EH} \left(-\frac{\mathbf{m}_0}{r'^3} + 3 \frac{(\mathbf{m}_0 \cdot \mathbf{r}') \mathbf{r}'}{r'^5} \right), \\ \delta \mathbf{m} &= \alpha_{HE} \left(-\frac{\mathbf{d}_0}{r'^3} + 3 \frac{(\mathbf{d}_0 \cdot \mathbf{r}') \mathbf{r}'}{r'^5} \right) + \alpha_{HH} \left(-\frac{\mathbf{m}_0}{r'^3} + 3 \frac{(\mathbf{m}_0 \cdot \mathbf{r}') \mathbf{r}'}{r'^5} \right).\end{aligned}\quad (4)$$

где

$$\begin{aligned}\alpha_{EE} &= a^3 \left(\frac{(\mu - 1)(\varepsilon + 2) + 2\varepsilon\mu\chi^2}{(\varepsilon + 2)(\mu + 2) - 4\varepsilon\mu\chi^2} \right), \\ \alpha_{HH} &= a^3 \left(\frac{(\varepsilon - 1)(\mu + 2) + 2\varepsilon\mu\chi^2}{(\varepsilon + 2)(\mu + 2) - 4\varepsilon\mu\chi^2} \right), \\ \alpha_{EH} &= -\alpha_{HE} = a^3 \left(\frac{3i\varepsilon\mu\chi}{(\varepsilon + 2)(\mu + 2) - 4\varepsilon\mu\chi^2} \right).\end{aligned}\quad (5)$$

Радиационная скорость спонтанного распада находится по формуле

$$\gamma = \frac{4k_0^3}{3\hbar} |\mathbf{d}_0 + \delta \mathbf{d}|^2 + \frac{4k_0^3}{3\hbar} |\mathbf{m}_0 + \delta \mathbf{m}|^2. \quad (6)$$

Нерадиационная скорость находится несколько иначе.

На рисунке 1 показана скорость распада киральной молекулы вблизи киральной сферической частицы, имеющей радиус $a = 50$ нм и расположенной в плоскости $z = 0$. Направления дипольных моментов молекулы указаны на рисунке стрелкой или кружком.

Наибольшие значения скорость спонтанного распада принимает на поверхности частицы, в той точке, где направление электрического и магнитного дипольных моментов перпендикулярно к поверхности частицы (рис. 1, а, г, в, е). Наименьшие значения скорость спонтанного распада принимает, если электрический и магнитный дипольные моменты направлены перпендикулярно нормали к поверхности частицы (рис. 1, а, г, в, е).

При положительных значениях диэлектрической проницаемости ε (рис. 1, г, д, е) и при магнитной проницаемости $\mu < 0$ и $\mu > 0$

наблюдается значительное уменьшение значений скорости спонтанного распада киральной молекулы по сравнению со значениями скорости распада при $\epsilon < 0$ (рис. 1, а, б, в).

При ориентации электрического и магнитного дипольных моментов вдоль оси z (рис. 1, г), при положительных значениях диэлектрической ϵ и магнитной μ проницаемостей, скорость спонтанного распада принимает на поверхности частицы минимальные значения, а наибольшие значения скорость спонтанного распада принимает на некотором расстоянии от частицы, и при увеличении расстояния скорость спонтанного распада увеличивается.

В настоящей работе изучено изменение скорости распада киральной молекулы вблизи киральной сферической частицы в зависимости от диэлектрических проницаемостей и направления ее дипольных моментов.

Список литературы

1. Климов, В.В. Наноплазмоника / В.В. Климов. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2009. – 480 с.
2. Джексон, Дж. Классическая электродинамика / Дж. Джексон. – М.: Мир, 1965. – 702 с.

Change in the rate of decay of chiral molecules near a spherical particle, depending on its dielectric constants and its direction of the dipole moments was studied.

Попрукайло Наталья Сергеевна, аспирантка физико-технического факультета Гродненского государственного университета имени Янки Купалы, Гродно, Беларусь, porukailo_nat_8@mail.ru.

Научный руководитель – *Гузатов Дмитрий Викторович*, кандидат физико-математических наук, доцент, заведующий кафедрой общей физики, Гродненский государственный университет имени Янки Купалы, Гродно, Беларусь, guzatov@mail.ru.

УДК 533.9; 621.793.6

М.П. Патапович, П.Н. Белый

**ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ЗАГРЯЗНЕНИЯ
ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ НА СОДЕРЖАНИЕ
БИОГЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ЛИШАЙНИКАХ
НА ПРИМЕРЕ АНАЛИЗА ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА
HYPOGYMNIA PHYSODES (PARMELIACEAE,
*LICHENIZED ASCOMYCOTA)***

Методом лазерной атомно-эмиссионной спектроскопии, на примере анализа химического состава образцов лишайниковых слоевищ *H. physodes* показано, что в верхних слоях образцов, взятых с еловых древостоев в Минске, содержание Са примерно в 2 раза превышает содержание его в образцах из Березинского биосферного заповедника.

Растения, произрастающие в зонах техногенного и антропогенного загрязнения, и в частности, в больших городах и крупных промышленных центрах и вблизи них, подвергаясь воздействию вредных составляющих окружающей среды, могут служить чувствительными индикаторами, способными сигнализировать о степени загрязнения ареала их произрастания [1-5].

В настоящее время, в связи с возрастающей потребностью общества в наращивании энергетических и промышленных мощностей не теряют своей значимости различные экологические исследования как составляющая часть эколого-геохимического мониторинга. Перспективным в этом отношении выглядит использование тех видов, реакция которых проявляется еще до коренной перестройки всего сообщества, что дает возможность прогнозировать возможные сценарии развития сообщества и, если возможно, в какой-то мере влиять на ход естественных процессов в них. Полезным представляется использование в качестве индикаторных организмов и лишайников, о чем явно свидетельствует обособление лишайноиндикации в отдельное направление экологического мониторинга. Причем использование показателей лишайнобиоты, прежде всего, позволяет получать интегральные оценки, мало зависящие от мгновенных значений среды

[6], что может быть использовано для оценки состояния экосистем, занимающих значительные территории.

Все возрастающее техногенное загрязнение окружающей среды требует разработки быстрых и надежных методов анализов, которые обеспечивали бы контроль элементного состава продуктов и вместе с этим могли бы обеспечить защиту от проникновения элементов-токсикантов в организм человека. Широко применяемым в настоящее время методам контроля – химическому и атомно-абсорбционному анализу – свойственен ряд недостатков, таких как трудоемкость и недостаточно высокая оперативность. Так, к примеру, в аналитическом контроле состава и качества агрохимических объектов и биологической продукции для более чем 90 % методик анализа необходима стадия химической обработки проб с переводом в форму, оптимальную для анализа тем или иным инструментальным методом. Пробоподготовительная стадия, как правило, лимитирует продолжительность анализа и его метрологические характеристики [6]. Поэтому трудоемкие классические методы химической деструкции и минерализации анализируемых проб целесообразно заменять более производительными прямыми инструментальными методами, совмещающими в себе процессы как пробоподготовки, так и анализа минерального состава проб.

Требованиям оперативного химико-аналитического контроля объектов растительного и животного происхождения на содержание различных металлов наилучшим образом удовлетворяет лазерный атомно-эмиссионный многоканальный спектральный анализ, отличающийся многоэлементностью, сравнительной простотой подготовки образцов и довольно низкими пределами обнаружения [7, 8].

Для проведения исследований использовался лазерный многоканальный атомно-эмиссионный спектрометр LSS-1. В качестве источника возбуждения плазмы в спектрометре используется двухимпульсный неодимовый лазер (модель LS2131 DM). Все эксперименты проводились в атмосфере воздуха при нормальном атмосферном давлении.

В качестве объекта исследования был выбран эпифитный листоватый лишайник *Hypogymnia physodes* (L.) Nyl. (доминирующий в

эпифитном лишенопокрове основных лесобразующих пород Беларуси), еловых древостоев, имеющих сходные лесорастительные условия и лесотаксационные показатели, расположенных в 10 – 30 км в северном, западном и северо-западном направлениях от Минска. Для сравнения были отобраны образцы *H. physodes* в типологически выдержанных одновозрастных древостоях Березинского биосферного заповедника. Образцы *H. physodes* для анализа отбирали в летне-осенний период со стволов ели обыкновенной на высоте 50 – 150 мм. Перед проведением анализа растительный материал тщательно очищали от посторонних включений (частицы коры, иглица, остатки мелких беспозвоночных и т.д.), доводили до воздушно-сухого состояния. Для проведения экспериментов предварительно были отобраны участки слоевищ *H. physodes* с преимущественно ровной поверхностью размером 10×10 мм, которые наклеивались с помощью двустороннего скотча на поверхность держателя образцов (пластинка из оргстекла), а затем на 15 минут помещались под гнет для наиболее равномерного распределения по поверхности пластинки и, учитывая особенности анатомического строения слоевища *H. physodes* – для устранения воздушных полостей внутри лишайникового таллома.

На рис. 1 приведены графики зависимости интенсивности спектральных линий Са II (393,441 нм) для десяти последовательных слоев для воздушно-сухих образцов *H. physodes* при энергии импульсов лазерного излучения 55 мДж и интервале между удвоенными импульсами 8 мкс. Из сравнения полученных результатов по кальцию следует отметить следующие моменты. В образцах, собранных на территории Минского промышленного района (МПР) содержание кальция в 3 наружных слоях в 1,8 раза выше, нежели в образцах из Березинского заповедника, что говорит о значительном влиянии на количественное содержание кальция в верхних слоях *H. physodes* внешних воздействий (осадки, осаждение твердых частиц). Таким образом, по всей видимости, запыленность атмосферы Минского промышленного узла значительно выше, чем на ненарушенных участках.

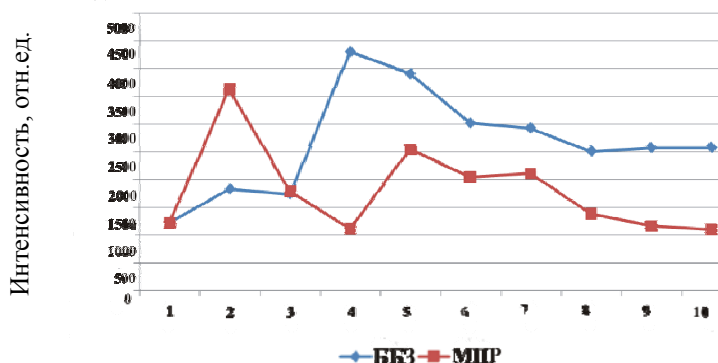


Рисунок 1 – График послылойной зависимости интенсивности линий Ca II (393,441 нм) в образцах *Hypogymnia physodes*, собранных на территории Березинского биосферного заповедника (ББЗ) и на территории Минского промышленного района

Пониженное содержание ионов кальция в слоевищах *H. physodes*, произрастающих в условиях повышенных уровней атмосферного загрязнения, по сравнению с фоновыми может свидетельствовать об утечке ионизированного кальция вследствие разрушения под действием поллютантов клеточных оболочек и изменения их проницаемости. Данный показатель может быть использован в качестве одного из признаков инициальных стадий повреждения эпифитного лишайного покрова в условиях атмохимической нагрузки, когда отчетливая ответная реакция со стороны всего фитоценоза еще не выражена.

Таким образом, в настоящее время специфика функционирования сообществ еловых лесов, широко представленных в Минской области, определяется, с одной стороны, сложившимися природными механизмами, с другой стороны – продолжительным и интенсивным действием антропогенных факторов.

Данный метод позволяет минерализовать пробу первым импульсом, а вторым импульсом непосредственно провести атомно-эмиссионный спектральный анализ потенциального объекта. Достоинством описанного метода является, кроме простоты, скоростной режим выполнения.

Результаты работы имеют практическое значение для проведения лишайноиндикационных исследований. Малые трудозатраты на пробоподготовку объектов к анализу позволят проводить большой

объем анализов проб взятых на больших площадях и проводить слежения за состоянием биоты под влиянием локального и трансграничного переноса поллютантов; выяснять закономерности устойчивого развития экосистем с целью обеспечения научных основ сбережения природных комплексов и устойчивого их использования.

Список литературы

1. Бусько, Е.Г. Техногенное загрязнение лесных экосистем Беларуси / Е.Г. Бусько, Е.А. Сидорович, Ж.А. Рупасова. – Минск: Наука и техника, 1995. – 319 с.
2. Сидорович, Е.А. Влияние промышленных эмиссий на химический состав древостоев хвойных фитоценозов / Е.А. Сидорович, Ж.А. Рупасова, Е.Г. Бусько. // Доклады АН БССР. – 1985. – Т. XXIX. – № 3. – С. 271-274.
3. Сидорович, Е.А. Влияние антропогенных факторов на химизм атмосферных осадков в лесных фитоценозах / Ж.А. Рупасова, Е.Г. Бусько, А.И. Алехно, О.С. Козырь // Доклады АН БССР. – 1985. – Т. XXIX. – № 2. – С.162-165.
4. Замятина, Ю.Л. Оценка фоновое содержания радионуклидов в годичных кольцах деревьев и верховом торфе на территории Сибири / Ю.Л. Замятина, А.М. Межибор, Т.А. Архангельская, Л.П. Рихванов. // Современные проблемы науки и образования. Науки о Земле. – 2009. – № 6. – С. 4.
5. Бязров, Л.Г. Лишайники в экологическом мониторинге. / Л.Г. Бязров. – М.: Научный мир, 2002. – 336 с.
6. Трасс, Х.Х. Успехи и проблемы лишеноиндикации загрязненности воздуха. / Х.Х. Трасс // Лишеноиндикация состояния окружающей среды. – 1978. – С. 16-18.
7. Патапович, М.П. Лазерный искровой спектральный анализ водных растворов кальция при воздействии сдвоенных лазерных импульсов на пористые тела / П.М. Патапович, Ж.И. Булойчик // Вестник БГУ. Серия 1. – 2009. – № 3. – С. 14-17.
8. Сухов, Л.Т. Лазерный спектральный анализ / Л.Т. Сухов. – Новосибирск: Наука, 1990. – 143 с.

With the use of atomic-emission spectrometry, in the process of analysis into the chemical composition of lichen thallus *H. physodes* it was shown that in the upper layers of the samples from spruce stands in the Minsk region the calcium content was about two times higher than that in the samples from the Berezinski biosphere reserve.

Патапович Мария Петровна, аспирантка кафедры лазерной физики и спектроскопии Белорусского государственного университета, Минск, Masha_P@tut.by.

Белый Павел Николаевич, аспирант ГНУ «Центральный ботанический сад Национальной академии наук Беларуси», Минск, Беларусь, pavel.bely@tut.by.

Научные руководители – *Зажогин Анатолий Павлович*, доктор физико-математических наук, профессор, кафедра лазерной физики и спектроскопии Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь, zajogin_an@mail.ru.

Сидорович Евгений Антонович, доктор биологических наук, профессор, зав. лабораторией экологической физиологии растений ЦБС НАН Беларуси, Минск, Беларусь.

УДК 533.9; 621.793.6

М.П. Патапович

РАЗРАБОТКА МЕТОДИК ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО СОДЕРЖАНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ В БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТАХ (ВОЛОСАХ) МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ

Разработана методика создания стандартных образцов для определения концентрации химических элементов в волосах по их длине методом лазерной атомно-эмиссионной спектроскопии при возбуждении спектров сдвоенными лазерными импульсами.

Нарушение баланса макро-микроэлементов в организме человека приводит к развитию различных заболеваний. Существуют самые разнообразные причины дисбаланса микро- и макроэлементов в организме [1-3].

Для того чтобы возникший дисбаланс макро- и микроэлементов не стал причиной серьезных заболеваний, желательно выяснить полную картину микроэлементного баланса организма как можно раньше. Своевременная диагностика элементозов на основании определения реального содержания в биосубстратах организма наиболее важных для человека эссенциальных элементов – основа эффективной профилактики заболеваний, в том числе и связанных с экологической ситуацией. Без такой диагностики эффективность лечебных мероприятий снижается [3, 4].

Практически все доступные для анализа химические элементы (около 70), накапливаются в волосах. Эти элементы поступают в

организм различными путями: с пищей, водой, при приеме лекарств и биологически активных добавок и т.д. Способность волос аккумулировать в себе химические элементы, связана с особенностями их строения и формирования. Фактически в период роста волоса по его длине записывается вся история изменения содержания разных элементов в организме [1-5]. И, что особенно важно, состав накопившихся в них элементов больше не изменяется, составляя своеобразный «элементный портрет» человека за определенный промежуток его жизни. В среднем за 1 мес. волосы вырастают на 1 см.

Анализ волос открывает новые перспективы для решения проблем со здоровьем, потому что выявляет нашу биохимическую индивидуальность. Такой неинвазивный способ получения биоматериала, не связанный с кровью и травматизацией, абсолютно безопасен и сравним с взятием проб ногтей, слюны и мочи.

Требованиям оперативного химико-аналитического контроля объектов растительного и животного происхождения на содержание различных металлов наилучшим образом удовлетворяет лазерный атомно-эмиссионный многоканальный спектральный анализ с применением сдвоенных лазерных импульсов, отличающийся многоэлементностью, сравнительной простотой подготовки образцов и довольно низкими пределами обнаружения [6]. В последнее десятилетие существенное развитие получили разработки экспериментальных методов спектрального анализа, в частности лазерного [6]. Тем не менее, существует значительный разрыв между потребностью в экспресс-методах анализа объектов различного рода и их реализацией в повседневной практике. Одним из факторов, существенно сдерживающих широкое применение лазерного метода, является трудность приготовления, а часто и просто отсутствие твердых образцов сравнения.

Целью настоящей работы являлось изучение особенностей поступления химических элементов с поверхности и объема пористых тел (ниток), что может послужить основой для разработки образцов сравнения при анализе объектов такого рода и в частности волос.

Для проведения исследований использовался лазерный многоканальный атомно-эмиссионный спектрометр LSS-1. В качестве источника возбуждения плазмы в спектрометре используется двухимпульсный неодимовый лазер (модель LS2131 DM). Все эксперименты проводились в атмосфере воздуха при нормальном атмосферном давлении.

Для разработки методик создания стандартных образцов для проведения количественного определения содержания химических элементов в образцах волос в качестве модельных систем были использованы х/б нитки № 50, по диаметру и составу близкие к реальным пробам. Концентрация химических элементов в первом рабочем стандартном растворе взята равной: 0,33 % для Са и Al и 0,36 % для Mg. Затем этот первый эталон был разбавлен в 3, 6, 30 и 60 раз. Образцы ниток длиной 5 см погружались на 10 минут в 600 мкл каждого из серии эталонных растворов. Полученные образцы подвергались сушке на тефлоновой поверхности до полного высыхания.

При проведении экспериментов нитки наклеивались с помощью двухстороннего скотча на поверхность держателя образцов (пластинка из органического стекла). Для уменьшения влияния распушенности образцов ниток на результаты, также применяемых нами при анализе волос, они склеивались 1 % раствором полистирола в толуоле.

Динамика развития процессов абляции и приповерхностного образования плазмы исследовалась методом атомно-эмиссионной многоканальной спектрометрии при воздействии сдвоенных лазерных импульсов на поверхность ниток при энергиях импульсов 20-60 мДж и между импульсных интервалах 0-15 мкс. На основании проведенных исследований был определены наиболее оптимальные параметры: энергии импульсов излучения 58 и 42 мДж (первый и второй импульсы соответственно) и временной интервал между сдвоенными импульсами 8 мкс. На рисунке 1 в качестве примера приведены градуировочные графики для определения концентрации магния.

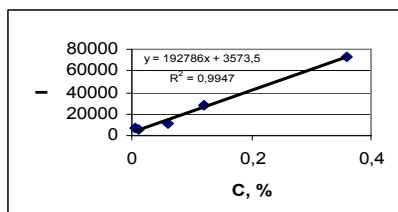


Рисунок – Градуировочный график для определения концентрации магния в нитках

Из графика и уравнения, рассчитанных МНК (см. рисунок), видно, что коэффициент корреляции близок к единице. Близкие результаты получены для кальция и алюминия.

Настоящее исследование с использованием метода лазерного искрового спектрального анализа

показало, что возбуждение сдвоенными лазерными импульсами анализируемой пористой поверхности является перспективным направлением при анализе сухих остатков различных растворов.

Поскольку большая часть биологических объектов также представляет собой пористые тела, использование указанного метода для анализа свежих растительных и биологических объектов может дать дополнительные возможности прикладного использования энергии лазерного излучения. Данный метод также позволяет минерализовать пробу первым импульсом, а вторым импульсом непосредственно провести атомно-эмиссионный спектральный анализ потенциального объекта. Достоинством описанного метода является, кроме простоты, скоростной режим выполнения.

Исследование микроэлементов в волосах дает возможность выявить наличие патологических процессов на предклинической стадии, что позволяет внести соответствующую корректировку в профилактику заболевания. Все это имеет большое значение для превенции многочисленных заболеваний. Особую пользу анализ волос может принести при изучении влияния на организм человека некоторых макро- и микроэлементов и даже отдельных тяжелых металлов.

Список литературы

1. Курец, Н.И. Роль дисбаланса химических элементов в формировании хронической патологии у детей / Н.И. Курец // Медицинские новости. – 2006. – № 2. – С. 7-11.
2. Авцын, А.П. Микроэлементозы человека / А.П. Авцын, А.А. Жаворонков, М.А. Риш., Л.С. Строчкова. – М.: Медицина, 1991. – 496 с.
3. Скальный, А.В. Биоэлементы в медицине / А.В. Скальный, И.А. Рудаков. – М.: Изд-во: «Оникс 21 век», 2004. – 272 с.
4. Скальный, А.В. Микроэлементозы человека (диагностика и лечение) / А.В. Скальный. – М.: Изд-во «КМК», 1999. – 96 с.
5. Гладких, Э.А. Применение атомно-эмиссионной спектроскопии с возбуждением спектров в дуге постоянного тока для оценки средних уровней содержания макро- и микроэлементов в волосах человека / Э.А. Гладких, Е.В. Полякова, О.В. Шуваева, Н.Ф. Бейзель // Микроэлементы в медицине. – 2003. – № 4.
6. Сухов, Л.Т. Лазерный спектральный анализ / Л.Т. Сухов. – Новосибирск: Наука, 1990. – 143 с.

A method for the creation of standard samples has been developed to determine the concentration of chemical elements in human hair along the full length by the atomic-emission laser spectrometry with spectrum excitation by double laser pulses.

Патапович Мария Петровна, аспирантка кафедры лазерной физики и спектроскопии Белорусского государственного университета, Минск, Masha_P@tut.by.

Научный руководитель – *Зажогин Анатолий Павлович*, доктор физико-математических наук, профессор, кафедра лазерной физики и спектроскопии, Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь, zajogin_an@mail.ru.

УДК 534.286-8

В.В. Прокопенко, С.А. Стеценко, А.В. Хорольский, А.М. Хлопов

О МЕХАНИЗМЕ ВЯЗКОГО ТЕЧЕНИЯ МИНЕРАЛЬНОГО МАСЛА АСВ-6

В работе проводится анализ применимости формулы Фогеля-Фульчера-Таммана для описания температурной зависимости вязкости минерального масла АСВ-6.

Масла – нефтяные продукты переработки высококипящих ($300-600^{\circ}\text{C}$) нефтяных фракций, представляющих собой жидкие смеси парафиновых, нафтеновых, ароматических и нафтенароматических углеводородов, а также их гетеропроизводных, содержащих *S*, *N*, *O* и некоторые металлы (*V*, *Ni*, *Fe*, *Cu* и др.). Масла в основном используются в качестве смазочных материалов, а также как гидравлические и смазочно-охлаждающие жидкости, электроизоляционные среды, поверхностно-активные вещества, смягчители, компоненты пластичных смазок, лекарственных препаратов и др. [1].

Для каждого вида масел разработан и строго нормируется стандартами перечень физико-химических свойств, зависящий от условий использования. Масла характеризуются вязкостью, которая измеряется обычно при температурах 50 и 100 °С; индексом вязкости, который характеризует температурную зависимость вязкости. Важный показатель для нефтяных масел есть их фракционный состав.

При понижении температуры они ведут себя как неньютоновские жидкости и в большинстве случаев приобретают свойства коллоидных систем. Сложность химического состава масел исключает возможность привлечения физических теорий для обсуждения результатов

исследования. В лучшем случае мы можем опираться на качественные суждения, вытекающие из тех или иных физических теорий, относящихся к интересующим нас свойствам жидкостей.

Нами проведены измерения плотности и сдвиговой вязкости масла марки АСВ-6 вдоль линии насыщения в интервале температур 297,5–375 К. Плотность измерялась пикнометрическим методом с точностью 0,1%. Кинематическая вязкость измерялась с помощью вискозиметров типа ВПЖ с точностью 0,5% [2].

Таблица 1

Т, К	$\rho, \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$	$\eta_s \cdot 10^3, \text{Па} \cdot \text{с}$	$\Delta H_{\eta}^{\neq}, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$
297,5	866,3	64,7	
307,5	859,9	39,1	37,72
322,5	849,9	19,8	36,74
353,5	829,7	7,5	28,93
375,0	815,7	4,1	30,07

Как видно из таблицы, кинематическая вязкость уменьшается с повышением температуры. Зависимость вязкости от температуры представлена на рис. 1.

Анализ графика зависимости $\ln \nu$ от обратной температуры T^{-1} (рис. 2) показывает, что температурная зависимость вязкости исследованных нами масел хорошо описывается формулой Фогеля-Фульчера-Таммана [3]

$$\eta_s = \eta_{\infty} e^{\frac{\beta}{t - t_0}}, \quad (1)$$

где η_{∞} , β , и t_0 – эмпирические постоянные для данного вещества.

Величина сжимаемости имеет большое значение при выборе рабочей жидкости для гидравлических систем. На основе полученных нами экспериментальных результатов о скорости распространения звука и плотности была вычислена величина адиабатической сжимаемости в минеральном масле.

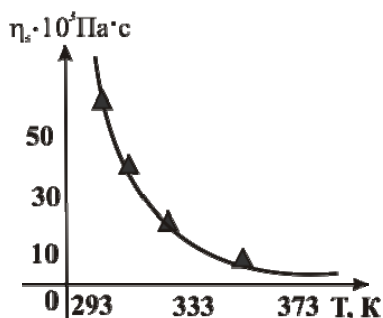
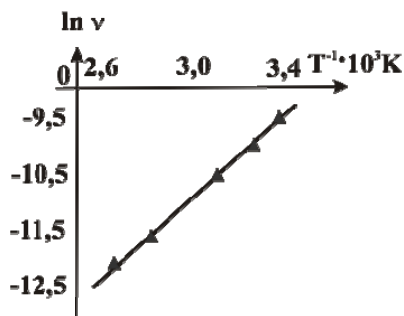


Рисунок 1 – Зависимость вязкости масла АСВ-6 от температуры

Рисунок 2 – Зависимость величины $\ln \nu$ от обратной температуры T^{-1}

Исходя из обычных термодинамических представлений, можно сказать, что чем выше β_{ao} , тем ниже будут эксплуатационные качества гидравлических жидкостей, так абсолютная деформация сжатия согласно уравнению (2) равна:

$$\Delta V = V \frac{\Delta F}{\Delta S} \beta_{ao}, \quad (2)$$

где ΔF – пропорционально массе соприкасающихся деталей, амплитуде их вибрации и квадрату скорости вращения, ΔS – площадь контакта.

Таким образом, при одинаковых условиях работы в сильно сжимающихся жидкостях абсолютная деформация сжатия будет больше, и, следовательно, выделяется большее количество тепла, которое при наличии вибрационных импульсных воздействий будет расходоваться на изменение внутренней энергии системы, что приводит к более быстрому ее разрушению.

Список литературы

1. Папок, К.К. Словарь по топливам, маслам, смазкам, присадкам и специальным жидкостям / К.К. Папок, Н.А. Рагозин. – М.: Химия, 1975. – 391 с.
2. Руденко, О.П. Экспериментальні методи визначення поглинання звуку в рідини. Методичні рекомендації для студентів фізичних спеціальностей / О.П. Руденко, В.С. Сперкач. – Полтава, 1992. – 68 с.
3. Кусаков, М.М. Характеристика температурной зависимости вязкости смазочных масел / М.М. Кусаков // Вязкость жидкостей и коллоидных растворов. – М.-Л.: Издательство АН СССР, 1941.

The analysis of applicability the Vogel-Fulcher-Tamman equation for description of temperature dependence of viscosity for mineral oil ASV-6 was done.

Прокопенко Виталий Владимирович, аспирант физико-математического факультета Полтавского национального педагогического университета имени В.Г. Короленко, Полтава, Украина.

Стеценко Сергей Анатольевич, аспирант физико-математического факультета Полтавского национального педагогического университета имени В.Г. Короленко, Полтава, Украина.

Хорольский Алексей Викторович, аспирант физико-математического факультета Полтавского национального педагогического университета имени В.Г. Короленко, Полтава, Украина.

Хлопов Андрей Михайлович, аспирант физико-математического факультета Полтавского национального педагогического университета имени В.Г. Короленко, Полтава, Украина.

Научный руководитель – *Руденко Александр Пантелеймонович*, доктор физико-математических наук, профессор, академик АНВШ Украины, Полтавский национальный педагогический университет имени В.Г. Короленко, Полтава, Украина, fizika_rudenko@meta.ua.

УДК 539.21:538.975

А.Ю. Ровбутъ

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ АЛЮМИНИЯ И ДОЗЫ ОБЛУЧЕНИЯ ИОНАМИ КСЕНОНА НА СТРУКТУРНО- ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ ПЛЕНОК TiZrAlN

Исследованы структурно-фазовые состояния четверных покрытий TiZrAlN с различным содержанием Al, а также их радиационная стабильность при облучении ионами Xe.

Многокомпонентные покрытия на основе нитридов твердых растворов, получаемые различными методами физического осаждения, сегодня находят достаточно широкое промышленное применение в качестве защитных покрытий. Известно, что покрытия TiZrN обладают высокой термоустойчивостью и прочностью, а для покрытий TiAlN характерны повышенная износостойкость и стойкость к окислению [1]. Увеличение же концентрации Al в покрытиях TiAlN приводит к уменьшению размера зерен, что позволяет получить нанокомпозитные

покрытия с высокими механическими характеристиками [2]. Предполагалось, что четверные покрытия TiZrAlN, объединяющие свойства тройных систем, будут обладать широким спектром физико-механических свойств.

Целью данной работы является изучение влияния содержания Al на структурно-фазовое состояние покрытий TiZrAlN и исследование их радиационной стабильности при облучении ионами ксенона.

Покрyтия TiZrAlN толщиной 300 нм были осаждены на подложки из монокристалла Si (001) методом реактивного несбалансированного магнетронного распыления. Мишени Ti, Zr и Al совместно распылялись смешанной плазмой Ar + N₂ при суммарном давлении в рабочей камере равном 0,19 Па. Концентрация Al варьировалась изменением мощности тока на соответствующей мишени от 20 до 200 Вт, что соответствовало изменению концентрации Al в пределах от 2,6 до 36,4 ат. % при отношении концентраций Ti:Zr, составляющем ≈ 1.

Образцы облучались ионами Xe²⁺ с энергией 180 кэВ, интегральные дозы составляли 1·10¹⁶ см⁻² и 5·10¹⁶ см⁻².

Исследование фазового состава покрытий проводилось методом рентгеноструктурного анализа с использованием медного излучения.

Согласно результатам рентгеноструктурного анализа, обнаружено, что изменение концентрации Al в покрытиях TiZrAlN оказывает влияние на их структурно-фазовое состояние. Для образцов с низкими концентрациями Al (2,6 и 13,8 ат. %) основной фазой является твердый раствор замещения (Ti,Zr,Al)N (рис. 1). При концентрации Al 2,6 ат. % для покрытий наблюдается преимущественная ориентация (111), т.е. характерна кристаллическая структура. Повышение содержания Al до 13,8 ат. % приводит к переходу к преимущественной ориентации (200). С ростом концентрации Al происходит значительное уширение дифракционных пиков, соответствующих твердому раствору, обусловленное формированием нанокристаллической структуры последнего. При дальнейшем увеличении концентрации Al (25,1 и 36,4 ат. %) происходит переход от нанокристаллической структуры к аморфной, свидетельством чего является как отсутствие дифракционных пиков, соответствующих твердому раствору, так и наличие широкого пика в диапазоне углов 25 – 55 град. При

содержании Al 25,1 и 36,4 ат.% в системе Ti-Zr-Al-N в наблюдаемой аморфной структуре происходит её частичное преобразование в твердый раствор (Ti,Al)N, обладающий гексагональной структурой.

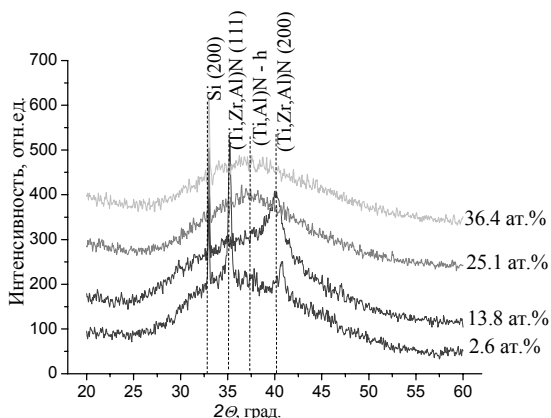


Рисунок 1 – Фрагменты рентгенодифракционных спектров покрытий TiZrAlN, имеющих различную концентрацию Al

Обнаружено, что доза облучения ионами Хе оказывает существенное влияние на структурно-фазовый состав покрытий TiZrAlN в их кристаллическом, нанокристаллическом и аморфном состояниях. Наибольшей устойчивостью к сохранению фазового состава при радиационном воздействии обладают покрытия с содержанием Al 2,6 ат.%. При дозе облучения $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ в покрытиях TiZrAlN с концентрацией Al 13,8 ат.%, происходит переход от аморфной или нанокристаллической структуры к кристаллической, о чем свидетельствует формирование интенсивного дифракционного пика твердого раствора с преимущественной ориентацией (200) (рис. 2). При более высокой концентрации Al (36,4 ат.%) аморфное состояние покрытий сохраняется.

С увеличением дозы облучения до $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ для покрытий TiZrAlN с концентрацией Al менее 36,4 ат.% выявлен рост интенсивности и уменьшение ширины дифракционной линии (200) (Ti,Zr,Al)N, что подтверждает упорядочение структуры при радиационном воздействии.

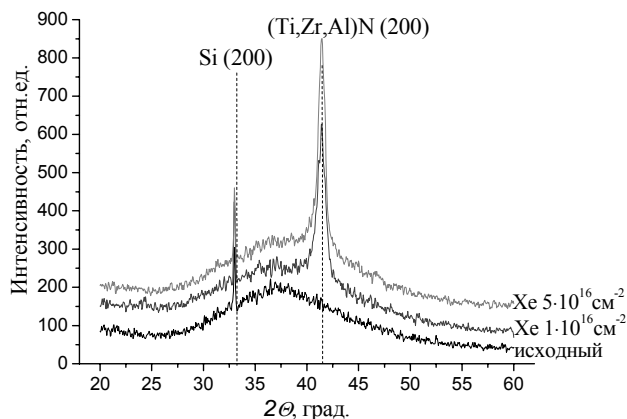


Рисунок 2 – Фрагменты рентгенодифракционных спектров покрытия TiZrAlN (концентрация Al — 25.1 ат.%), облученных ионами Xe

Для всех покрытий, обладающих кристаллической структурой, при увеличении дозы облучения параметр решетки уменьшается, что обусловлено процессом радиационно-стимулированного отжига дефектов, образовавшихся как при осаждении, так и при облучении (таблица).

Таблица – Параметры решетки для исходных и облученных ионами Xe покрытий TiZrAlN в зависимости от концентрации Al

Мощность тока на мишени Al, Вт	Концент рация Al, ат. %	$a_{\text{исх}}, \text{нм}$	$a_{\text{обл}}, \text{нм}$	
			$1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$	$5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$
40	2.6	0.443	0.4436	0.4432
70	13.8	0.4918	0.4432	0.439
120	25.1	-	0.436	0.4356
200	36.4	-	-	-

Таким образом обнаружено, что при повышении концентрации Al от 2,6 до 36,4 ат.% в четверной системе Ti-Zr-Al-N происходит следующее изменение её состояния: кристаллическое →

нанокристаллическое \rightarrow аморфное. Облучение покрытий TiZrAlN ионами Хе приводит к преобразованию аморфной или нанокристаллической структуры в кристаллическую. Возможные механизмы наблюдаемых структурно-фазовых изменений обсуждаются с точки зрения трансформации элементного и фазового составов как при магнетронном осаждении, так и при радиационном воздействии.

Список литературы

1. Углов, В.В., Воздействие ионов ксенона на систему Ti-Zr-N / В.В. Углов [и др.] // Физика и химия обработки материалов – 2010.
2. Abadias, G. Synthesis of quaternary nanocomposite TiZrAlN films by reactive unbalanced magnetron sputtering / G. Abadias, V.V. Uglov, S.V. Zlotski // Physics, Chemistry and application of nanostructures – 2011.

In this paper the structure and phase composition of quaternary TiZrAlN coatings with different Al concentration were studied. Also, structure stability under irradiation with Xe ions was investigated.

Ровбут Анастасия Юрьевна, студентка 4 курса физического факультета Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь, rovbut.nastassia@yandex.ru.

Научный руководитель – *Углов Владимир Васильевич*, доктор физико-математических наук, профессор кафедры физики твердого тела, физический факультет, Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь. uglov@bsu.by.

УДК 535.417

А.П. Ропот, Е.А. Горбач

МЕТОД КОНТРОЛЯ ТОЛЩИНЫ ТОНКИХ ПРОЗРАЧНЫХ ПОКРЫТИЙ

Обсуждается возможность адаптации интерференционного метода, основанного на сдвиге интерференционных полос, к определению оптической толщины тонких прозрачных покрытий непосредственно в процессе их напыления.

Наиболее распространенными методами измерения толщины и показателя преломления покрытий являются частотные (кварцево-резонаторные) и фотометрические методы. Частотные методы основаны на регистрации изменения массы кварцевого резонатора вследствие

напыления покрытия [1]. Фотометрические методы основаны на интерференции, и заключаются в наблюдении за изменением интенсивности прошедшего или отраженного от покрытия монохроматического излучения. Для снижения погрешности распространение получили спектрофотометрические методы [2], которые используют измерения коэффициентов отражения и пропускания в широком спектральном диапазоне при нормальном и/или разных углах падения.

Для достижения более высокой точности и удовлетворения возрастающих технологических потребностей необходимы новые подходы при разработке систем контроля толщины покрытий [3]. Весьма перспективным подходом в этом направлении является получение и обработка сложных интерференционных картин [4,5]. Например, в [5] проводят регистрацию двух сдвинутых друг относительно друга интерференционных картин, используя интерферометр Майкельсона с непрозрачным экраном для прикрытия половины первого зеркала и устройство точного перемещения второго зеркала интерферометра. С помощью устройства точного перемещения меняют разность хода между частями интерференционной картины до их полного совмещения.

Описание метода. В работе обсуждается возможность модернизации интерферометрического метода контроля (по сдвигу интерференционных полос) для определения оптической толщины тонких пленок при напылении покрытий. Любой производственный процесс изготовления изделия сопровождается механическими вибрациями, и обеспечить стабильность интерференционной картины в таких условиях крайне сложно. Однако, если средняя амплитуда вибраций производственных машин (A) в помещении намного меньше периода интерференционной картины (d), т.е. $A \ll d$, то эффект «смазывания» интерференционной картины ослабляется. Если же для регистрации использовать ССD камеру с малым временем экспозиции (τ), так что $\tau \ll 1/\nu$, где ν – частота высокочастотных составляющей вибраций, то контрастность интерференционной картины при равенстве интенсивностей пучков будет очень высокой. Анализ условий работы

вакуумной установки ВУ-2М показал, что при $d \approx 1\text{ мм}$ и временах экспозиции $\tau \approx 1\text{ мкс}$, фиксируемая CCD камерой интерференционная картина имеет высокий контраст (до 95%) и не размытый синусоидальный профиль (см. рис. 2). Однако за счет низкочастотных вибраций наблюдается дребезжание интерференционной картины, которое затрудняет измерение толщины пленок указанным методом с высокой точностью. Если же найти способ фиксации двух интерференционных картин в один и тот же момент времени, но с внесенной разностью хода в одной из них за счет толщины покрытия, то интерференционный метод контроля окажется пригодным для контроля толщины покрытий в процессе их напыления.

На рис. 1 приведена схема устройства для контроля толщины тонких прозрачных покрытий в процессе их напыления. Устройство состоит из лазерного источника, телескопической системы, делительного куба со скошенной гранью, плоскопараллельной прозрачной пластинки (для ВУ-2М свидетель), CCD камеры для регистрации и компьютера для обработки интерферограмм. Расширенный телескопом лазерный пучок падает на делительный куб, где формируются два пучка: 1) опорный, который направляется нормально на не напыляемую 1/2 часть свидетеля; 2) предметный пучок, половина которого проходит через напыляемое покрытие, а вторая половина – через не напыляемую 1/4 часть свидетеля. Напыление покрытия производится только на 1/4 часть свидетеля, что позволяет получить в поле зрения CCD камеры одновременно две связанные интерференционные картины. С целью повышения виброустойчивости, в устройстве деление пучка на опорный и предметный проводится одним оптическим элементом – делительным кубом со скошенной гранью. Угол скоса выбирается таким образом, что бы обеспечить необходимую ширину интерференционных полос (5 – 7 полос в аппаратуре CCD камеры), достаточную для снижения влияния производственных вибраций. Известно, что период интерференционной картины определяется выражением $d = L\lambda / l$, где L – расстояние между верхним и нижним фотометрическими окнами вакуумной установки, l – расстояние между мнимыми источниками, формируемыми делительным кубом, λ – длина волны. Например, для установки ВУ-2М при $d \approx 1\text{ мм}$ угол схождения пучков равен $\varphi \approx 0,04^\circ$. При

использовании CCD камеры с апертурой 7×7 мм и размером пикселя 6,4 мкм. в поле камеры попадает 6-8 интерференционных полос, что достаточно для точной аппроксимации кривых профиля интенсивности. CCD камера регистрирует две жестко связанные интерференционные картины, по относительному смещению полос которых судят об оптической толщине покрытия. Пучки интерферируют в плоскости CCD камеры, которая может находиться за пределами вакуумной камеры (излучение вводится и выводится в рабочую область вакуумной камеры через специально предусмотренные заводом изготовителем фотометрические окна). Известно, что при работе в спектральном диапазоне 0,5–0,7 мкм, типичная величина точности при интерференционном способе регистрации составляет до 0,01 полосы, и следовательно, погрешность определения толщины покрытия составляет несколько нанометров.

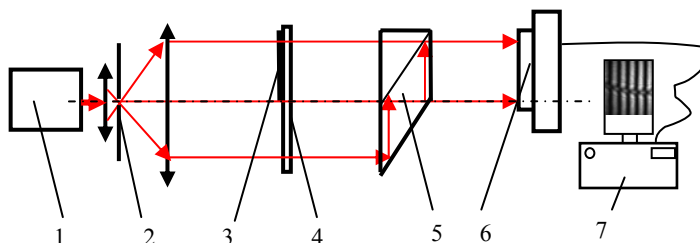


Рисунок 1 – Оптическая схема устройства для контроля толщины тонких прозрачных покрытий в процессе их напыления: 1 – He-Ne лазер; 2 – телескоп с пространственным фильтром; 3 – исследуемое (напыляемое) покрытие; 4 – плоскопараллельная прозрачная пластинка (свидетель); 5 – делительный куб со скошенной гранью; 6 – CCD камера; 7 – компьютер

Эксперимент. Работоспособность предлагаемого устройства была экспериментально подтверждена на тестовых образцах. Для этой цели были изготовлены 5 образцов, на 1/4 часть поверхности которых было напылено покрытие толщиной $\lambda/40$, $\lambda/10$, $\lambda/4$, $\lambda/2$ для $\lambda = 0,6328$ мкм. Причем последние два образца были изготовлены с точностью не хуже $\lambda/50$. Точность изготовления остальных образцов была несколько ниже. Для образцов $\lambda/2$ и $\lambda/4$, обработка

экспериментально полученных интерферограмм с применением предлагаемого подхода дала значения $310,2 \pm 4 \text{ нм}$ и $161,1 \pm 4 \text{ нм}$. Если принять тестовые образцы за идеальные, то погрешность измерения составила около $\pm 3\%$.

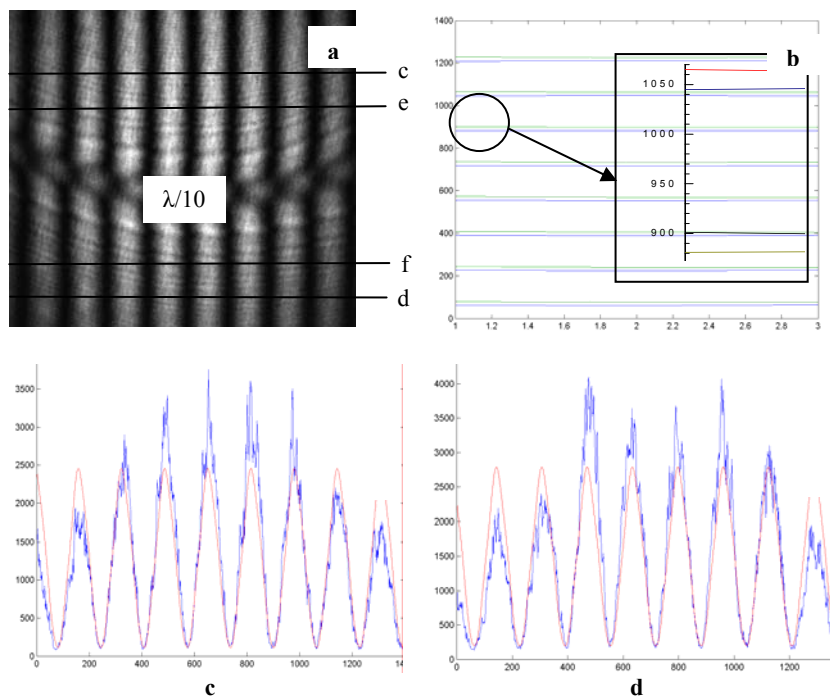


Рисунок 2 – Интерференционная картина с толщиной покрытия $\lambda/10$ (а) и результаты ее математической обработки (б-е)

Для примера, на рис. 2,а представлена интерференционная картина для образца с толщиной покрытия $\lambda/10$. Картина состоит из двух жестко связанных между собой частей (верхней и нижней) – результата прохождения опорного и предметного пучков через один цельный оптический элемент (свидетель). Результаты математической обработки этой картины частично представлены на рис. 2,б-д. На рис. 2,с-д приведены по одному срезу для верхней и нижней части

интерферограммы и показана плавной линией аппроксимация рядом Фурье. Для повышения точности расчетов реальная обработка проводится по большому числу срезов. Далее компьютерная программа определяет положения локальных минимумов (максимумов) и на основании этих данных находится среднее значение сдвига интерференционных полос в пикселях (рис. 2,b). Затем с учетом среднего значения периода интерференционной картины сдвиг переводится в доли длин волн используемого источника лазерного излучения. Для наглядности на вставке рис. 2,b показан увеличенный фрагмент, содержащий сдвиг между верхними и нижними интерференционными полосами. Результаты расчетов оптической толщины тестовых покрытий с $\lambda/10$, и $\lambda/40$, , полученные из экспериментальных интерферограмм, составили 0,0652 мкм и 0,0151 мкм соответственно. Компьютерная обработка интерферограмм в режиме реального времени дает возможность проводить с высокой точностью контроль толщины покрытий при их напылении непосредственно в условиях производства.

Список литературы

1. Николаев, В.Г. Измеритель скорости роста пленок в приборах КИТ-1, КИТ-2 / В.Г. Николаев, М.С. Антоловский, С.Н. Игнатенко // Электронная техника: серия «Технология, организация производства и оборудование». – В.1 (53). – 1973. – С. 24-28.
2. Фурман, Ш.А. Фотометр для контроля толщины пленок по методу двух длин волн / Ш.А. Фурман, З.Э. Эльгард // Приборы и техника эксперимента. – 1984. – № 5 – С. 205 – 208.
3. Fukano, T. Simultaneous measurement of thicknesses and refractive indices of multiple layers by a low-coherence confocal interference microscope / T. Fukano, I. Yamaguchi // Optics Letters. – 1996. – Vol. 21. – P. 1942-1944.
4. Герасимова, Л.А. Новый интерференционный метод измерения толщины и показателя преломления тонких пленок / Л.А.Герасимова // Оптический журнал. – 1998. – № 2. – С. 78-82.
5. Интерференционный способ определения толщины прозрачных плоскопараллельных объектов: патент СССР № 1693371 / В.А. Москалев, Л.А. Герасимова // Бюл. изобр. – 1991. – № 43.

The possibility is discussed of adaptation of interference method based on the shift of interference strips to the determination of optical thickness of thin transparent coatings during the process of their sputtering.

Ропат Алексей Петрович, магистрант Института подготовки кадров НАН Беларуси. Минск. Беларусь, AliakseiRopat@gmail.com;

Горбач Елена Анатольевна, аспирантка физико-математического факультета Мозырского государственного педагогического университета им. И.П. Шамякина, Мозырь, Беларусь.

Научный руководитель – Хило Николай Анатольевич, кандидат физико-математических наук, доцент, ведущий научный сотрудник лаборатории оптической диагностики Института физики НАН Беларуси, Минск. Беларусь, n.khilo@dragon.bas-net.by.

УДК 539.21-022.532

А.Л. Роткевич

ПЛОТНЕЙШИЕ ШАРОВЫЕ УПАКОВКИ И ПАРАМЕТРЫ ИХ КООРДИНАЦИОННЫХ СФЕР

Для двух типов плотнейших шаровых упаковок (ГПУ и ГЦК) рассчитаны и проанализированы радиусы координационных сфер (РКС) и соответствующие им ретикулярные сферические плотности вплоть до 1000.

Для упаковок шаровых частиц, в том числе и атомов произвольного типа в объёме применимо понятие «коэффициент компактности» или «коэффициент упаковки». Для гексагональной плотнейшей упаковки (ГПУ) и гранецентрированной кубической (ГЦК) коэффициенты компактности одинаковые и равны $P = 0,74$ [1].

Различия в двуслойной и трехслойной упаковке слоев, а также в их обобщениях приводят к изменению взаиморасположения атомов, которые моделируются шарами, уже в ближайшем окружении атома, принятого за центральный. Расстояние от центрального атома до всех соседних атомов одинаковое.

Атомы, прилегающие к атомам первой координационной сферы, образуют вторую координационную сферу, которая характеризуется своим координационным числом. Если координационное число j -й сферы n_j , а ее радиус – r_j , то отношение

$$\rho_j = n_j / 4\pi r_j^2 \quad (1)$$

определяет плотность атомов на поверхности j -й координационной сферы и называется ретикулярной сферической плотностью.

В работе были рассчитаны характеристики координационных сфер вплоть до 1000. Однако для иллюстрации приведены характеристики только до 50 номера. На рисунке приведены диаграммы зависимости

ретикулярных сферических плотностей от номера координационных сфер ГПУ и ГЦК систем.

Из приведенных на рисунке 1 диаграмм, видно, что во всех случаях наблюдаются достаточно большие вариации координационных чисел в пределах каждого типа упаковок [2].

Как показано Р. Фельманом, существуют два метода создания наночастиц [3]. Первый метод заключается в диспергировании макроскопических полуфабрикатов до размеров частиц в нанодиапазоне. В этом случае применимы методы плотнейших шаровых упаковок, даже если исходный макроскопический объект характеризовался упорядочением небольшого числа координационных сфер. Если макрообъект имеет структуру ближнего порядка, то и в этом случае метод плотнейших упаковок для описания нанообъектов применим. Во-первых, радиус области упорядочения может превышать размер наночастицы.

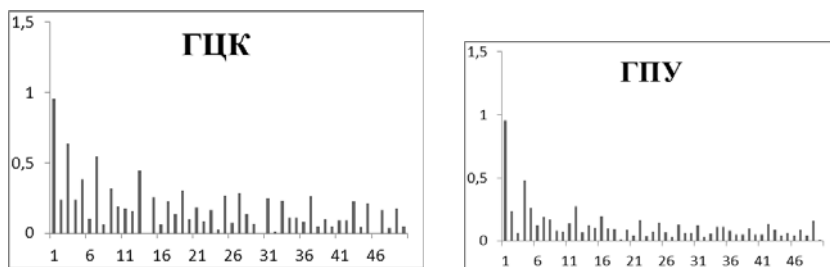


Рисунок – Ретикулярные сферические плотности координационных сфер ГЦК и ГПУ

Во-вторых, при уменьшении размера увеличивается значение поверхностных сил, которые для металлических кристаллов создадут условия для возникновения плотнейшей упаковки. При создании наночастиц методом «снизу» возможно возникновение структур на основе так называемого «жадного алгоритма», когда структура представляет собой сочетание только атомных тетраэдров. В этом случае возможно образование структур висцерного типа, даже если макроскопический аналог относится к кубической сингонии.

Список литературы

1. Бокий, Г.Б. Кристаллохимия / Г.Б. Бокий. – М.: Недра, 1972. – 396 с.

2. Лиопо, В.А. Характеристики координационных сфер шаровых упаковок / В.А. Лиопо, А.В. Сабуть, С.С. Секержицкий, В.А. Струк // Веснік БрДУ, 2010.
3. Конвей, Дж. Упаковка шаров, решетки и группы: В 2-х т. / Дж. Конвей, Н. Слоэн. – М.: Мир, 1990. – 415 с.

If the properties of closed packing spheres structures were analysed, there are two types of these packings. The coordination numbers of different spheres are described.

Роткевич Анастасия Леонидовна, студентка 4 курса физико-технического факультета Гродненского государственного университета имени Янки Купалы, Гродно, Беларусь, anastasiya_rotkevich@mail.ru.

Научный руководитель – *Лиопо Валерий Александрович*, доктор физико-математических наук, профессор, профессор кафедры теоретической физики, Гродненский государственный университет имени Янки Купалы, Гродно, Беларусь, liopo@grsu.by.

УДК 621.373.826.038.824

Г.Г. Сазонко, В.О. Шклейник

ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕНЕРАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ ЛАЗЕРНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ ГИБРИДНЫХ КОМПОЗИТОВ, АКТИВИРОВАННЫХ КРАСИТЕЛЯМИ

В работе исследованы генерационные характеристики твердотельных активных элементов перестраиваемых лазеров на основе гибридных композитов в условиях поперечной когерентной микросекундной накачки. Исследована спектральная зависимость эффективности и поведения спектров генерации от длины волны накачки.

В последнее время значительно возрос интерес к исследованиям, направленным на создание высокоэффективных активных сред перестраиваемых твердотельных лазеров на красителях. Это обусловлено тем, что твердотельные активные элементы рассматриваются как перспективная альтернатива традиционным жидкостным лазерам с точки зрения компактности конструкций и самое главное, экологической и пожарной безопасности [1-3].

Энергетические и спектральные характеристики твердотельных перестраиваемых лазеров зависят, прежде всего, от свойств активной среды, из которой изготовлен его активный элемент. В свою очередь, свойства активной среды определяются характеристиками двух основных составляющих: материала матрицы и внедряемых в нее красителей.

В качестве материалов для изготовления твердотельных активных элементов лазеров на красителях, как правило, используются вещества, отверждение которых происходит при невысоких температурах [4-6]. Это связано с тем, что большинство сложных органических соединений, которые должны внедряться в материал матрицы, разлагается при температуре свыше 60 °С. Основные требования, предъявляемые к матрицам, используемым для лазерных элементов, это: возможность введения красителей при большой концентрации без деструкции и образования агрегатов, механическая прочность, легкость оптической обработки, высокая лазерная стойкость как в режиме однократного, так и многократного облучения, хорошие термооптические характеристики. В качестве твердотельных матриц до настоящего времени применялись полимерные материалы, золь-гельные стекла, материалы на основе нанопористого стекла с введенными в него полимерами (композит НПС-П), полиуретаны и гибридные композиты.

Гибридные композиты являются комбинацией органических полимеров и неорганических стекол, вследствие этого они сочетают в себе преимущества и тех и других – высокую оптическую однородность, низкую усадку органического полимера и термическую стабильность, высокую лучевую стойкость неорганического стекла. Физико-химические и оптические свойства гибридных композитов могут контролироваться изменением природы этих компонентов и их состава.

Образцы для исследования были получены из Томского государственного университета. В качестве красителя использовался родамин 6Ж, а в качестве компонентов гибридного полимера – органические мономеры метилметакрилат (ММА) с 2-гидроксиэтилметакрилатом (ГЭМА) в соотношении 1:1 и неорганический прекурсор – тетраэтоксисилан (ТЭОС). Состав образцов приведен в таблице 1.

Таблица 1 – Номер и состав исследуемых образцов

Образец	Состав
№1	MMA + НЕМА = 1 : 1, АИБН – 0,2%, RH6G Cl – 10^{-3} м / л
№2	MMA + НЕМА = 1 : 1, АИБН – 0,1%, + 15%ТЭОС, RH6G Cl – 10^{-3} м / л
№3	MMA + НЕМА = 1 : 1, АИБН – 0,2%, + 15%ТЭОС, RH6G Cl – 10^{-3} м / л
№4	MMA + НЕМА = 1 : 1, АИБН – 0,2%, + 15%ТЭОС, RH6G Cl – 10^{-3} м / л

Исследование генерационных параметров активных элементов на основе гибридных нанокompозитов, активированных родамином 6Ж в условиях микросекундной накачки, проводилось в лазере-преобразователе на красителях, представленном на рисунке 1. В качестве источника микросекундной когерентной накачки использовался лазер на красителях на основе модернизированного варианта коаксиальной лампы-кюветы конструкции Дзюбенко [9].

Измерение энергетических характеристик генерации лазера на красителях с ламповой накачкой и лазера-преобразователя производилось измерителями энергии ИМО-2Н. Такой подход обеспечивал надежное определение КПД лазера преобразователя $\eta = E_{\text{ген}}/E_{\text{нак}}$ для каждого импульса генерации, где $E_{\text{ген}}$ – энергия излучения лазера-преобразователя, а $E_{\text{нак}}$ – энергия излучения лазера накачки. Спектральные характеристики генерируемого излучения в обоих каналах регистрировались фотографически с помощью спектрографа ДФС-8.

Для накачки активных элементов на основе гибридных композитов в качестве активных сред в ступени А (рисунок 1), с целью перекрытия широкого спектрального диапазона (в пределах основной полосы поглощения родамина 6Ж), использовались этанольные растворы наиболее эффективных лазерных красителей при концентрации $1,2 \cdot 10^{-4}$ моль / л (таблица 2).

Таблица 2 – Красители, использованные в качестве активных сред ступени А

№	Краситель	$\lambda_{\text{погл}}^{\text{max}}$, нм	$\lambda_{\text{флуор}}^{\text{max}}$, нм	$\lambda_{\text{нак}}^{\text{max}}$, нм
1.	Кумарин 1	375	460	460
2.	Кумарин 102	389	485	485
3.	Кумарин 30	415	505	505
4.	Кумарин 334	454	520	520
5.	Кумарин №7	432	525	525
6.	Кумарин 6	458	535	535
7.	Кумарин №1	470	550	550

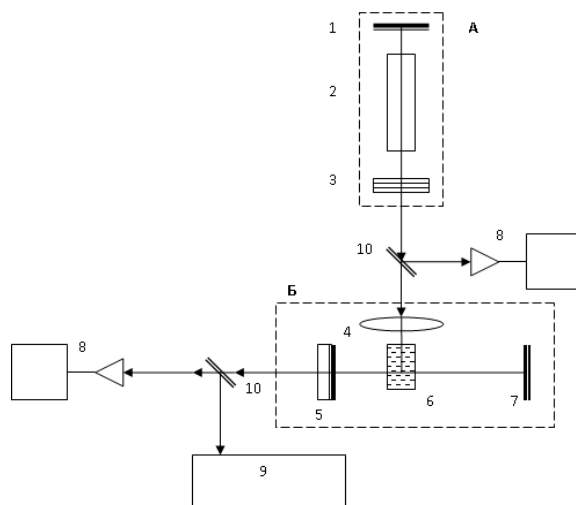


Рисунок 1 - Схема экспериментальной установки. А – лазер на красителях на основе коаксиальной лампы-кюветы; Б – лазер на красителях с когерентной микросекундной накачкой (лазер-преобразователь):

- 1 – «глухое» зеркало резонатора лазера на красителях с ламповой накачкой, 2 – коаксиальная лампа-кювета, 3 – стопка – выходное зеркало лазера на красителях с ламповой накачкой, 4 – фокусирующая линза, 5 – выходное зеркало (R=60%) лазера-преобразователя, 6 – активный элемент на основе гибридного композита, 7 – «глухое» зеркало лазера-преобразователя, 8 – измеритель ИМО-2Н, 9 – дифракционный спектрограф ДФС-8, 10 – стеклянная поворотная пластинка**

В одних и тех же условиях были проведены исследования зависимости КПД генерации новых твердотельных активных элементов на основе гибридных композитов от длины волны накачки. Полученные значения эффективности генерации приведены на рисунке 2. Из анализа представленных зависимостей видно, что для исследованных образцов обнаружена аномальная зависимость эффективности генерации, которая выражается в том, что КПД генерации по мере изменения длины волны возбуждающего излучения вначале возрастает, затем вблизи максимума полосы поглощения падает, с последующим ростом на длинноволновом склоне.

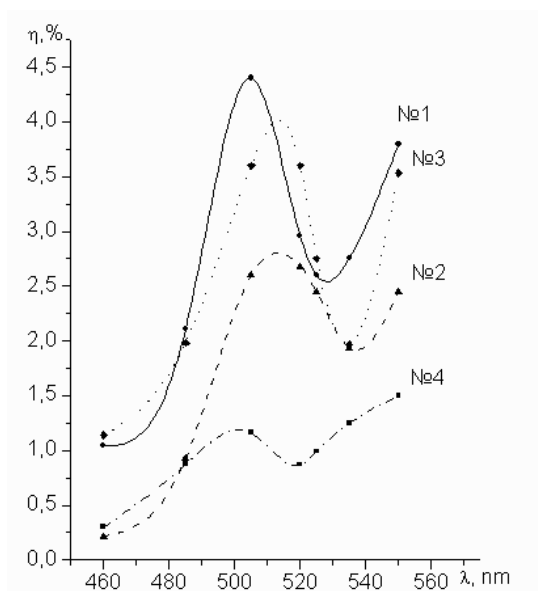


Рисунок 2 – Спектральная зависимость эффективности генерации исследованных образцов от длины волны накачки

В таблице 3 представлены коротковолновые и длинноволновые границы спектров генерации исследованных активных элементов перестраиваемых лазеров в зависимости от длины волны возбуждающего излучения, зарегистрированные с помощью дифракционного спектрографа ДФС-8.

Таблица 3 – Спектры генерации исследованных твердотельных активных элементов

Краситель	$\lambda_{\text{нак}},$ нм	Образец №1		Образец №2		Образец №3		Образец №4	
		$\lambda_{\text{min}},$ нм	$\lambda_{\text{max}},$ нм	$\lambda_{\text{min}},$ нм	$\lambda_{\text{max}},$ нм	$\lambda_{\text{min}},$ нм	$\lambda_{\text{max}},$ нм	$\lambda_{\text{min}},$ нм	$\lambda_{\text{max}},$ нм
Кумарин 1	460	577	584	573	588	577	583	577	584
Кумарин 102	485	579	581	573	585	576	584	575	583
Кумарин 30	505	575	583	573	583	577	583	573	582
Кумарин 334	520	572	582	572	580	573	583	571	580
Кумарин №7	525	573	585	568	577	571	580	569	583
Кумарин 6	535	571	580	571	579	571	578	569	578
Кумарин №1	550	573	577	571	579	573	580	571	578

Из полученных результатов можно сделать вывод, что с ростом длины волны накачки спектры генерации исследованных образцов претерпевают небольшое смещение в коротковолновую область. Также при сопоставлении результатов исследования спектральной зависимости эффективности и поведения спектров генерации, видно, что максимум провала КПД совпадает с максимальным смещением спектра генерации в коротковолновую область по длине волны накачки.

Список литературы

1. Kranzeilbinder, G. Organic solid-state dye lasers [Текст] / G. Kranzeilbinder, G. Leising // Rep. Prog. Phys. – 2000. – Vol. 63. – P. 729-762.
2. Costela, A. Polyimetric solid-state dye lasers: recent developments [Текст] / A. Costela, R. García-Moreno, R. Sastre [et al.] // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2003. – Vol. 5. – P. 4745-4763.
3. Sunita, S. Solid-state polymeric dye lasers [Текст] / S. Sunita, V.R. Kanetkarb, G. Sridhara [et al.] // Journal of Luminescence. – 2003. – Vol. 101. – P. 285-291.
4. Costela, A. Solid state dye lasers: new materials based on silicon [Текст] / A. Costela, I. García-Moreno, D. del Agua [at al.] // Optics Journal. – 2007. – Vol. 1. – P.1-6.

5. Kopylova, T.N. Solid-state active media of tunable organic-compound lasers pumped with a laser. I. An XeCl laser [Текст] / T.N. Kopylova, G.V.Mayer, A.V. Reznichenko [et al.] // Applied Physics B (Lasers and Optics). – 2001. – Vol. B 73. – № 1. – P. 25-29.
6. Kopylova, T.N. Solid-state active media of tunable organic-compound lasers pumped with a laser. II. A copper vapor laser [Текст] / T.N. Kopylova, V.B. Sukhanov, G.V. Mayer [et al.] // Applied Physics B (Lasers and Optics). – 2002. – Vol. B 74. – № 6. – P. 545-547.
7. Dyumaev, K.M., Manenkov A.A., Maslyukov A.A., Matyushin G.A., Nechitalo V.S., Tsaprilov A.S. // Proceedings of General Physics Institute of Russian Academy of Science. – 1991. – Vol. 33. – P.1.
8. Faloss M., Cava M., et al. Applied Optics, 36, 6760, 1997.
9. Дзюбенко, М.И. Лазер видимого диапазона на красителях с высоким КПД / М.И. Дзюбенко, М.Г. Науменко, В.П. Пелипенко, С.Е. Солдатенко // Письма в ЖЭТФ. – 1973. – Т. 18. – № 1. – С. 43-46.

In work are investigated generations characteristics of solid-state active elements of dye lasers on the basis of hybrid composites in the conditions of a cross-section coherent microsecond pumping. Spectral dependence of efficiency and behavior of spectra of generation a pumping wavelength is investigated.

Сазонко Геннадий Геннадьевич, аспирант физико-технического факультета Гродненского государственного университета имени Янки Купалы, Гродно, Беларусь, genacid.by@gmail.com.

Шклейник Василий Олегович, инженер кафедры лазерной физики и спектроскопии Гродненского государственного университета имени Янки Купалы, Гродно, Беларусь, dlja-spama@mail.ru.

Научный руководитель – *Ануфрик Славмир Степанович*, доктор физико-математических наук, профессор, зав. кафедрой лазерной физики и спектроскопии, Гродненский государственный университет имени Янки Купалы, Гродно, Беларусь, anufriick@grsu.by.

УДК 546.424

А.Р. Свекла

НОВЫЕ ВОДОРОДНЫЕ ДОНОРЫ В КРЕМНИИ, ИМПЛАНТИРОВАННОМ НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИМИ ПРОТОНАМИ

Методом вольт-фарадных характеристик исследовались диоды Шоттки, изготовленные на эпитаксиальном п-кремнии. Показано, что после имплантации

протонов в базовой области диода в отличие от известных HDD и SHD дефектов формируются новые водородосодержащие доноры, профиль распределения которых совпадает с распределением внедренного водорода.

Облучение пучками протонов является перспективным физико-технологическим методом модификации электрофизических параметров кристаллов кремния [1]. Одним из наиболее интересных свойств внедренного водорода является то, что при взаимодействии его с радиационными дефектами в процессе термообработки в тонком слое, локализованном в области проецированной длины пробега ионов, формируются мелкие водородосодержащие доноры (Н-доноры) с высокой (до 10^{17} см^{-3}) концентрацией [2]. В настоящей работе исследуются условия формирования и свойства таких слоев в кристаллах Si и твердых растворах $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($x = 5,5\%$).

Внедрение водорода в решетку кремния с последующей термообработкой приводит к формированию различных водородосодержащих дефектов. При температуре отжига $350 - 550^\circ\text{C}$ происходит распад пересыщенного раствора водорода и взаимодействие водорода с первичными радиационными дефектами. Это взаимодействие приводит к образованию двойных HDD и более мелких доноров (SHD) доноров [5]. Настоящая работа посвящена исследованию электрофизических свойств имплантированного протонами кремния в более широком диапазоне температур ($50 - 550^\circ\text{C}$).

I. Методика эксперимента. Для исследования использовались диоды Шоттки (Mo – Si), изготовленные на эпитаксиальном n-кремнии, легированном фосфором до концентрации $(6 - 7) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Облучение проводилось протонами с энергией 300 кэВ (поток 10^{15} см^{-2}) через металлический контакт. Распределение концентрации электронов по глубине имплантированного слоя рассчитывалось из измерений вольт-фарадных характеристик. Частота измерительного моста 1 МГц.

II. Результаты исследования и их обсуждение. На рис. 1 и 2 представлены распределения концентрации электронов по глубине базы кремниевого диода.

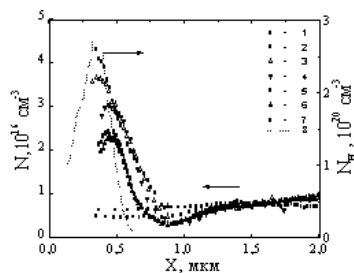


Рисунок 1 – Распределение концентрации электронов в базе диода Шоттки в исходном (1) и облучённом (2) состоянии с последующей термообработкой (3-6) [t, мин: 3–105, 4–225, 5–885, 6–305] при $T = 150^\circ\text{C}$, (7) – закалка после обжига 250°C 15 мин и модельное в соответствии с [6] распределение протонов

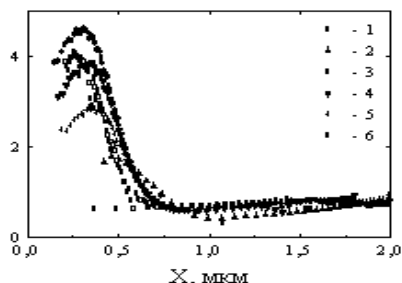


Рисунок 2 – Распределение концентрации электронов в базе диода Шоттки в исходном (1) и облучённом (2) состоянии с последующей термообработкой (3-5) [t, мин: 3–50, 4–230, 5–470] при $T = 350^\circ\text{C}$, (6) – закалка от 250°C в течение 15 мин

Профиль распределения электронов неоднороден. Своего максимума концентрация достигает на глубине базы $x \sim 0,4$ мкм и уменьшается до исходной на более далеком расстоянии. Для сравнения

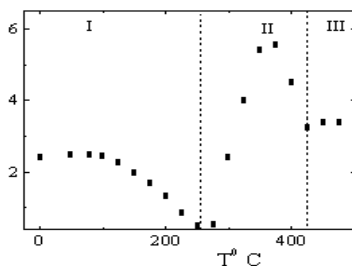


Рисунок 3 – Зависимость концентрации электронов от температуры изохронного (15 мин) отжига

пунктирной линией на рис. 1 показан профиль распределения водорода, полученный из модельной программы TRIM. Однако, в отличие от известных водородосодержащих доноров [5] в нашем случае их концентрация по сравнению с исходной резко возрастает сразу после облучения, а выдержка образца при постоянной температуре – к отжигу сформированных дефектов. Установлено, что

изотермический отжиг обнаруженных дефектов протекает в две стадии.

Рассчитана энергия активации $E_1 = 0,92$, $E_2 = 0,89$ эВ и частотный фактор $\nu_1 = 6,58e6$ $\nu_2 = 1,3e5$ для каждой стадии соответственно.

Термостабильность наблюдаемых дефектов исследовалась по результатам изохронного отжига (рис. 3). На рисунке хорошо регистрируемые в постимплантационном кремнии дефекты являются донорами и в их состав входит водород.

В результате проведенного исследования показано, что имплантация протонов при комнатной температуре приводит к формированию водородных доноров нового типа. Эти доноры устойчивы до температуры 150°C и полностью исчезают при 250°C .

Список литературы

1. Мукашев Б.Н., Абдулин Х.А., Горелкенский Ю.В. // УФН. – 2000. – Т. 170. – № 2. – С.143.

Schottki diodes made on epitaxial n-Si have been studied by capacitance-voltage method. It was shown, that after proton implantation in contrast to well-known HDD and SHD new hydrogen-like donors form. Donor distribution coincides with distribution of the implanted protons.

Свекла Алина Ромуальдовна, студентка 3 курса физического факультета Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь, svekla.alina@gmail.com.

Научный руководитель – *Покотило Юрий Мефодиевич*, кандидат физико-математических наук, доцент, физический факультет, Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь, pokotilo@bsu.by.

УДК 548.5:669.7

А.В. Седова

МИКРОСТРУКТУРА БЫСТРОЗАТВЕРДЕВШИХ ФОЛЫГ СПЛАВА Sn – 15 ат.% Zn

Установлено, что с увеличением скорости охлаждения жидкой фазы структура сплава Sn – 15 ат.% Zn становится более однородной, а удельная поверхность межфазной границы увеличивается. В быстрозатвердевших фольгах формируется текстура (0001) цинка и текстура (100) олова.

Сплавы системы олово – цинк находят применение в различных отраслях промышленности. Сплавы, содержащие 20 % цинка, используются в качестве припоев. Технологические свойства и эксплуатационные параметры припоев в значительной мере определяются не только химическим составом, но и микроструктурой, формирование которой зависит от условий получения, например, от скорости охлаждения при кристаллизации. В связи с этим исследования микроструктуры быстрозатвердевших фольг сплава Sn–15 ат.% Zn, полученных при различных скоростях охлаждения расплава, имеет научное и практическое значение.

Быстрозатвердевшие фольги сплава получены кристаллизацией капли расплава на внутренней поверхности быстровращающегося медного цилиндра. Скорость охлаждения расплава составляла $5 \cdot 10^5$ К/с [1]. Исследовались также и массивные образцы, полученные при скоростях охлаждения жидкой фазы $2 \cdot 10^{-2}$ и $2 \cdot 10^2$ К/с. Изучение микроструктуры образцов сплава Sn–15 ат.% Zn осуществлялось с помощью растрового электронного микроскопа марки LEO 1455 VP, работающего при ускоряющем напряжении 20 кВ. Рентгеноструктурные исследования выполнялись на дифрактометре ДРОН-3. Полусные плотности дифракционных линий рассчитывались по методу Харриса [2]. Параметры микроструктуры определялись методом секущих [3].

На рисунке 1 приведены изображения микроструктуры сплава Sn–15 ат.% Zn, полученные при скоростях охлаждения $2 \cdot 10^{-2}$, $2 \cdot 10^2$ и $5 \cdot 10^5$ К/с.

В массивных образцах сплава микроструктура является неоднородной: выделения цинка имеют форму пластин и стержней. В быстрозатвердевших фольгах частицы цинка имеют преимущественно равноосную форму, их средний размер 1 мкм. Значения объемной доли цинка и удельной поверхности межфазной границы цинк – олово приведены в таблице.

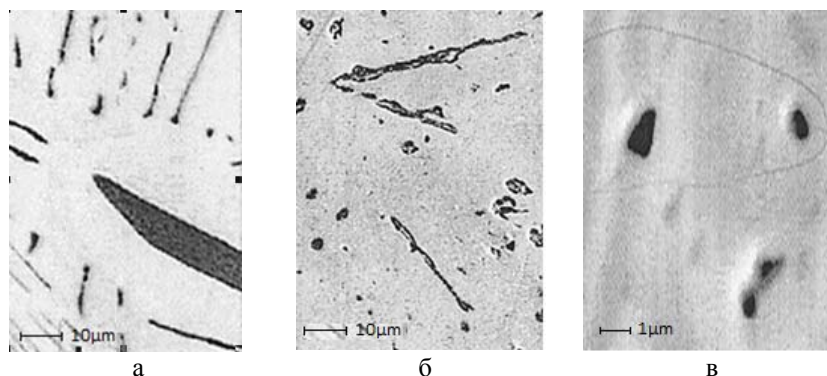


Рисунок 1 – Микроструктура сплава Sn – 15 ат. % Zn , полученная при скоростях охлаждения жидкой фазы: а) $2 \cdot 10^{-2}$ К / с , б) $2 \cdot 10^2$ К / с , в) $5 \cdot 10^5$ К / с

Таблица 1 – Влияние скорости охлаждения на объемную долю цинка и удельную поверхность межфазной границы сплава Sn – 15 ат. % Zn

Скорость охлаждения, К/с	Объемная доля цинка, %	Удельная поверхность, мкм^{-1}
$2 \cdot 10^{-2}$	6,9	0,13
$2 \cdot 10^2$	7,1	0,16
$5 \cdot 10^5$	7,1	0,18

С увеличением скорости охлаждения жидкой фазы объемная доля цинка в сплаве не изменяется, а удельная поверхность межфазной границы цинк – олово возрастает, что обусловлено измельчением частиц цинка.

Быстрозатвердевшие фольги сплава Sn – 15 ат. % Zn являются текстурированными. В таблицах 2 и 3 приведены значения полюсных плотностей дифракционных линий олова и цинка фольги сплава Sn – 15 ат. % Zn.

Таблица 2 – Полусные плотности дифракционных линий олова быстрозатвердевшей фольги сплава Sn – 15 ат. % Zn

Дифракционные линии	200	101	220	211	301	112
Полусные плотности	2,6	1,7	0,2	0,4	0,1	1,0

Таблица 3 – Полусные плотности дифракционных линий цинка быстрозатвердевшей фольги сплава Sn – 15 ат. % Zn

Дифракционные линии	0002	10 $\bar{1}$ 0	10 $\bar{1}$ 1	10 $\bar{1}$ 2	11 $\bar{2}$ 0	10 $\bar{1}$ 3	11 $\bar{2}$ 2	20 $\bar{2}$ 1
Полусные плотности	2,9	1,2	1,0	0,6	0,5	0,5	0,5	0,7

Наибольшей полусной плотностью характеризуется дифракционная линия 100 олова дифракционная линия 0002 цинка, что свидетельствует об образовании текстуры (100) олова и (0001) цинка.

Список литературы

1. Мирошниченко, И.С. Закалка из жидкого состояния / И.С. Мирошниченко. – М.: Металлургия, 1982. – 168 с.
2. Русаков, А.А. Рентгенография металлов / А.А.Русаков. – М.: Атомиздат, 1977. – 480 с.
3. Салтыков, С.Л. Стереометрическая металлография / С.Л.Салтыков. – М.: Металлургия, 1976. – 224 с.

It is established that increase of cooling rate of alloy Sn – 15 at. % Zn causes formation of homogeneous structure. The rapidly solidified foils have zinc (0001) and tin (100) textures.

Седова Анна Владимировна, студентка 5 курса физического факультета Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь, cradlesteel@mail.ru.

Научный руководитель – Шепелевич Василий Григорьевич, доктор физико-математических наук, профессор кафедры физики твёрдого тела, физический факультет, Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь, shepelevich@bsu.by.

УДК 539.211

Д.А. Сильванович

ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ ИОНАМИ Xe^+ НА ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ CuInSe_2

В данной работе исследуется элементный состав кристалла CuInSe_2 и его зависимость от потока облучения ионами ксенона и количества смещенных атомов.

Образцы монокристалла CuInSe_2 (CIS) были получены по технологии Bridgman, механически отполированы и протравлены [1]. Готовая поверхность образцов облучалась при комнатной температуре ионами ксенона с энергией 40 кэВ с флюенсом: 1×10^{13} , 3×10^{13} , 10^{14} , 3×10^{14} , 10^{15} и 3×10^{15} (см^{-2}) [2].

Для элементного анализа использовался метод резерфордовского обратного рассеяния с применением каналирования (RPO/K) ионов гелия с $E_0 = 2 \text{ МэВ}$ вдоль оси $\langle 221 \rangle$. Геометрия пучка была нормальной, а угол рассеяния составил 168° . Энергетическое разрешение анализа – 25 кэВ [2]. Глубинное разрешение составило 31 нм. Глубина, на которой проводился анализ, составила $\sim 65 \text{ нм}$. Концентрация Cu, In и Se находилась методом итераций [3].

Как показано в статье [2], облучение кристалла ионами ксенона потоком менее чем 10^{14} см^{-2} не влияет на осевые спектры. С увеличением потока на рисунке 1 хорошо просматриваются пики основных элементов: индия, селена и меди. Причем площадь под пиками с увеличением флюенса также увеличивается. Это авторы связывают с увеличением количества дефектов в подрешетках элементов. Так, общее число смещенных атомов в зависимости от потока облучения представлено на рисунке 2. На графике видно, что уже при $\Phi = 10^{15} \text{ см}^{-2}$ происходит насыщение. При чем, подрешетки всех элементов повреждаются в равной степени.

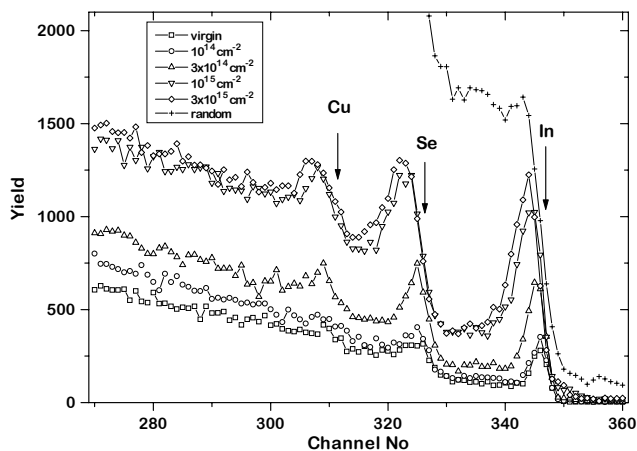


Рисунок 1 – Влияние облучения ионами ксенона с энергией 40 кэВ на ориентированные спектры ОР для кристалла CuInSe_2 [2]

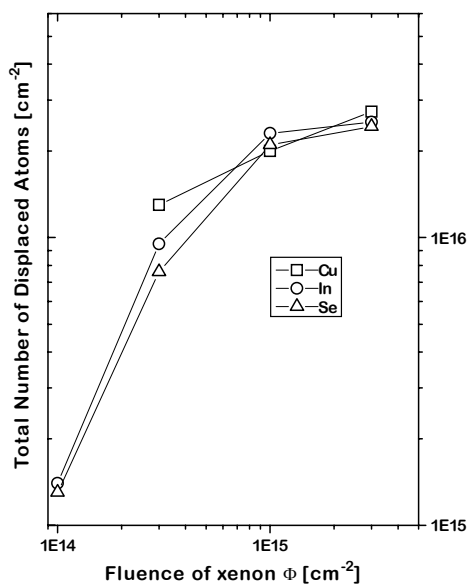


Рисунок 2 – Общее число смещенных атомов в приповерхностном слое кристалла CuInSe_2 при облучении ионами ксенона [2]

Установлено, что с увеличением потока концентрация In и Se увеличивается от 15 ат.% и 39 ат.% для $\Phi = 10^{14} \text{ см}^{-2}$ до 19 ат.% и 45 ат.% при $\Phi = 10^{15} \text{ см}^{-2}$ соответственно (рисунок 3). Далее наблюдается незначительное уменьшение концентрации индия (18 ат.%) и увеличение концентрации селена (50 ат.%). С увеличением флюенса концентрация меди уменьшается от 46 ат.% при $\Phi = 10^{14} \text{ см}^{-2}$ до 36 ат.% при $\Phi = 10^{15} \text{ см}^{-2}$. Далее также идет уменьшение концентрации Cu (рис. 3). Можно заметить, что увеличение числа смещенных атомов ведет к увеличению концентрации для таких элементов, как индий, селен, но приводит к уменьшению концентрации меди (таблица).

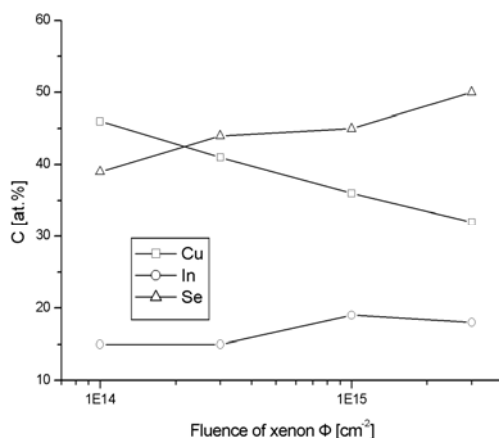


Рисунок 3 – Зависимость концентрации Cu, In, Se от величины потока облучения ионами ксенона

Таблица

Φ , cm ⁻²	C, at. %		
	Cu	In	Se
virgin	41 ± 4	16 ± 2	43 ± 4
10 ¹⁴	46 ± 4	15 ± 1	39 ± 3
3x10 ¹⁴	41 ± 3	15 ± 1	44 ± 3
10 ¹⁵	36 ± 2	19 ± 1	45 ± 2
3x10 ¹⁵	32 ± 2	18 ± 1	50 ± 2

Как видно из таблицы, концентрация элементов в необлученном кристалле отличается от кристалла, который подвергся имплантации Xe^+ : концентрация меди увеличивается от 41 ат.% до 46 ат.%, индия – уменьшается от 16 ат.% до 15 ат.%, селена – также уменьшается (от 43 ат.% до 39 ат.%). С увеличением потока облучения концентрация Se растёт. Концентрация In вначале при увеличении потока от $\Phi = 10^{14} \text{ см}^{-2}$ до $\Phi = 3 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$ не изменяется (15 ат.%), а затем увеличивается скачком (19 ат.%) – $\Phi = 10^{15} \text{ см}^{-2}$, а при $\Phi = 3 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ – незначительно уменьшается (18 ат.%). Концентрация Cu уменьшается при увеличении потока облучения. То есть, происходит процесс обеднения меди. Как утверждает авторы статьи [2], высококачественные кристаллы CIS должны быть обеднены медью, т.е. должны содержать вакансии меди.

Поэтому можно предположить, что при увеличении потока облучения ионами ксенона, могут быть получены высококачественные CIS кристаллы.

Из представленных результатов можно сделать вывод, что на концентрацию элементов влияет как доза облучения, так и количество смещённых атомов.

Список литературы

1. Yakushev, M.V. A Rutherford backscattering-channelling and Raman study of CuInSe_2 single crystal surface / M.V. Yakushev, G. Lippold, A.E. Hill, R.D. Pilkington, R.D. Tomlinson // J. Mater. Sc., Materials in Electronics. – 1996. – V. 7. – P. 155-160.
2. Yakushev, M.V. Radiation damage and amorphization mechanisms in Xe^+ irradiated CuInSe_2 single crystals / M.V. Yakushev, I.S. Tashlykov, R.D. Tomlinson, A.E. Hill, R.D. Pilkington // Material Science Forum. – 1997. – Vols. 248-249. – P. 171-176.
3. Комаров, Ф.Ф. Неразрушающий анализ поверхностей твердых тел ионными пучками / Ф.Ф. Комаров, М.А. Кумахов, И.С. Ташлыков. – Минск: Университетское, 1987. – 256 с.

In this paper, the elemental composition of the CuInSe_2 single crystals has been established. The influence of Xe^+ bombardment on elemental composition of the CIS single crystals is investigated.

Сильванович Дмитрий Александрович, аспирант кафедры экспериментальной физики Белорусского государственного педагогического университета имени Максима Танка, Минск, Беларусь, cheh_das@tut.by.

Научные руководители – *Ташлыков Игорь Серафимович*, доктор физико-математических наук, профессор, зав. кафедрой экспериментальной физики, Белорусский государственный педагогический университет имени Максима Танка, Минск, Беларусь, tashl@bspu.unibel.by.

Гременок Валерий Феликсович, доктор физико-математических наук, доцент, зав. лабораторией физики твердого тела, ГО «Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению», Минск, Беларусь, gremenok@ifttp.bas-net.by.

УДК 539.21

Ф.А. Ситкевич

МЕТОД ДЕБАЯ ДЛЯ АНАЛИЗА АТОМНЫХ КЛАСТЕРОВ МЕДИ

Нанокристаллы могут быть получены либо диспергированием большого кристалла, либо выращиванием вокруг центрального атома. Во втором случае рост частицы можно рассматривать как формирование новых координационных сфер вокруг центрального атома. Были исследованы координационные сферы, вплоть до 1000. В таблице № 1 указаны квадраты радиусов координационных сфер, их координационные числа, число атомов в объеме, ограниченном координационной сферой.

Радиусы координационных сфер и координационные числа позволили рассчитать рентгеновскую дифракционную картину на этих объектах с различными размерами для ГЦК структур.

Для расчёта интенсивности рассеивания рентгеновских лучей на кластере ограниченном определённой координационной сферой использовалась формула Дебая:

$$A^2(s) = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^n n_j (f_j)^2 \frac{\sin(2\pi s r_j)}{2\pi s r_j}, \quad (1)$$

где $A^2(s)$ – квадрат амплитуды рассеивания рентгеновского излучения, s – вектор обратного пространства, f_i – рассеивающая

способность атома n_j и r_j – координационное число и радиус j координационной сферы соответственно. Формула Дебая вытекает из Формулы (2) при усреднении структурного фактора F^2 по сфере обратного пространства. Расчёты показали, что картины дифракции изменяться при увеличении номера координационной сферы, при этом полуширина максимумов на кривых $A^2(s)$ уменьшается, то есть максимумы становятся более резкими.

$$F(h, k, l) = \sum_1^N f_j \cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j), \quad (2)$$

где f_i – атомная амплитуда рассеивания, (h, k, l) – кристаллографические индексы плоскости, $(x, y, z)_j$ – кристаллографические координаты атома.

Таблица – Характеристики координационных сфер ГЦК структур. R^2 – квадраты радиусов координационных сфер, K – их координационные числа, C – число атомов в объеме, ограниченном координационной сферой

R^2	K	C	R^2	K	C	R^2	K	C	R^2	K	C
1	12	12	26	24	790	51	48	2170	76	72	3996
2	6	18	27	96	886	52	72	2242	77	96	4092
3	24	42	28	48	934	53	72	2314	78	0	4092
4	12	54	29	24	958	54	32	2346	79	96	4188
5	24	78	30	0	958	55	144	2490	80	24	4212
6	8	86	31	96	1054	56	0	2490	81	108	4320
7	48	134	32	6	1060	57	96	2586	82	96	4416
8	6	140	33	96	1156	58	72	2658	83	120	4536
9	36	176	34	48	1204	59	72	2730	84	48	4588
10	24	200	35	48	1252	60	48	2778	85	144	4728
11	24	224	36	36	1288	61	120	2898	86	24	4752
12	24	248	37	120	1408	62	0	2898	87	144	4896
13	72	320	38	24	1432	63	144	3042	88	24	4920

Продолжение таблицы

14	0	320	39	48	1480	64	12	3054	89	96	5016
15	48	368	40	24	1504	65	48	3102	90	72	5088
16	12	380	41	48	1552	66	48	3150	91	144	5232
17	48	428	42	48	1600	67	168	3318	92	48	5280
18	30	458	43	120	1720	68	48	3366	93	144	5424
19	72	530	44	24	1744	69	96	3462	94	0	5424
20	24	554	45	120	1864	70	48	3510	95	48	5472
21	48	602	46	0	1864	71	48	3558	96	8	5480
22	24	626	47	96	1960	72	30	3588	97	240	5720
23	48	674	48	24	1984	73	192	3780	98	54	5774
24	8	682	49	108	2092	74	24	3804	99	120	5894
25	84	766	50	30	2122	75	120	3924	100	84	5978

Список литературы

1. Авдейчик, С.В. Введение в физику нанокomпозиционных машиностроительных материалов / С.В. Авдейчик, В.А. Лиопо, А.А. Рыскулов, В.А. Струк. – Гродно: ГГДУ, 2009. – 438с.
2. Миркин, Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов / Л.И. Миркин. – М.: Гос. изд. физ.-мат. лит. 1961. – 863 с.
3. Лиопо, В.А. Характеристики координационных сфер шаровых упаковок / В.А. Лиопо, А.В. Сабуть, С.С. Секержицкий, В.А. Струк // Веснік БрДУ, 2010.

Nanoclusters can be created in accordance with the principle structures of face centered cell, when nanoclusters form from solution, melt or condensation from gas environment.

Ситкевич Филипп Александрович, студент 4 курса физико-технического факультета Гродненского государственного университета имени Янки Купалы, Гродно, Беларусь, fillhome@mail.ru.

Научный руководитель – *Лиопо Валерий Александрович*, доктор физико-математических наук, профессор, профессор кафедры теоретической физики, Гродненский государственный университет имени Янки Купалы, Гродно, Беларусь, liopo@grsu.by.

УДК 539.21

А.А. Смильгин

ОЧИСТКА ПОВЕРХНОСТИ СТАЛИ КОМПРЕССИОННЫМИ ПЛАЗМЕННЫМИ ПОТОКАМИ

В статье показано, что воздействие компрессионных плазменных потоков позволяет удалять оксидные слои с поверхности стали и предоставляет возможность дополнительной модификации ее поверхностного слоя.

Целью работы являлось изучение возможности использования компрессионных плазменных потоков для удаления оксидных слоев с поверхности сталей.

Исследования проводились на конструкционной углеродистой стали 3 (0,3C, 0,2Si, 0,5Mn, масс.%). Поверхность образцов подвергалась окислению в процессе изотермического отжига 700°C в течение 3 ч на воздухе. Оксидированные образцы обрабатывались компрессионными плазменными потоками (КПП), генерируемыми магнитоплазменным компрессором компактной геометрии в атмосфере азота при давлении в камере 400 Па. Напряжение на накопительной батарее конденсатора составляло 3,5 кВ. Количество импульсов изменялось от 1 до 3. Расстояние между мишенью и катодом составляло 8 и 12 см (при этом плотность энергии, поглощенной поверхностью образца (Q), составляла ~ 20 и 10 Дж/см^2 за импульс соответственно).

Морфология поперечного сечения изучалась с помощью сканирующей электронной микроскопии на микроскопе LEO1455VP. Фазовый состав поверхностного слоя был исследован с помощью рентгеноструктурного анализа на дифрактометре ДРОН 4-13 в CuK_α излучении.

На рисунке 1а представлена фотография поперечного сечения образца стали, окисленной на воздухе. Как видно, толщина оксидного слоя составляет ~ 28 мкм. После одного импульса воздействия происходит растрескивание оксидного слоя. С ростом количества импульсов наблюдается увеличение доли удаленного оксида с поверхности стали. При трех импульсах воздействия и $Q = 10 \text{ Дж/см}^2$ на поверхности наблюдаются сохранившиеся локальные участки оксида, толщина которого не превышает 6 мкм (рис. 1б). Полное удаление оксида происходит при обработке тремя импульсами КПП с

$Q = 10 \text{ Дж/см}^2$ (рис. 1в). При этом режиме наблюдается формирование поверхностного слоя стали толщиной до 45 мкм с модифицированной структурой.

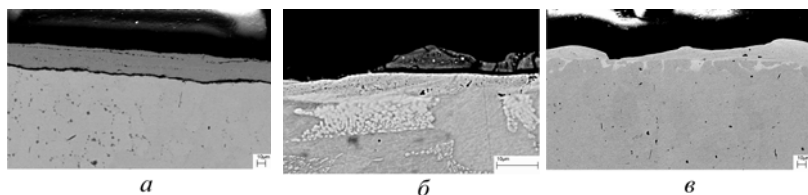


Рисунок 1 – Морфология поперечного сечения исходного образца стали 3 с оксидным слоем (а) и образцов, обработанных КПП 3 импульсами и $Q=10 \text{ Дж/см}^2$ (б), $Q=20 \text{ Дж/см}^2$ (в)

Фазовый анализ оксидного слоя на поверхности стали 3 показал присутствие в нем гематита Fe_2O_3 и магнетита Fe_3O_4 (рис. 2). Результаты анализа обработанных КПП образцов (рис. 2 и 3) подтверждают данные сканирующей электронной микроскопии. Из рисунков 2 и 3 видно, что для удаления оксидного слоя необходимо три импульса воздействия КПП при $Q = 10 \text{ Дж/см}^2$.

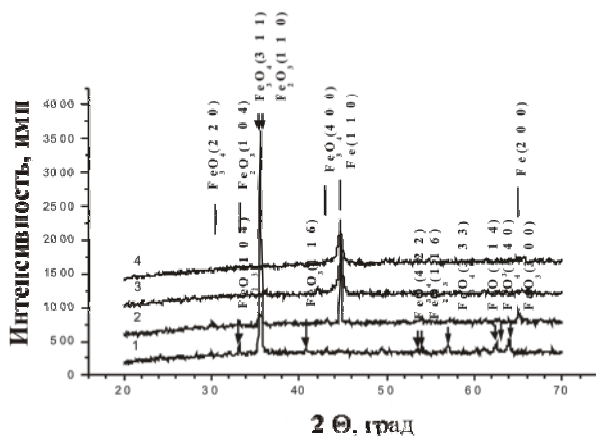


Рисунок 2 – Рентгенограммы образца стали 3 с оксидным слоем (1), и образцов обработанных КПП при $Q=20 \text{ Дж/см}^2$ одним импульсом (2), двумя импульсами (3) и тремя импульсами (4)

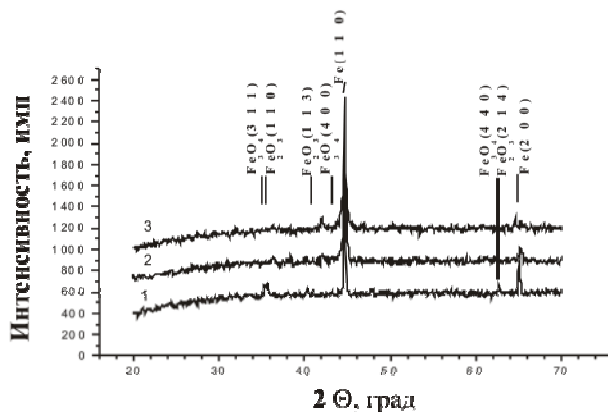


Рисунок 3 – Рентгенограммы образцов стали 3 с оксидным слоем, обработанных КПП при $Q=10$ Дж/см² одним импульсом (1), двумя импульсами (2) и тремя импульсами (3)

После воздействия плазмы в атмосфере остаточного азота на рентгенограммах в области $2\theta = 42^\circ$ появляется пик, который может быть отнесен к нестехиометрическому нитриду железа, т.к. угловое положение данного дифракционного рефлекса не соответствует известным стехиометрическим нитридам. При обработке КПП с $Q = 10$ Дж / см² интенсивность этой дифракционной линии увеличивается с ростом количества импульсов.

Таким образом, КПП, генерируемые газоразрядным магнитоплазменным компрессором, могут применяться не только для эффективной очистки поверхности железа и сталей от оксидных слоев, но и дают возможность дополнительной модификации поверхностного слоя.

The results of the structure and phase composition investigation of a carbon steel with 28 μm surface oxide layer exposed to compression plasma flows have been presented. The findings showed that change of the treatment parameters allowed to control the intensity of cleaning.

Смильгин Алина Антоновна, студентка Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь.

Научный руководитель – *Черенда Николай Николаевич*, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики твердого тела, Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь, cherenda@bsu.by.

УДК 548.4+548.7

Р.И. Стельмашок

ЗАВИСИМОСТЬ ПАРАМЕТРОВ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОТ РАЗМЕРОВ ЧАСТИЦ В НАНОДИАПАЗОНЕ

Анализируется обобщённая функция $S(r)$, описывающая зависимости свойств веществ от размера частиц в нанодиапазоне. Рассмотрена методика корректировки функции $S(r)$, полученная экспериментально.

На физические свойства веществ оказывает влияние большое число самых различных факторов. В последнее время обнаружен ещё один фактор, влияющий на свойства твёрдого тела – размерный фактор [1, 2].

Существует размерная область, в пределах которой значения параметров физических свойств не зависят от размеров частиц, формирующих образец. Трудности анализа свойств веществ в нанодиапазоне связаны со сложностями получения объекта с одинаковыми размерами частиц. При исследовании свойств веществ в нанодиапазоне, необходимо производить анализ экспериментально полученной функции $S(r)$, описывающей зависимость значений параметров физических свойств веществ от размера частиц. Зависимость физической величины от размеров частиц приведена на рисунке 1 [1].

Зависимость $S = S(r)$, приведённая на рисунке 1, наилучшим образом может быть описана функцией:

$$S(r) = \frac{S_v}{\left[\exp \left[\alpha \left(\frac{L_0}{r} - 1 \right)^{\frac{3}{2}} \right] \right]} \quad (1)$$

где α – постоянная положительная величина, характерная для данного вещества и данной физического свойства.

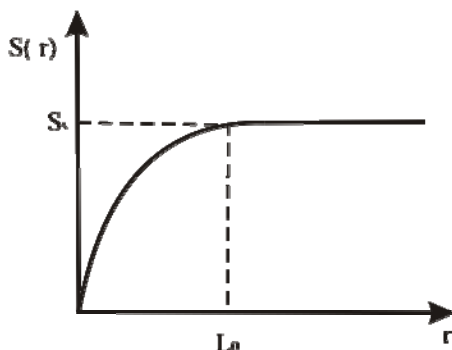


Рисунок 1 – Обобщенная функция зависимости физической величины от размера частиц. S_v – объемное значение параметра, L_0 – размерная граница между нано- и макросостоянием

Величина L_0 рассчитывается по формуле [4]:

$$L_0 = \sqrt{\frac{1,5}{\text{km}}} h(\theta_D)^{-1/2} = 230(\theta_D)^{-1/2} [\text{нм}]. \quad (2)$$

Введём новые переменные:

$$X = \left(\frac{L_0}{r} - 1 \right)^{3/2}, \quad Y = \ln \frac{S_v}{S(r)} \quad (3)$$

Тогда

$$Y = \alpha X. \quad (4)$$

Прямая (4) проходит через начало координат.

Угол наклона прямой φ определяет параметр $\alpha = \text{tg}(\varphi)$. Если по экспериментально зарегистрированной зависимости $S(r)$ стандартным способом построить прямую $Y(X)$, то в общем случае прямая регрессии может не пройти через начало координат.

Если линия регрессии R при $Y = 0$ отсекает на оси X отрезок $(-A)$, это значит что была допущена ошибка при определении $S(r)$. В этом случае в формулу (4) нужно ввести поправку:

$$Y = \alpha(X + A). \quad (5)$$

Таким образом, в результате анализа литературных данных зависимостей $S(r)$ доказана справедливость анализируемой обобщённой функции $S(x)$.

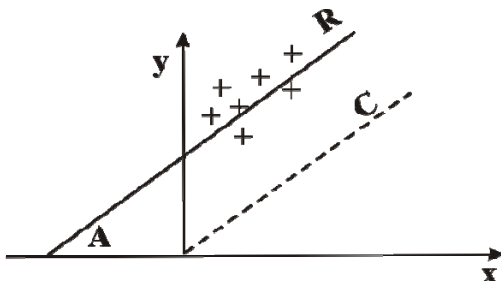


Рисунок 2 – Зависимость Y от X при наличии систематической ошибки определения $S(r)$. R – линия регрессии, C – скорректированная линия регрессии (см. (4)-(5))

Список литературы

1. Гусев, А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А.И. Гусев. – М.: Физ.-мат. лит, 2005. – 416 с.
2. Лиопо, В.А. Введение в физику наноразмерных частиц / В.А. Лиопо, В.А. Струк, С.А. Авдейчик // Промышленность региона: проблемы и перспективы инновационного развития. – Гродно: ГГАУ, 2008. – С. 223-272.
3. Ajayan, P. M. Nanocomposite science and technology / P.M. Ajayan, L.S. Schadler, A.V. Braun. – Willey. – VCY. GmbH ICo KgaA. – 2004. – 230 p.
4. Лиопо, В.А. Размерная граница между нано и объёмным состояниями: теория и эксперимент / В.А. Лиопо // Веснік ГрДУ. Серія 2. – 2007. – № 2. – С. 65-71.

We analyze the generalized function $S(r)$, describing the dependence of the properties of substances on the size of the particles in the nanoscale. The technique of adjusting the function $S(r)$, obtained experimentally.

Стельмашок Рената Иосифовна, студентка 3 курса физико-технического факультета Гродненского государственного университета имени Янки Купалы, Гродно, Беларусь, Renata_02@tut.by.

Научный руководитель – *Лиопо Валерий Александрович*, доктор физико-математических наук, профессор, профессор кафедры теоретической физики, Гродненский государственный университет имени Янки Купалы, Гродно, Беларусь, liopo@grsu.by.

УДК 534.28

С.С. Стеценко, А.В. Хорольский, В.В. Прокопенко, А.Н. Гетало

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕТИЛСИЛОКСАНОВ

В работе обсуждаются результаты экспериментального исследования некоторых физических свойств полиметилсилоксанов.

Полиметилсилоксановые жидкости – кремнийорганические жидкие полимеры, широко распространенные в самых различных областях современной промышленности.

Практическая ценность полиметилсилоксанов определяется работоспособностью в широком температурном диапазоне и малой зависимостью их вязкости от температуры. Жидкие полиметилсилоксаны обладают низким давлением паров, высокой сжимаемостью, повышенной радиационной стойкостью, высокими диэлектрическими показателями, устойчивостью к окислению при высоких температурах [1, 2].

Нами проведены измерения плотности (ρ), вязкости (η_s), скорости распространения (c) звука в интервале температур 213–293 К. Скорость распространения звука измерялась на частоте 27,5 МГц импульсно-фазовым методом с погрешностью $\sim 0,1\%$. Плотность определялась пикнометрическим методом с погрешностью $\sim 0,05\%$ [3]. Полученные экспериментальные данные и результаты расчета модуля упругости с помощью соотношения $K_0 = \rho \cdot c^2$ приведены в таблице 1.

Для данных жидкостей (ПМС-5, ПМС-10) во всем исследуемом интервале температур плотность и скорость звука монотонно уменьшаются с ростом температуры (рис. 1, 2).

Температурная зависимость модуля упругости описывается следующим уравнением [3, 4]:

$$K_0 = \gamma \frac{RT}{V_M} \exp\left(\frac{\Delta\Phi_{\eta}^{\neq}}{RT}\right), \quad (1)$$

где $\gamma = C_p/C_V$ – отношение теплоемкости при постоянном давлении C_p к теплоемкости при постоянном объеме C_V , R – газовая постоянная, V_M – мольный объем, $\Delta\Phi_\eta^\#$ – изменение свободной энтальпии вязкого течения.

Таблица 1

$T, \text{ К}$	ПМС-5				ПМС-10			
	$\rho, \text{ кг}\cdot\text{м}^{-3}$	$c, \text{ м}\cdot\text{с}^{-1}$	$\eta_s, \text{ мПа}\cdot\text{с}$	$K_0 \cdot 10^{-7}, \text{ Н}\cdot\text{м}^{-2}$	$\rho, \text{ кг}\cdot\text{м}^{-3}$	$c, \text{ м}\cdot\text{с}^{-1}$	$\eta_s, \text{ мПа}\cdot\text{с}$	$K_0 \cdot 10^{-7}, \text{ Н}\cdot\text{м}^{-2}$
213	991,0	1240	47,9	152,4	1015,2	1257	102,6	160,4
223	981,5	1210	33,8	143,7	1006,0	1224	70,0	150,7
233	972,0	1177	24,2	134,7	997,0	1191	47,5	141,4
243	962,4	1146	17,9	126,4	987,5	1157	35,0	132,2
253	952,7	1110	15,2	117,4	978,5	1124	26,5	123,6
273	934,7	1043	8,9	101,7	960,0	1057	15,3	107,3
293	916,3	967	5,0	85,7	939,8	993	10,0	92,7

Температурная зависимость коэффициента сдвиговой вязкости в пределах ошибок эксперимента описывается соотношением Эйринга-Френкеля [3, 4]:

$$\eta_s = \frac{hN_A}{V_M} \exp\left(\frac{\Delta\Phi_\eta^\#}{RT}\right), \quad (2)$$

где h – постоянная Планка, N_A – число Авогадро, $\Delta\Phi_\eta^\#$ – изменение свободной энтальпии вязкого течения.

Коэффициент сдвиговой вязкости уменьшается с ростом температуры по экспоненциальной зависимости (см. рис. 3 и уравнение 2).

Возможность применения соотношения (2) к исследуемым нами жидкостям следует из зависимости $\ln \eta_s = f(T^{-1})$. На рис. 4, как пример, приведена зависимость $\ln \eta_s = f(T^{-1})$ для ПМС-5 и ПМС-10.

Анализ экспериментальных данных показал, что акустические спектры исследуемых объектов в изученном интервале частот и

температур описываются уравнением $\alpha \cdot f^{-2} = A \cdot [1 + (f/f_p)^2]^{-1} + B$, где A и B – параметры, независимые от частоты; f_p – частота релаксации, с одним временем релаксации [5].

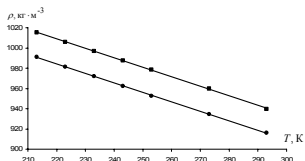


Рисунок 1 – Зависимость $\rho = f(T)$ для ●- ПМС-5, ■- ПМС-10

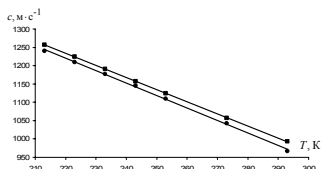


Рисунок 2 – Зависимость $c = f(T)$ для ●- ПМС-5, ■- ПМС-10

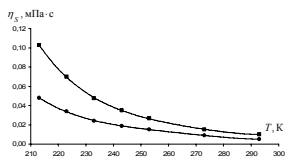


Рисунок 3 – Зависимость $\eta_s = f(T)$ ●- ПМС-5, ■- ПМС-10

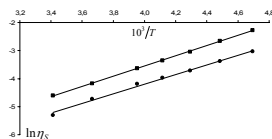


Рисунок 4 – Зависимость $\ln \eta_s = f(T^{-1})$ ●- ПМС-5, ■- ПМС-10

Список литературы

1. Шахнович, М.И. Синтетические жидкости для электрических аппаратов / М.И. Шахнович. – М.: Энергия, 1972. – 199 с.
2. Андрианов, К.А. Кремнийорганические соединения / К.А. Андрианов. – М.: ГНТИХЛ, 1955. – 521 с.
3. Руденко, О.П. Експериментальні методи визначення поглинання звуку в рідинах. Методичні рекомендації для студентів фізичних спеціальностей / О.П. Руденко, В.С. Сперкач. – Полтава, 1992. – 68 с.
4. Френкель, Я.И. Кинетическая теория жидкостей / Я.И. Френкель. – Л.: Наука, 1975. – 375 с.
5. Глестон, С. Теория абсолютных скоростей реакции / С. Глестон, К. Лейдер, Г. Эйринг. – М.: ИЛ, 1940. – 584 с.

The results of an experimental investigation of some physical properties of polydimethylsiloxanes are discussed.

Стеценко Сергей Анатольевич, аспирант физико-математического факультета Полтавского национального педагогического университета имени В.Г. Короленко, Полтава, Украина.

Хорольский Алексей Викторович, аспирант физико-математического факультета Полтавского национального педагогического университета имени В.Г. Короленко, Полтава, Украина.

Прокопенко Виталий Владимирович, аспирант физико-математического факультета Полтавского национального педагогического университета имени В.Г. Короленко, Полтава, Украина.

Гетало Андрей Николаевич, аспирант физико-математического факультета Полтавского национального педагогического университета имени В.Г. Короленко, Полтава, Украина.

Научный руководитель – *Руденко Александр Пантелеймонович*, доктор физико-математических наук, профессор, академик АНВШ Украины, Полтавский национальный педагогический университет имени В.Г. Короленко, Полтава, Украина, fizika_rudenko@meta.ua.

УДК 535.37

Д.С. Тарасов, Т.И. Ермилова

ОСОБЕННОСТИ ПОГЛОЩЕНИЯ И ИСПУСКАНИЯ ИНДОТРИКАРБОЦИАНИНОВОГО КРАСИТЕЛЯ С ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕМ В МАЛОПОЛЯРНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

В работе приведены результаты изучения спектральных свойств индоотрикарбоцианинового красителя с полиэтиленгликолем в малополярных органических растворителях, таких как дихлорбензол и хлороформ.

Способность катионных полиметиновых красителей (ПК) к существованию в растворах в виде равновесной смеси нескольких типов ионных форм может приводить к зависимости фотофизических свойств фотосенсибилизаторов от концентрации, температуры, состава растворителя и т.д. Изучение состояния ионных равновесий также обусловлено возможностью дополнительного контроля чистоты новых соединений.

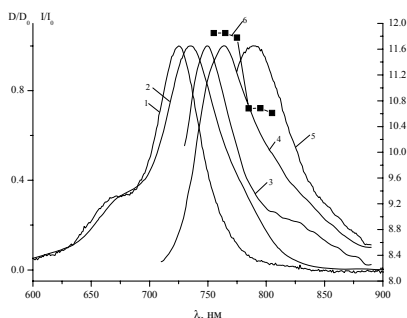


Рисунок 1 – Спектры поглощения ПК (1,2), флуоресценции (3 – $\lambda_{\text{в}}=720$ нм, 4 – $\lambda_{\text{в}}=700$ нм, 5 – 770 нм) и поляризационный спектр (6) в этаноле (1, 3) и в хлороформе (2, 4, 5, 6)

При переходе от этанола к неполярному хлороформу для исследованного ПК (рис. 1) наблюдается bathochromное смещение максимума длинноволновой полосы поглощения с 725 нм в 735 нм, увеличивается полуширина с 47 нм до 63 нм.

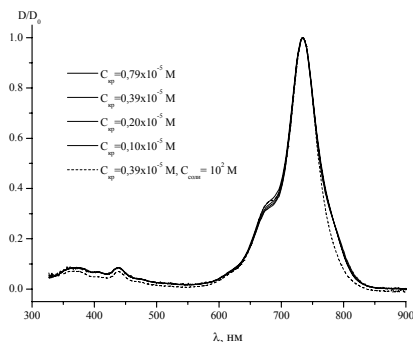


Рисунок 2 – Спектры поглощения ПК в хлороформе при различных концентрациях и при добавлении соли тетрабутиламмонийбромид

Форма основной полосы поглощений исследованного ПК в хлороформе отличается от спектра в этаноле присутствием плеча на длинноволновом краю спектра при $\lambda = 780$ нм. При изменении концентрации оптическая плотность растворов не подчиняется закону

Бера. Вклад дополнительной полосы в суммарный спектр поглощения возрастает при разбавлении раствора. Так при уменьшении концентрации раствора от $C = 10^{-5}$ М до $C = 10^{-6}$ М отношение оптической плотности в максимуме к плотности на $\lambda = 780$ нм уменьшается с 2,83 до 2,70. При этом на длине волны $\lambda = 775$ нм в спектрах поглощения присутствует изобестическая точка. Все это указывает на наличие в растворе двух поглощающих центров, соотношение долей которых зависит от концентрации. Введение растворимой в органических растворителях соли тетрабутиламмоний бромида приводит к деформации спектра поглощения в сторону увеличения поглощения в максимуме основной полосы поглощения и уменьшения поглощения в области ее длинноволнового плеча. Уже при введении 10^{-5} М соли наблюдается уменьшение относительной интенсивности длинноволнового плеча, а при концентрации соли 10^{-2} М оно полностью исчезает, одновременно уменьшается полуширина основной полосы поглощения. Относительный вклад коротковолновых полос поглощения ПК при введении соли в целом уменьшается.

Форма спектров флуоресценции исследованного ПК в малополярных растворах зависит от длины волны возбуждающего света (рис. 3). При возбуждении в максимуме дополнительной полосы ПК в хлороформе ($\lambda = 770$ нм) в спектрах флуоресценции появляется полоса с максимумом на $\lambda = 791$ нм. В поляризационном спектре при возбуждении на $\lambda = 735$ нм, где возбуждаются обе компоненты, по мере движения длины волны регистрации в длинноволновую область значение степени поляризации флуоресценции изменяется с 11,9 % до 10,5 %. Спектры возбуждения флуоресценции ПК в малополярных растворителях оказываются зависимыми от длины волны регистрации и не повторяют спектр поглощения. Полученные результаты свидетельствуют о том, что в растворе присутствуют два флуоресцирующих центра.

Вследствие ассоциации полиметиновых красителей в растворах могут присутствовать нелюминесцирующие агрегаты Н-типа, максимум поглощения которых смещен в коротковолновую сторону относительно поглощения мономеров. В связи с тем, что обе выявленные компоненты в малополярных растворителях проявляются во флуоресценции, то

двухкомпонентность раствора исследованного ПК не обусловлена ассоциацией молекул красителя.

Таким образом, полученные экспериментальные данные позволяют заключить, что молекулы красителя в малополярных растворителях присутствуют в виде различных ионных форм: более коротковолновая компонента соответствует контактными ионным парам, а длинноволновая – свободным ионам.

The ionic balance manifestations of water-soluble cyanine dyes with PEGs in the low-polarity solvents, such as dichlorobenzene and chloroform, has been studied.

Тарасов Дмитрий Сергеевич, аспирант Белорусского государственного университета, Минск, dmitrij-tarasov@list.ru.

Ермилова Татьяна Игоревна, студентка 5-ого курса физического факультета Белорусского государственного университета, Минск, tatyana.ig21@gmail.com.

Научные руководители – *Воропай Евгений Семенович*, доктор физико-математических наук, профессор, Белорусский государственный университет, voropay@bsu.by.

Самцов Михаил Петрович, доктор физико-математических наук, НИИПФП имени Севченко, Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь.

УДК 539.211

A.I. Turavets

TOPOGRAPHY AND WETTABILITY OF $\text{Pb}_{0.25}\text{Sn}_{1.75}\text{S}_2$ THIN FILMS

PbSnS thin films were prepared by hot-wall vacuum evaporation (HWVE) and effect of substrate temperature on surface morphological properties was thoroughly investigated by means of atomic force microscopy and water contact angle techniques, respectively.

Most of the present global energy production is accomplished by burning fossil fuels. However, the inherent problems associated with the use of fossil fuels such as their limited availability and the environmental issues force mankind to look for new, more sustainable long-term energy solutions to provide the future energy supply. One of the most powerful alternatives for

future large-scale electricity production is photovoltaics, that is, the conversion of sunlight directly into electricity.

Solar cell energetic demands new direct band gap materials instead of current dominant technology based on Si, Cu(In,Ga)Se₂ and CdTe because of indirect band gap of crystalline silicon, high toxicity of cadmium and strong limitation of indium in nature.

In presented paper we report the properties of thin films of lead tin sulfide (PbSnS). Both PbS (band gap 0.37 eV) [1] and SnS (band gap 1.3 eV) [2] are promising materials in photovoltaic, infrared detection and other optoelectronic devices. These two binary compounds have been extensively studied by many research groups. However, Sn_{1-x}Pb_xS is only rarely described in literature [3] and there is no detailed report on the surface structural behavior with respect to growth temperature.

Hot wall vacuum deposition method (HWVD) has been used for thin IV-VI films deposition for some decades [4]. The method showed high efficiency and economy because it is concerned with the film growth under conditions close to thermodynamic equilibrium and with a minimum loss of material [5]. HWVD has contributed significantly to the growth of high quality epitaxial thin films with smooth surfaces.

The proper amounts of the elements of 99.999% purity Pb, Sn and S were used to prepare the solid solution initial ingots of bulk material. The mixture is sealed under $1.3 \cdot 10^{-1}$ Pa vacuum in quartz tube. It was placed vertically in an electric furnace and kept at 450 °C for 7 days and after that at 700 °C for 10 days. In order to avoid explosions due to the sulfur vapour pressure, the tube was heated slowly (25 °C/h). Then the product was ground and mixed in an agate mortar, sealed in a silica glass tube and reheated at 700 °C for 10 days. Crushed powder was used as the raw material for the HWVD the PbSnS thin films onto glass substrates. The chamber pressure was about $1.3 \cdot 10^{-3}$ Pa. Walls temperature and deposition time were constant 590 °C and 30 min, respectively, during deposition process, while the substrate temperature was varied from 268 °C to 361 °C. The substrate temperature was measured using a Chromel–Alumel

thermocouple in contact with substrate surface. Comparisons were drawn in terms of the structure, the elemental composition, the surface morphology and the surface wettability of the semiconductor films.

The surface morphology, crystalline structure and the grain size of thin films were investigated and analyzed using atomic force microscopy (AFM). Atomic force microscopy (AFM) study of samples was performed using NT-206 microscope («Microtestmashines») in the contact mode with silicon cantilever tips CSC21 («MicroMash»). Roughness values in this paper refer to the average surface roughness values, R_a , calculated from the AFM surface topographic data. Contact angle measurement was based on the sessile-drop method described in [6] (Fig 1). The wetting agent was doubly distilled water.

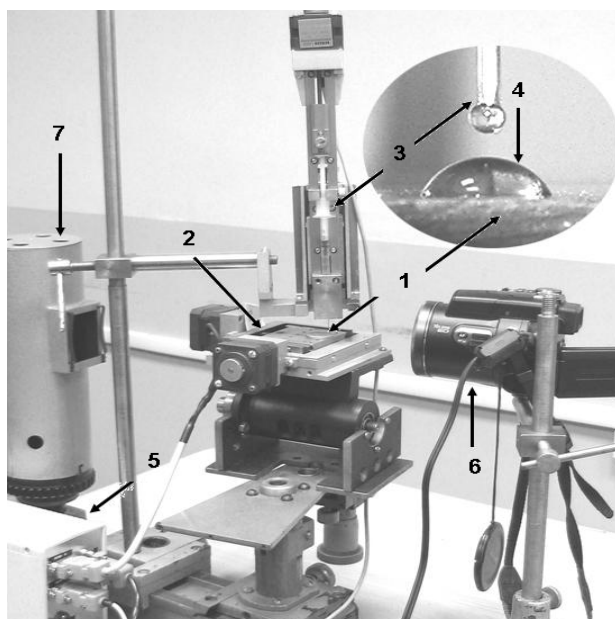


Figure 1 – Equipment for contact angle measurements:
1 – sample; 2 – device of positioning of the sample; 3 – syringe; 4 – water drop;
5 – block of electronics; 6 – digital camera; 7 – source of monochromatic light

The surface topography of PbSnS thin films was characterized using the AFM operated in contact mode. Fig. 2 shows a typical large area ($5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$) topography image. The AFM studies showed that the increase in temperature of a substrate was accompanied by cardinal change of structure of a surface and growth of the average surface roughness of PbSnS films (from 25.8 nm. to 72.6 nm.) (Table). It is clear from the AFM-images (Fig. 2. A) that at the substrate temperature 268°C the surface of the PbSnS films is smooth with irregular blurred hill shape granules and voids.

With the increase of the substrate temperature, the voids disappear and the number of granules on the surface of the films increased. For the films deposited at substrate temperatures 330°C granules fill the entire PbSnS surface. These granules are grown randomly with irregular shapes and sizes. It also appears that the grown granules are loosely packed together and form a highly rough surface. The average grain size, evaluated using a standard statistical averaging technique, is about $1,4 \times 0,8 \times 0,2\mu\text{m}$. Dotlike features were observed over large areas of the PbSnS films prepared at 361°C as depicted in Fig. 2, C. It shows a flat, uniform and dense grain structure. These microstructures with an average diameter of $1\mu\text{m}$ and height of 90 nm are subdivided into layers. They always parallel to the substrate surface. For this case, the particles were distributed homogeneously on the surfaces and a difference in number and size with increasing substrate temperatures is observed.

Table – The characteristics of the PbSnS thin films

Sample	№1	№2	№3
$T_{\text{sub}}, ^\circ\text{C}$	268	330	361
R_{a}, nm	25.8	33.1	72.6
CA, degrees	70,7	100,7	112,0

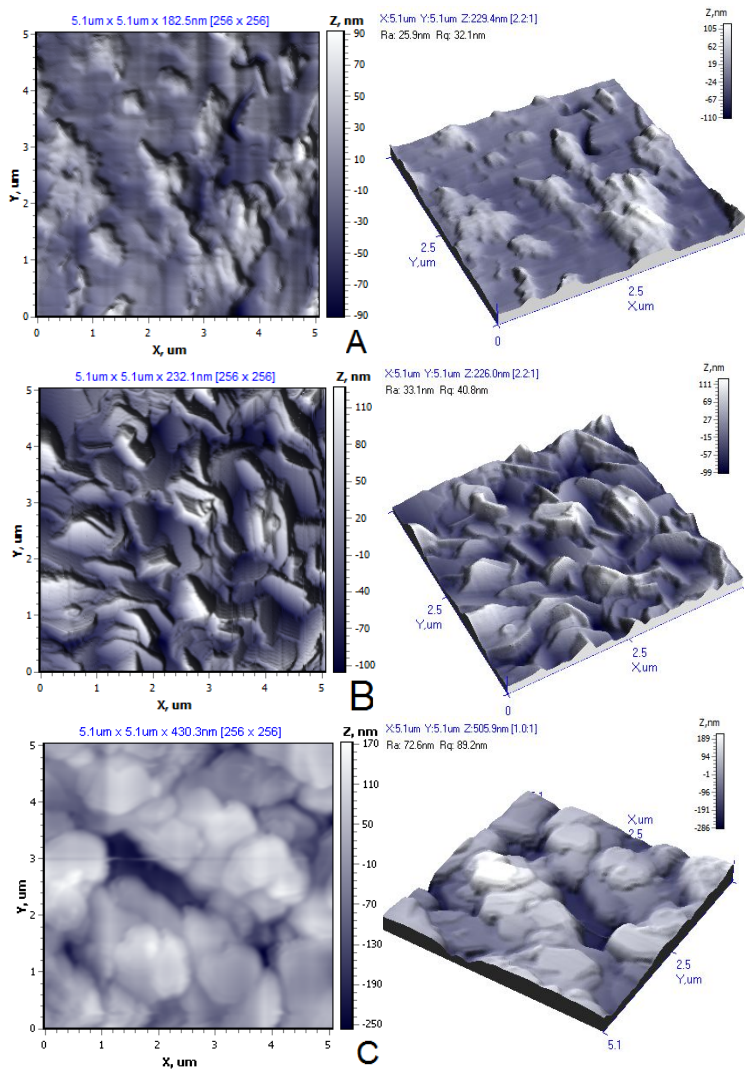


Figure 2 – AFM-images of the surface of three different samples (2 and 3 dimensional) (A) $T_{\text{sub}}=268\text{ }^{\circ}\text{C}$. (B) $T_{\text{sub}}=330\text{ }^{\circ}\text{C}$. (C) $T_{\text{sub}}=361\text{ }^{\circ}\text{C}$



Figure 3 – Water drop on the surface of PbSnS thin films (A) $T_{\text{sub}}=268^{\circ}\text{C}$. (B) $T_{\text{sub}}=330^{\circ}\text{C}$. (C) $T_{\text{sub}}=361^{\circ}\text{C}$

An empirical diagnostic method for evaluation of thin film solar cell absorbers is the measurement of water contact angle on its surface. Lokhande et al. [7] reported the presence of local inhomogeneities, chemical composition and surface morphology in CIS film is directly related to the surface water contact angle, which in fact has direct relation with solar absorption.

As it is seen from the wettability test results surfaces reveal hydrophobic behavior at temperatures 330°C and 361°C (Table, Fig. 3). Water contact angle increases from 70.7° to 112.0° . This situation is attributed to change in chemical composition, grain size and surface roughness of the PbSnS films.

We consider that reduction in the value of water contact angle resulted from reduction in the surface energy. Therefore we are going to conduct further experiments in respect of the surface energy of thin films PbSnS.

Our measurements for surface water contact angle are in well agreement to that of reported by Lokhande et al. [7].

The AFM studies show that the increase in temperature of a substrate was accompanied by cardinal change of structure of a surface and growth of the average surface roughness of PbSnS films, CA increased too. Surfaces reveal hydrophobic behavior at temperatures 330°C and 361°C .

References

1. Schooler, R.B., Dixon J.R., Optical Constants of Lead Sulfide in the Fundamental Absorption Edge Region, *Physical Review*, 137 (1965), A667.
2. Bube, R.H., *Photoconductivity of Solids*, Wiley, New York, (1960), p. 233.

3. Thangaraju, B. Polycrystalline Lead Tin Chalcogenide Thin Film Grown by Spray Pyrolysis / B. Thangaraju, P. Kaliannan // Crystal Research and Technology, 35 (2000). – 71-75.
4. Paić M., Paić V., Formation of Pb during epitaxial growth of PbS on KCl in a vitreous silica hot wall system, Journal of Materials Science, 7(1972), 1260-1260.
5. Lopez-Otero A., Hot wall epitaxy, Thin Solid Films, 49 (1978), p. 3-57.
6. Tashlykov I.S., Baraishuk S.M., Element composition, topography and water wettability of Cr^+ irradiated graphite, Izvestia VUZov. Powder metallurgy and functional coatings. 1 (2008), 30-35.
7. Lokhande C.D., Barkschat A., Tributsch H., Contact angle measurements: an empirical diagnostic method for evaluation of thin film solar cell absorbers (CuInSe_2), Solar Energy Materials & Solar Cells, 79 (2003), 293-304.

В данной работе исследуется топография и смачиваемость плёнок PbSnS , полученных методом «горячей стенки» на стеклянной подложке.

Anton Turavets, phd. Stud, Belarusian State Pedagogical University, Minsk, anton_turavets@mail.ru.

Scientific supervisor – *Igor Tashlykov*, prof. dr., Belarusian State Pedagogical University, Minsk, tashl@bspu.unibel.by.

УДК 541.64-412, 538.248

А.А. Харченко

СУПЕРПАРАМАГНЕТИЗМ НАНОКЛАСТЕРОВ КОБАЛЬТА В ПЛЕНКЕ ПОЛИИМИДА

Пленки полиимида (ПИ) толщиной 40 мкм были имплантированы ионами Co^+ энергией 40 кэВ в интервале доз $D = 2.5 \cdot 10^{16} - 7.5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ при плотности ионного тока $j = 4.0 \text{ мкА} / \text{см}^2$. Показано формирование кластеров кобальта, находящихся в суперпарамагнитном состоянии, а также увеличение размеров кластеров и появление межкластерного взаимодействия с ростом дозы имплантации.

Эффективным методом создания наноструктурных композитов с широким спектром магнитных свойств является ионная имплантация полимеров. Формирование магнитных наночастиц при имплантации ионов металлов позволяет рассматривать такие материалы как

перспективные для приборов спинтроники, устройств записи, хранения и считывания информации [1].

В настоящей работе приведены исследования суперпарамагнитных характеристик кластеров кобальта, сформированных в пленке полиимида ионной имплантацией.

Методика эксперимента Пленки полиимида (ПИ) толщиной 40 мкм были имплантированы ионами Co^+ энергией 40 кэВ в интервале доз $D = 2.5 \cdot 10^{16} - 7.5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ при плотности ионного тока $j = 4.0 \text{ мкА / см}^2$ в остаточном вакууме 10^{-5} Торг на импланторе ИЛУ-3. Температурные зависимости намагниченности регистрировались сверхпроводящим квантовым интерференционным магнитометром SQUID XL – 5 в температурном диапазоне 4,5- 300 К в геометрии, когда магнитное поле лежит в плоскости пленки. Измерение температурных зависимостей намагниченности проводилось при охлаждении образца в двух режимах, а именно без магнитного поля (Zero Field Cooled regime; ZFC режим) и в магнитном поле 1 мТл (Field Cooled regime; FC режим).

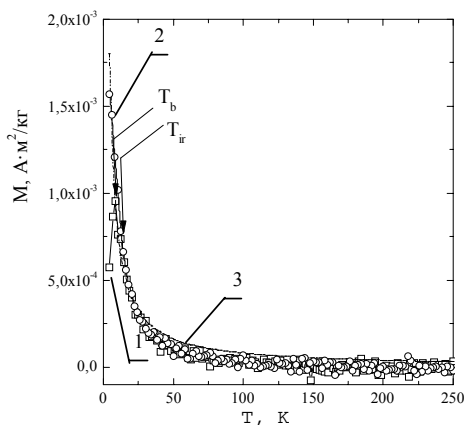


Рисунок 1 – Температурные зависимости намагниченности нанокластеров кобальта в полиимиде, имплантированном дозой $D=5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$, измеренные в режиме ZFCM (1) и FCM (2). Пунктирная линия (3) – теоретический расчет по формуле Ланжевена

При имплантации ионов кобальта в пленки полиимида дозой $5 \cdot 10^{-16} \text{ см}^{-2}$ наблюдается положительная магнитная восприимчивость, в то время как исходные пленки полиимида являются диамагнитными. Температурные зависимости намагниченности для образца, имплантированного дозой $5 \cdot 10^{-16} \text{ см}^{-2}$, измеренные для случаев охлаждения образца без магнитного поля (ZFCM режим, кривая 1) и в магнитном поле (FCM режим, кривая 2) показаны на рис. 1. Как видно в ZFC режиме намагниченность уменьшается с увеличением температуры, в то время как в FC режиме измерения наблюдается ее рост до температур, при которых тепловая энергия достаточна для преодоления энергии анизотропии барьеров, при которых происходит разблокировка направлений магнитных моментов кластеров. Такую температуру принято называть температурой блокировки T_b . Измеренная в ZFC режиме температурная зависимость намагниченности имеет максимум при $T_b = 10 \text{ K}$, а расщепление кривых ZFCM и FCM происходит при температуре $T_{ir} = 11 \text{ K}$. Узкий пик, а также близость температур T_{ir} и T_b свидетельствуют о малом разбросе частиц по размерам и отсутствии магнитного взаимодействия в ансамбле наночастиц кобальта в полимерной матрице.

Температурная зависимость намагниченности в суперпарамагнитной области, т.е. при температурах выше температуры расщепления кривых ZFCM и FCM, может быть описана известным уравнением Ланжевена для среднего магнитного момента кластера кобальта [2]:

$$M = M_s (\coth x - 1/x), \quad (1)$$

где M_s – намагниченность насыщения, $x = \mu_p B / k_B T$, μ_p – средний магнитный момент кластера, B – индукция магнитного поля, k_B – постоянная Больцмана, T – температура.

Пунктирная линия 3 на рис. 1 показывает аппроксимацию температурной зависимости намагниченности в суперпарамагнитной области уравнением Ланжевена. Видно, что уравнение 1 достаточно хорошо описывает экспериментальную зависимость, что указывает на

независимость среднего магнитного момента кластера μ_p от температуры и отсутствие магнитного взаимодействия между кластерами.

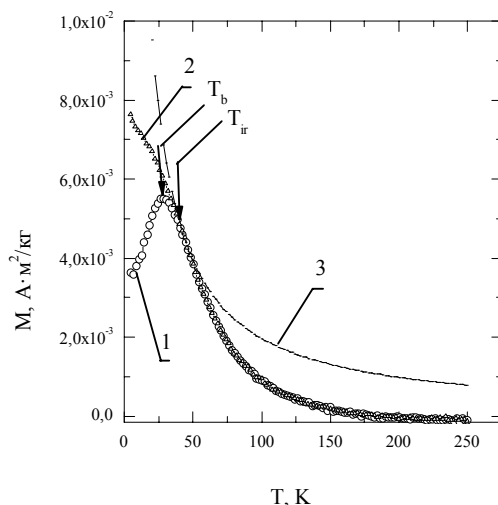


Рисунок 2 – Температурные зависимости намагниченности нанокластеров кобальта в полиимиде, имплантированном дозой $D=7,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$, измеренные в режиме ZFCM (1) и FCM (2). 3 – теоретический расчет по формуле Ланжевена

На рис. 2 приведены температурные зависимости намагниченности полиимида, имплантированного дозой $D = 7.5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$, для режимов ZFCM (кривая 1) и FCM (кривая 2). Как и следовало ожидать, увеличение дозы имплантации приводит к увеличению размеров формирующихся магнитных кластеров, о чем свидетельствует сдвиг максимума на температурной зависимости намагниченности в высокотемпературную область и увеличение температуры блокировки до $T_b = 30 \text{ K}$.

Как видно, экспериментальная температурная зависимость намагниченности характеризуется более быстрым спадом по сравнению с теоретическим расчётом (пунктирная линия 3). Такое расхождение может быть связано как с уменьшением магнитного момента кластера вследствие возрастания степени спинового внутрикластерного

беспорядка при повышении температуры [3], так и с появлением межкластерного магнитного взаимодействия при увеличении размеров и числа кластеров с увеличением дозы имплантации. Последнее хорошо согласуется со значительным уширением пика на кривой ZFCM при увеличении дозы. Взаимодействие может быть как диполь – дипольным, так и взаимодействием Рудермана-Киттеля-Касуя-Йосиды (РККИ взаимодействие), за счет π -электронов графитоподобных кластеров в приповерхностном модифицированном слое.

Таким образом, имплантация полиимида ионами кобальта с энергией 40 кэВ в интервале доз от $5 \cdot 10^{16}$ до $7,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ при плотности ионного тока $j = 4,0 \text{ мкА} / \text{см}^2$ приводит к формированию в приповерхностной области нанокластеров кобальта, которые находятся в суперпарамагнитном состоянии при комнатной температуре. Температурная зависимость намагниченности кластеров кобальта в полиимиде формирующихся при дозах до $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ в суперпарамагнитной области температур хорошо описывается уравнением Ланжевена. Увеличение размеров кластеров при больших дозах приводит к межкластерному магнитному взаимодействию и более резкому уменьшению намагниченности, чем предсказывает уравнение Ланжевена.

Список литературы

1. Battle, X. Finite – size effects in fine particles: magnetic and transport properties / X. Battle, A. Labarta // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2002. – Vol. 35. – P. R15 – R42.
2. Китель, Ч. Введение в физику твердого тела / Ч. Китель. – М.: Гос. изд. физ.-мат. лит. «Наука», 1978. – 696 с.
3. Lin, X.M. Control of cobalt nanoparticle size by the germ-growth method in inverse micelle system: Size-dependent magnetic properties / X.M. Lin [et al.] // J. Mater. Res. – 1999. – Vol. 14. – P. 1542.5.

Static magnetic properties of polyimide films implanted by Co ions with energy 40 keV with fluence range $5 \cdot 10^{16} - 7,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ have been investigated. Formation of cobalt nanoclusters was observed. Superparamagnetic behavior of cobalt nanoclusters can be described by Langeven equation at fluence lower than $7,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$.

Харченко Андрей Андреевич – аспирант физического факультета Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь, ХааТМ@mail.ru.

Научный руководитель – *Лукашевич Михаил Григорьевич*, кандидат физико-математических наук, доцент, кафедра физики полупроводников, Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь.

УДК 541.64-412

А.А. Харченко, Е.А. Колесник

ФОРМИРОВАНИЕ НИЗКОРАЗМЕРНЫХ СТРУКТУР НА ПЛЕНКЕ ПОЛИИМИДА

Низкоразмерные структуры в виде углублений на поверхности пленки полиимида сформированы фокусированными ионными пучками золота и железа диаметром 1 мкм в интервале доз $1.0 \cdot 10^{16} - 1.0 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$. Методами АСМ показано, что глубина формирующихся структур превышает проецированный пробег имплантируемых ионов, а шероховатость дна углублений меньше шероховатости исходной пленки.

Метод ионной имплантации в полупроводниковые материалы, широко используемый в микроэлектронике, является весьма эффективным при модификации электрофизических характеристик твердых тел, позволяющий модифицировать механические, электрические, оптические свойства, а также изменять в широких пределах проводимость диэлектриков [1-3]. Особый интерес представляет проведение имплантации с помощью фокусированных ионных пучков, что позволяет создавать электронные системы, в которых один или несколько размеров сравнивается с характеристикой электронов, т.е. когда следует ожидать проявления классических или квантовых размерных эффектов. В [4] рассмотрено изменение морфологии поверхности ряда полимеров при имплантации ионами металлов высокими дозами в непрерывном режиме и установлены закономерности изменения шероховатости. Имплантация полимерной пленки фокусированным ионным пучком представляется важной при создании гибких проводящих как не магнитных, так и магнитных пассивных элементов электронной техники сверхмалых размеров, создании функциональных элементов нанопотоники. Так, современные источники фокусированных ионных пучков позволяют формировать локальные включения с размерами менее 10 нм [5]. Основная цель данной работы состояла в установлении закономерностей изменения размеров формирующихся структур на пленке полиимида при имплантации фокусированным пучком ионов железа и золота с энергией 100 кэВ заданного диаметра.

Пленки полиимида ($C_{22}H_{10}O_5N_2$) (ПИ) толщиной 40 мкм имплантировались ионами железа (Fe^+) и золота (Au^+) с энергией 100 кэВ в интервале доз $D = 10^{16} \div 10^{18} \text{ см}^{-2}$ при плотности тока 4 нА/см². Имплантация проводилась на ускорителе HIKARI при комнатной температуре в остаточном вакууме 10^{-8} Торр. Диаметр пучка на полимерной пленке не превышал 1 мкм, а длина сканирования по поверхности 1 мм.

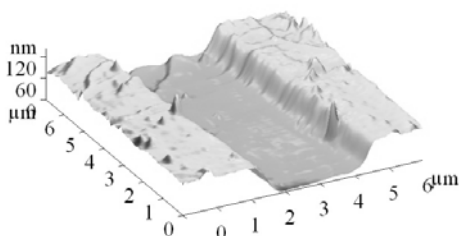


Рисунок 1 – Трёхмерное АСМ изображение поверхности полиимида, имплантированного фокусированным пучком Au^+ диаметром 1 мкм дозой $D = 10^{18} \text{ см}^{-2}$.

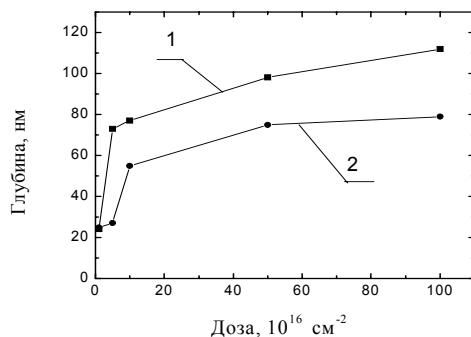


Рисунок 2 – Зависимость глубины формирующихся углублений в полиимиде при имплантации ионов железа (1) и золота (2) от дозы имплантации

ионами металлов происходит формирование углублений вследствие

Исследование морфологии поверхности модифицированной имплантацией полимерной плёнки проводилось методом атомно-силовой микроскопии при комнатной температуре в полуконтактной моде на частоте 145 кГц на приборе Solver P-47. Использовались кантилеверы серии NSG 01 с радиусом закругления 10 нм.

Расчет пробегов ионов железа и золота в полиимиде, проведенный с помощью программы SRIM [6], показал, что проецированный пробег ионов железа и серебра равен 110 и 60 нм со стандартным среднеквадратичным отклонением $\Delta R_p = 30 \text{ нм}$ и $\Delta R_p = 9 \text{ нм}$ соответственно.

При имплантации фокусированным ионным пучком полиимида

распыления полимерной матрицы из-за разрыва исходных химических связей и удаления легко летучих компонент, которыми в случае полиимида могут быть H_2 , CO , CO_2 [7].

На рис. 1 показано трехмерное изображение поверхности пленки полиимида, имплантированной ионным пучком Au^+ при дозе имплантации $D = 10^{18} \text{ см}^{-2}$.

Такое изображение характерно для всех доз имплантации. Шероховатость исходной пленки полиимида составляла $R_a = 2,4 \text{ нм}$, в то время как дно имеет несколько меньшую шероховатость $R_a = 1,95 \text{ нм}$. При низко-энергетической имплантации полиимида ионами металлов в непрерывном режиме наблюдалось значительное увеличение шероховатости до 12 нм и формирование лабиринтоподобных структур уже при дозе $D = 1,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ [4].

Зависимость глубины формирующейся канавки от дозы имплантации приведена на рис. 2 для случая имплантации ионов железа (кривая 1) и золота (кривая 2). Как видно при дозах имплантации до $D = 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ в случае имплантации ионов железа, и $D = 10^{17} \text{ см}^{-2}$ при имплантации ионов золота наблюдается резкое увеличение глубины, а дальнейшее увеличение дозы приводит лишь к незначительному ее изменению. Увеличение глубины при малых дозах имплантации обусловлено интенсивным распылением приповерхностного слоя полимера, в котором при имплантации идет процесс карбонизации и зарождения частиц имплантируемых металлов. Изменение наклона дозовой зависимости глубины свидетельствует о завершении процессов карбонизации приповерхностного слоя полимерной пленки и значительной доле металлических включений в нем, что затрудняет процесс распыления поверхности и как следствие увеличение глубины с дозой.

Очевидно, что разница в глубине формирующихся канавок при имплантации ионов железа и золота обусловлена разницей в их атомной массе. Как отмечалось выше, оценка проецированного пробега ионов железа и золота показала, что для железа его величина почти в два раза больше. Стоит отметить, что для высоких доз имплантации глубины «канавок» превышают величину проецированного пробега ионов, и

следует ожидать не гауссова профиля распределения как имплантированных ионов, так и углерода в карбонизированном слое по глубине.

Таким образом формирование низкоразмерных структур на полиимиде с помощью фокусированного ионного пучка золота или железа с энергией 100 кэВ в интервале доз от 10^{16} до 10^{18} см⁻² при плотности тока 4 нА/см² и диаметром пучка 1 мкм приводит к созданию углублений на полимерной пленке с глубиной от 24 до 112 нм при имплантации ионов железа и от 25 до 79 нм при имплантации ионов золота в зависимости от дозы, что обусловлено деструкцией и распылением полимерной матрицы ионным пучком. Установлено, что по сравнению с шероховатостью исходной полиимидной пленки шероховатость углублений практически не изменяется.

Список литературы

1. Гофман, И.В. Наноконпозиции алифатического полиуретана с двуокисью кремния, полученные методом совместного синтеза: морфология и механические характеристики / И.В. Гофман [и др.] // ФТТ. – 2010. – Т. 52. – № 3. – С. 564–571.
2. Степанов, А.Л. Оптические свойства металлических наночастиц, синтезированных в полимере методом ионной имплантации / А.Л. Степанов // ЖТФ. – 2004. – Т. 74. – № 2. – С. 1–12.
3. Нажим, Ф.А. Особенности электрических свойств пленок полиимида, имплантированных ионами меди и кобальта / Ф.А. Нажим [и др.] // Известия НАН РБ. – 2010. – № 2. – С. 105–109.
4. Вабищевич, С.А. Физико-механические свойства приповерхностных слоёв полиэтилентерефталата и полиимида, модифицированных имплантацией ионов никеля / С.А. Вабищевич [и др.] // Вестник Полоцкого университета, Серия С. Фундаментальные науки. – 2010. – № 9. – С. 74–82.
5. Bushby, A. Imaging three-dimensional tissue architectures by focused ion beam scanning electron microscopy / A. Bushby [et al.] // Nature protocols. – 2011. – Vol. 6. – №. 6. – P. 845–858.
6. Ziegler, J.F. The stopping and range of ions in solids / J.F. Ziegler, J.P. Biersack, U. Littmark. – New York: Pergamon Press, 1985. (SRIM-2008 software at <http://www.srim.org/>).
7. Оджаев, В.Б. Ионная имплантация полимеров / В.Б. Оджаев [и др.]; под общ. ред. Н.Ф. Акулич. – Минск: БГУ, 1998. – 197 с.

Thin (40 μm) polyimide films were implanted by focused beam of 100 keV Au⁺ and Fe⁺ ions with fluencies of $1.0 \cdot 10^{16}$ – $1.0 \cdot 10^{18}$ cm⁻². Dimentions of formed on the

surface of the polymer film structures have been investigated by atomic force microscopy. Depth, width and roughness dependencies of formed structures on dose of implanted ions are discussed.

Харченко Андрей Андреевич, – аспирант физического факультета Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь, ХааТМ@mail.ru.

Колесник Евгений Александрович, студент 4 курса физического факультета Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь.

Научный руководитель – *Лукашевич Михаил Григорьевич*, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики полупроводников, физический факультет, Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь.

УДК 537.87

Д.В. Хацук, А.П. Самородов

РАСПРОСТРАНЕНИЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ВОЛН СВЧ-ДИАПАЗОНА В ПЕРИОДИЧЕСКИХ ГРЕБЕНЧАТЫХ СТРУКТУРАХ

В статье проведено экспериментальное исследование закономерностей распространения и локализации электромагнитных волн СВЧ-диапазона в периодических гребенчатых структурах.

В настоящее время интенсивно исследуется распространение электромагнитных волн в периодических гребенчатых структурах. Исследование таких структур позволит разработать новые компоненты управляемой СВЧ электроники.

Целью является исследование распространения электромагнитных волн СВЧ-диапазона в периодических гребенчатых структурах.

Объектом исследования является периодическая гребенчатая структура, состоящая из металлокерамических пластин круглой формы, расположенных определенным образом.

Данная структура была помещена в СВЧ поле с частотами 7.5–9.0 ГГц. Измерения проводились по методике, изложенной в статье [1].

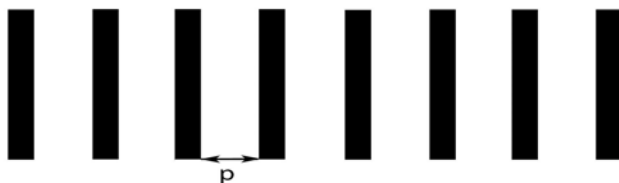


Рисунок 1 – Схема расположения пластин (1 случай)

В первом случае металлокерамические пластины устанавливались на одинаковом расстоянии друг от друга (одномерная решетка, где p – период решетки), между пластинами воздух (рисунок 1):

При различном p энергетический спектр пропускания решетки принимал вид (рисунок 2 а, б, в):

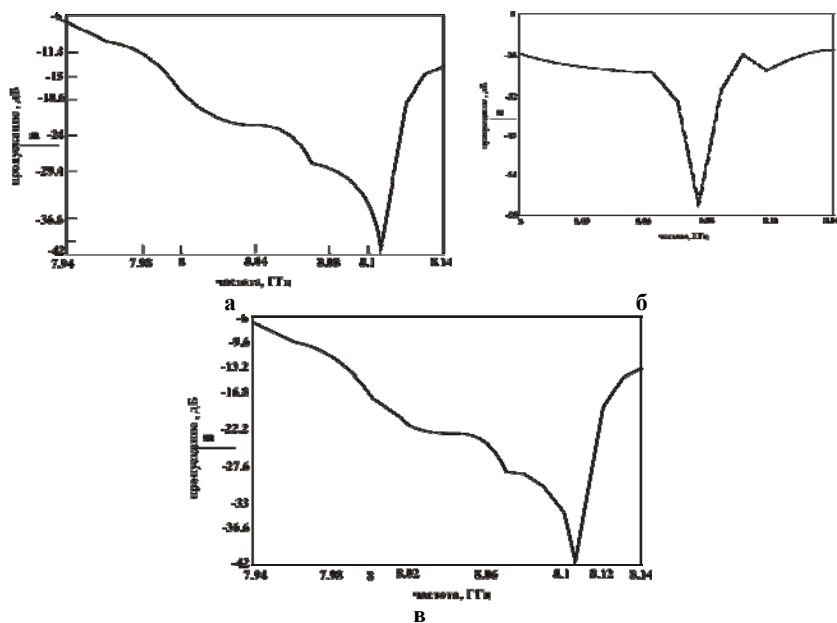


Рисунок 2 – Энергетический спектр пропускания решетки; а) $p = 1$ см, б) $p = 1,5$ см, в) $p = 2$ см

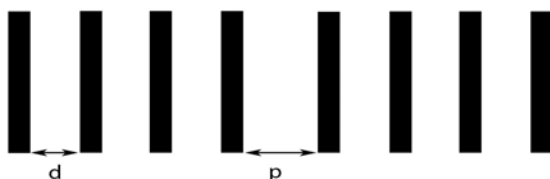


Рисунок 3 – Схема расположения пластин (2 случай)

Из рисунка 2 видно, что при изменении периода, в частности при $p = 1,5$ см, структура проявляет хорошую спектральную селективность.

Во втором случае элементы исследуемой гребенчатой структуры были расположены следующим образом: $d = 1$ см, $p = 1,5$ см (рис. 3).

Энергетический спектр пропускания принял следующий вид (рис. 4).

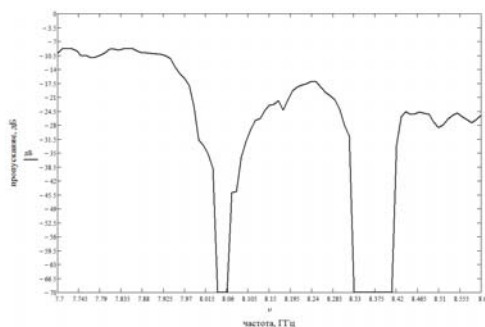


Рисунок 4 – Энергетический спектр пропускания структуры

На основе проведенных исследований, можно предположить, что при определенном расположении элементов в исследуемых периодических гребенчатых структурах, данные структуры можно использовать для проектирования новых компонентов СВЧ-электроники: в первом случае – СВЧ-фильтров, во втором случае – СВЧ-интерферометров.

Список литературы

1. Акимов, А.И. Особенности распространения электромагнитных волн СВЧ-диапазона в периодических структурах / А.И. Акимов, А.Е. Василевич, Д.В. Заерко, С.А. Зайкова, Ю.М. Рычков, Ю.С. Седеневский // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2009. – Т. 53. – № 3. – С. 49–52.

In the given activity the experimental research of laws of distribution and localization of electromagnetic waves of a microwave range in periodic crested structures is conducted.

Хацук Дмитрий Владимирович, магистр физико-математических наук, аспирант физико-технического факультета Гродненского государственного университета имени Янки Купалы, Гродно, Беларусь, khatsuk@list.ru.

Самородов Андрей Павлович, магистрант физико-технического факультета Гродненского государственного университета имени Янки Купалы, Гродно, Беларусь, a.samorodov2010@yandex.by.

Научный руководитель – *Рычков Юрий Михайлович*, доктор физико-математических наук, профессор, зав. кафедрой промышленной электроники, физико-технический факультет, Гродненский государственный университет имени Янки Купалы, Гродно, Беларусь.

УДК 539.2.669.6

О.Н. Холод

СТРУКТУРА И МИКРОТВЁРДОСТЬ БЫСТРОЗАТВЕРДЕВШИХ ФОЛЬГ СПЛАВА Sn – 30мас.% Bi

Представлены результаты исследования структуры и микротвёрдости быстрозатвердевшего сплава Sn – 30мас.% Bi. В фольгах образуется смесь однородного распределения твёрдых растворов на основе висмута и олова. Происходит формирование твёрдых растворов компонентов. Отжиг вызывает увеличение микротвёрдости фольг.

Ограничения на использование легкоплавких сплавов, в том числе и сплавов, содержащих экологически вредные компоненты, к которым относятся свинец, кадмий и др., вызвали увеличение исследований, связанных с разработкой новых материалов, в составе которых опасные компоненты заменены менее вредными. К числу таких заменителей относят висмут, олово, серебро и др. Но в связи с их более высокой

стоимостью по сравнению со стоимостью свинца целесообразно применять легкоплавкие сплавы, полученные ресурсосберегающими технологиями, к которым относится высокоскоростное затвердевание [1]. Поэтому в данной работе приведены результаты исследования структуры и микротвёрдости быстрозатвердевших фольг сплава Sn – 30 мас.% Bi.

Быстрозатвердевшие фольги получены кристаллизацией капли расплава на внутренней полированной поверхности вращающегося с частотой 25 об/с полого медного цилиндра. Скорость охлаждения жидкой фольги составила $10^5 - 10^6$ К/с [2].

Рентгеноструктурные исследования выполнены на дифрактометре ДРОН-3 в медном излучении. Текстура изучалась методом обратных полосных фигур. Полосная плотность рассчитывалась по методу Харриса [3]. Исследования фазового состава проводилось с помощью растрового электронного микроскопа LEO 1455VP. Обсчёт структуры проводился методом случайных секущих [4]. Микротвёрдость фольг измерялась на приборе ММТ-3 с использованием нагрузки 10 г.

Изображение микроструктуры поперечного сечения фольги приведено на рисунке 1. Она состоит из твёрдых растворов: олова (тёмные области) и висмута (светлые области), которые распределены однородно в пространстве. Объёмная доля твёрдого раствора висмута составляет 0.25 ± 0.03 , а удельная поверхность межфазной границы – 1.06 ± 0.10 мкм⁻¹.

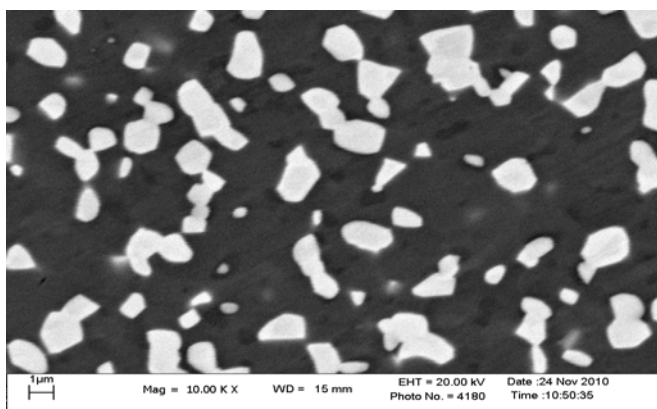


Рисунок 1 – Микроструктура сечения фольги сплава Sn – 30 мас.% Bi

Распределение хорд случайных секущих, находящихся на сечениях выделений висмута, приведено на рисунке 2. Распределение хорд по размерным группам характеризуется одним максимумом, приходящимся на размерную группу 0,6...0,9 мкм.

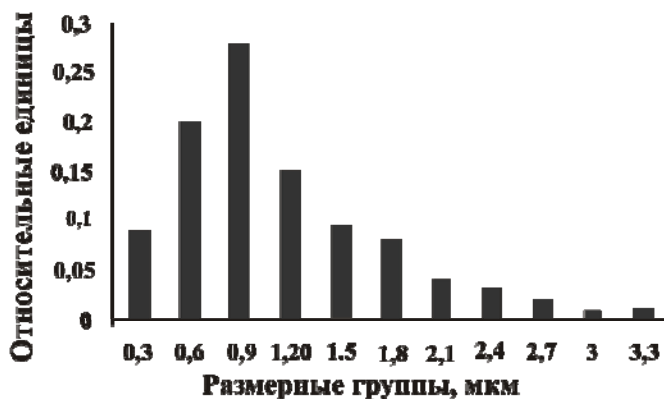


Рисунок 2 – Распределение хорд случайных секущих на сечениях твёрдого раствора висмута в быстрозатвердевшей фольге сплава Sn – 30 мас.% Bi

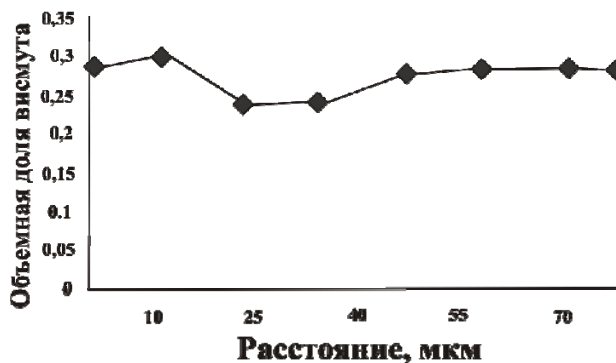


Рисунок 3 – Зависимость объёмной доли висмута от расстояния

На рисунке 3 приведена зависимость объёмной доли висмута от расстояния до поверхности фольги, контактирующей с

кристаллизатором. Удельная поверхность межфазной границы не зависит от расстояния до поверхности фольги. В слое, прилегающем к поверхности, контактирующем с кристаллизатором, $S_a = 0,85 \text{ мкм}^{-1}$, а в слое, прилегающем к противоположной границе фольги, $S_b = 0,81 \text{ мкм}^{-1}$, в ее средней части $S_c = 0,85 \text{ мкм}^{-1}$.

Исследования показали, что в быстрозатвердевших фольгах фазы имеют преимущественные ориентировки твёрдых растворов (таблица 1 и 2). Параллельно поверхности фольги преимущественно располагаются плоскости $(10\bar{1}2)$ твердого раствора висмута и плоскости (100) твердого раствора олова. Плоскость $(10\bar{1}2)$ и (100) характеризуется наибольшей упаковкой, что способствует их распространению параллельно поверхности фольги [5]. Текстура в слое фольги, которая прилегает к поверхности *A*, контактирующей с кристаллизатором, более чёткая, чем в слое, прилегающем к противоположной поверхности *B*. Ослабление текстуры в фольге при перемещении фронта кристаллизации объясняется уменьшением скорости охлаждения.

Таблица 1 – Полосные плотности дифракционных линий висмута

Поверхность фольги	Дифракционные линии							
	$10\bar{1}2$	$10\bar{1}4$	$11\bar{2}0$	$20\bar{2}0$	$2\bar{0}22$	$21\bar{3}0$	$12\bar{3}2$	0009
<i>A</i>	5,5	0,6	0,7	0,3	0,2	0,4	0,2	0,1
<i>B</i>	3,5	0,8	1,5	0,3	0,5	0,5	0,5	0,4

Микротвёрдость фольг сплава Sn–30 мас.% Bi после получения составляет 120 МПа. Изотермический отжиг при 100°C сначала увеличивает микротвёрдость до 210 МПа, а затем уменьшает её значение до 160 МПа. Изменение микротвёрдости объясняется распадом пересыщенных твёрдых растворов, а также упрочнением межзёрнных и межфазных границ.

Таблица 2 – Полосные плотности дифракционных линий олова

Поверхность фольги	Дифракционные линии					
	200	101	220	211	301	112
<i>A</i>	5,6	0,3	0,0	0,0	0,1	0,1
<i>B</i>	3,6	1,7	0,2	0,1	0,2	0,2

Таким образом, в быстрозатвердевших фольгах сплава Sn – 30 мас.% Bi . образуются однородное распределение фаз, текстуры (10 $\bar{1}2$) твёрдого раствора висмута и (100) твёрдого раствора олова. Выделения твёрдого раствора висмута являются дисперсионными и распространены однородно в фольге. Отжиг фольг вызывает увеличение их микротвёрдости.

Список литературы

1. Васильев, В.А. Высокоскоростные затвердевшие расплавы (теория, технология материалы) / В.А. Васильев [и др.], под общей ред. Б.С. Митина. – М.: «СП Интермет инжиниринг», 1998. – 400 с.
2. Мирошниченко, И.С. Закалка из жидкого состояния / И.С. Мирошниченко. – М.: Металлургия, 1982. – 168 с.
3. Русаков, А.А. Рентгенография металлов / А.А. Русаков. – М.: Атомиздат, 1977. – 480 с.
4. Салтыков, С.Л. Стереометрическая металлография / С.Л. Салтыков. – М.: Металлургия, 1977. – 280 с.
5. Ван Цзинцзе. Быстрозатвердевшие фольги индия / Ван Цзинцзе, В.Г. Шепелевич. – Минск: РИВШ, 2011. – 172 с.

Microstructure and microhardness of rapidly solidified Sn – 30 мас.% Bi , were studied. Results of investigation of structure and microhardness of rapidly solidified Sn – 30 мас.% Bi , are presented. The foils consist from homogeneous distributed tin and bismuth solutions. There are texture of the tin and bismuth solid solutions.

Холод Ольга Николаевна, студентка 4 курса физического факультета Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь, ENVY_ME1990@mail.ru.

Научный руководитель – *Шепелевич Василий Григорьевич*, доктор физико-математических наук, профессор, физический факультет, Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь, shepelevich@bsu.by.

УДК 534.28-8

А.В. Хорольский, С.А. Стеценко, В.В. Прокопенко, И.В. Лапека

УПРУГИЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ДИФЕНИЛЗАМЕЩЕННЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

В работе обсуждаются результаты экспериментального исследования упругих свойств некоторых дифенилзамещенных органических соединений в жидкой фазе: дифенилметана и дифениламина.

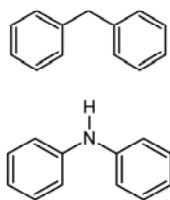


Рисунок 1

Дифенилметан ($(C_6H_5)_2CH_2$) и дифениламин ($(C_6H_5)_2NH$) по молекулярной структуре являются производными соответственно метана и аммиака, где два атома водорода замещены двумя фенольными (ароматическими) радикалами. Эти органические соединения имеют схожее стереохимическое строение (рис. 1) и широкий интервал жидкой фазы (дифенилметан – $26-262^\circ C$, дифениламин –

$55-302^\circ C$), что делает их интересными объектами для исследований в области молекулярной акустики. Дифенилметан используется как высокотемпературный органический теплоноситель, растворитель в лакокрасочной промышленности, добавка в производстве мыла; дифениламин нашел применение в качестве исходного продукта в производстве антиоксидантов для полимеров, целлюлозы, в том числе пироксилиновых порохов, как промежуточный продукт в синтезе триарилметановых и азокрасителей, инсектицидов [1,2].

Экспериментальные исследования плотности (ρ) и скорости распространения ультразвука (c) в жидких объектах были проведены в интервале температур от точек плавления до $423 K$. Плотность измерялась пикнометрическим методом с погрешностью $0,05\%$.

Скорость распространения звука измерялась импульсно-фазовым методом с погрешностью 0,1%.

Используя экспериментальные данные о плотности и скорости звука, нами были рассчитаны адиабатические модули упругости жидкостей, а также адиабатическая сжимаемость согласно уравнению:

$$K = \beta_S^{-1} = \rho c^2. \quad (1)$$

Таблица 1

T, K	$\rho, \text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$	$c, \text{м} \cdot \text{с}^{-1}$	$K \cdot 10^{-7}, \text{Н} \cdot \text{м}^{-2}$	$\beta_S \cdot 10^{11}, \text{м}^2 \cdot \text{Н}^{-1}$	$\rho, \text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$	$c, \text{м} \cdot \text{с}^{-1}$	$K \cdot 10^{-7}, \text{Н} \cdot \text{м}^{-2}$	$\beta_S \cdot 10^{11}, \text{м}^2 \cdot \text{Н}^{-1}$
	Дифенилметан				Дифениламин			
303	1000,9	1505	226,7	44,1				
313	992,8	1469	214,2	46,7				
323	985,1	1432	202,0	49,5				
333	977,6	1395	190,2	52,6	1058,4	1512	242,0	41,3
343	969,5	1358	178,8	55,9	1050,1	1479	229,7	43,5
353	962,0	1323	168,4	59,4	1041,9	1445	217,6	46,0
363	954,4	1293	159,6	62,7	1033,7	1410	205,5	48,7
373	946,5	1266	151,7	65,9	1025,9	1387	197,4	50,7
383	938,4	1236	143,4	69,8	1018,4	1353	186,4	53,6
393	930,3	1203	134,6	74,3	1009,7	1322	176,5	56,7
403	922,4	1172	126,7	78,9	1001,9	1289	166,5	60,1
413	914,5	1145	119,9	83,4	993,9	1257	157,0	63,7
423	907,0	1104	110,6	90,4	985,6	1224	147,7	67,7

В рамках теории Хираи и Эйринга температурную зависимость модуля упругости можно описать уравнением:

$$K = \beta_S^{-1} = \frac{\gamma RT}{V_\mu} \exp\left(\frac{\Delta G}{RT}\right) = \frac{\gamma RT}{V_\mu} \exp\left(\frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R}\right), \quad (2)$$

где $\gamma = C_p / C_v$ – отношение теплоемкости при постоянном давлении к теплоемкости при постоянном объеме; V_μ – мольный объем молекулы; ΔG , ΔH , ΔS – изменение свободной энергии, энтальпии и энтропии при образовании в жидкой фазе свободного объема, который определяется совокупностью микропустот, образующихся вследствие теплового движения [3].

В работе [4] показано, что модуль упругости зависит от межмолекулярного взаимодействия (ММВ): чем больше модуль упругости, тем

больше энергия ММВ. Следовательно, энергия ММВ в дифениламинe больше, чем в дифенилметане, что видно из таблицы 1. Как известно,

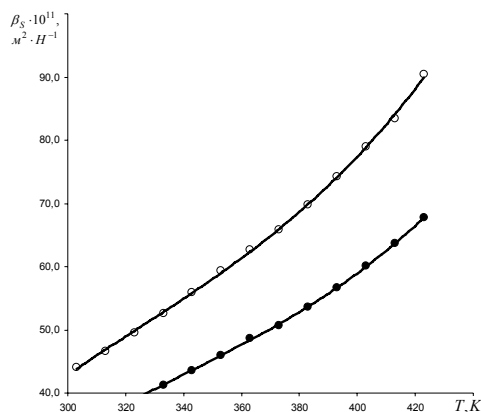


Рисунок 2 – Температурная зависимость адиабатической сжимаемости дифенилметана (вверху)

энергия ММВ является суммой вкладов

дисперсионных, отталкивательных, дипольных и специфических (например, водородные связи) взаимодействий. Отталкиваясь от стереохимического подобия молекулярного строения исследуемых жидкостей, можно предположить, что возрастание энергии ММВ в дифениламинe связано с увеличением вклада

дипольных взаимодействий. В пользу этого предположения

свидетельствуют и величины дипольных моментов при соответствующих температурах (25 °С): дипольный момент молекулы дифенилметана равен 0,22–0,26 D, а дифениламина – 1,3–1,35 D [5]. Возрастание дипольного момента связано с перераспределением электронной плотности в молекуле дифениламина.

Список литературы

1. Чечеткин, А.В. Высокотемпературные теплоносители / А.В. Чечеткин. – М.: Энергия, 1971. – 496 с.
2. Vogt P.F., Gerulis J.J. Amines, Aromatic // Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. – Vol. A. – Weinheim: Wiley-VCH, 2005.
3. Рид, Р. Свойства газов и жидкостей / Р. Рид, Дж. Праусниц, Т. Шервуд. – Л.: Химия, 1982. – 592 с.
4. Голик, А.З. О связи сжимаемости и сдвиговой вязкости со структурой вещества в жидком состоянии / А.З. Голик // УФЖ. – 1962. – Т. 7. – № 8. – С. 806-812.
5. Осипов, О.А. Справочник по дипольным моментам / О.А. Осипов, В.И. Минкин, А.Д. Гарновский. – М.: Высшая школа, 1971. – С. 279, 291.

The results of an experimental investigation of elastic properties of liquid diphenyl-substituted organic compound are discussed.

Хорольский Алексей Викторович, аспирант физико-математического факультета Полтавского национального педагогического университета имени В.Г. Короленко, Полтава, Украина.

Стеценко Сергей Анатольевич, аспирант физико-математического факультета Полтавского национального педагогического университета имени В.Г. Короленко, Полтава, Украина.

Прокопенко Виталий Владимирович, аспирант физико-математического факультета Полтавского национального педагогического университета имени В.Г. Короленко, Полтава, Украина.

Лапека Игорь Вячеславович, аспирант физико-математического факультета Полтавского национального педагогического университета имени В.Г. Короленко, Полтава, Украина.

Научный руководитель – *Руденко Александр Пантелеймонович*, доктор физико-математических наук, профессор, академик АНВШ Украины, Полтавский национальный педагогический университет имени В.Г. Короленко, Полтава, Украина; fizika_rudenko@meta.ua.

УДК 548.0:536

В.В. Шевцова

КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В КРИСТАЛЛАХ СОЕДИНЕНИЙ TlGaS_2 , TlInS_2 И TlGaSe_2 В ОБЛАСТИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУР

Изучены параметры элементарной ячейки и коэффициенты теплового расширения кристаллов TlInS_2 , TlGaS_2 , TlGaSe_2 в области низких температур. Показано, что с ростом температуры параметры элементарной ячейки плавно увеличиваются. Подтверждено наличие фазовых переходов в этих кристаллах.

Кристаллы TlInS_2 , TlGaS_2 и TlGaSe_2 относятся к семейству слоистых полупроводников-сегнетоэлектриков типа $\text{TlA}^{\text{III}}\text{B}_2^{\text{VI}}$ ($\text{A} = \text{In, Ga; B} = \text{S, Se, Te}$). В этих кристаллах обнаружены последовательности фазовых переходов (ФП), обусловленные наличием в них длиннопериодических соизмеримых и несоизмеримых модулированных сверхструктур, а также их преобразованиями при изменении

температуры. Однако значения температур ФП, полученные разными авторами из различных физических свойств, для одних и тех же кристаллов значительно различаются [1].

Поскольку ФП, обусловленные наличием модулированной сверхструктуры и ее преобразованием с изменением температуры, связаны со структурными изменениями в кристаллической решетке, представляло интерес с целью уточнения температур ФП провести прецизионные исследования параметров элементарной ячейки кристаллов TlInS_2 , TlGaS_2 и TlGaSe_2 в зависимости от температуры.

Рентгенографические исследования кристаллов TlInS_2 , TlGaS_2 и TlGaSe_2 проводились на дифрактометре TUR-M62 в $\text{CuK}\alpha$ -излучении в интервале температур 100 – 300 К с использованием низкотемпературной рентгеновской камеры фирмы Rigaku Denki (Япония), позволяющей проводить измерения с плавным изменением температуры образца. Образцами служили монокристаллические пластинки с размерами $4 \times 3 \times 2$ мм, поверхности которых совпадали с кристаллографической плоскостью $\{001\}$ для этих кристаллов. Поскольку для моноклинной сингонии $c \cdot \sin \beta = d \cdot l$, а температурная зависимость угла β неизвестна, то в ходе эксперимента мы определяли величину $c \cdot \sin \beta = f(T)$.

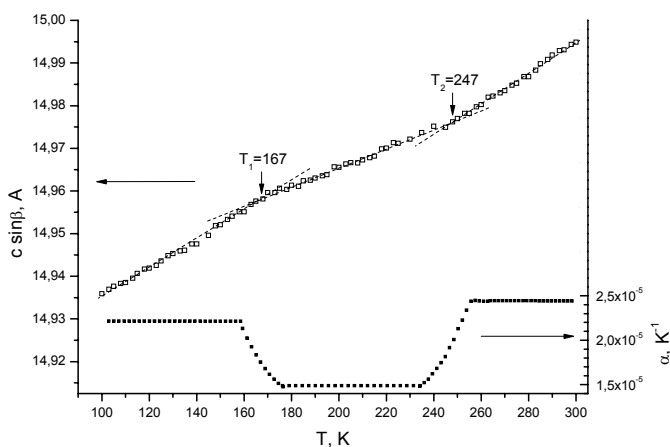


Рисунок 1 – Зависимость параметра элементарной ячейки $c \cdot \sin \beta = f(T)$ и КТР кристалла TlGaS_2 от температуры

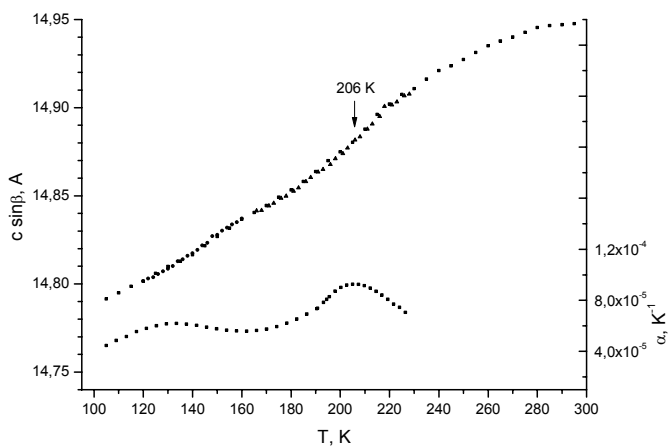


Рисунок 2 – Зависимость параметра элементарной ячейки $c \cdot \sin \beta = f(T)$ и КТР кристалла TlInS_2 от температуры

Расчет коэффициента теплового расширения (КТР) проводился по формуле $\alpha_c = \frac{1}{L} \cdot \frac{\Delta L}{\Delta T}$, где L – значение $c \cdot \sin \beta$, соответствующее середине отрезка ΔT , для которого определяется КТР, ΔL – изменение величины $c \cdot \sin \beta$ на этом отрезке.

В интервале температур 100 – 300 К проведены измерения параметров элементарной ячейки кристаллов TlInS_2 , TlGaS_2 и TlGaSe_2 . На рисунках 1 – 3 приведены полученные температурные зависимости параметра $c \cdot \sin \beta$. Видно, что с ростом температуры для всех кристаллов значения $c \cdot \sin \beta$ увеличиваются.

На рисунке 1 представлена температурная зависимость параметра элементарной ячейки $c \cdot \sin \beta = f(T)$ кристалла TlGaS_2 . Как видно из рисунка, на кривой $c \cdot \sin \beta = f(T)$ при $T_1 = 167$ К и $T_2 = 247$ К наблюдаются четкие изломы, что свидетельствует о структурных изменениях в кристаллической решетке этого соединения. КТР во всей исследованной области температур остается постоянным, однако в

интервале $T_1 - T_2$ по абсолютной величине в 1.5 раза меньше, чем в остальных областях. Возможно, это обусловлено наличием несоизмерной фазы в этом температурном диапазоне. Следует отметить, что при исследовании теплоемкости кристалла TlGaSe_2 авторами работы [2] были обнаружены аномалии на кривой $c_v = f(T)$ при температурах $T_1 = 177 \text{ K}$ и $T_2 = 241 \text{ K}$.

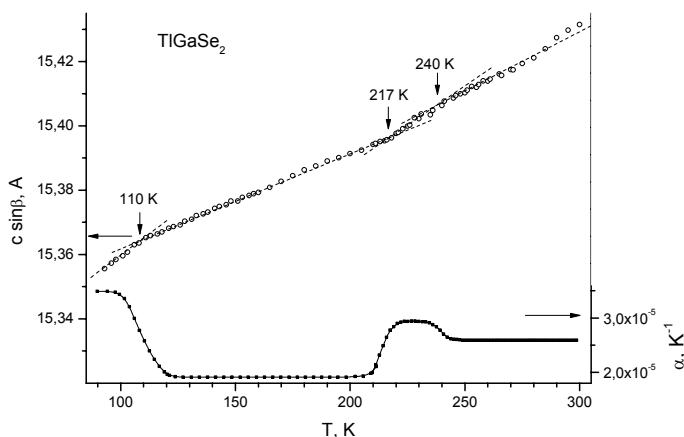


Рисунок 3 – Зависимость параметра элементарной ячейки $c \cdot \sin \beta = f(T)$ и КТР кристалла TlGaSe_2 от температуры

На рисунке 2 представлена температурная зависимость параметра элементарной ячейки $c \cdot \sin \beta = f(T)$ для кристалла TlInS_2 . Как видно из рисунка, характер зависимости $c \cdot \sin \beta = f(T)$ для этого соединения нелинейный. При температуре $T = 206 \text{ K}$ наблюдается перегиб на кривой $c \cdot \sin \beta = f(T)$, что на температурной зависимости КТР $\alpha_c = f(T)$ проявляется в виде максимума. Следует отметить, что при этой температуре происходит ФП в этом кристалле из несоизмерной в соизмерную фазу [3]. Как видно из рисунка, фазовый переход из парафазы в несоизмеримую фазу при $T_i = 214 \text{ K}$ в кристалле TlInS_2 на кривой $c \cdot \sin \beta = f(T)$ никак не проявляется. Отсутствие аномалии на

кривой $c \cdot \sin \beta = f(T)$ в области ФП парафаза - несоизмеримая фаза, возможно, обусловлено тем, что этот переход относится к ФП второго рода, в то время как ФП несоизмеримая фаза – соизмеримая фаза – к ФП первого рода [4].

Температурная зависимость параметра элементарной ячейки $c \cdot \sin \beta$ для кристалла TlGaSe_2 приведена на рисунке 3. Как видно из рисунка, на кривой $c \cdot \sin \beta = f(T)$ имеются аномалии в виде изломов. В области $T_1 = 110 \text{ K}$, $T_2 = 217 \text{ K}$ и $T_3 = 240 \text{ K}$ наблюдаются изломы, свидетельствующие о структурных изменениях в кристалле TlGaSe_2 при данных температурах. Следует отметить, что в литературе имеются многочисленные исследования различных физических свойств этого кристалла, в которых указывается на наличие аномалий этих свойств в области $T = 110 \text{ K}$ [1]. Коэффициент теплового расширения кристалла TlGaSe_2 в исследованной области температур изменяется незначительно и остается постоянным в температурных интервалах между фазовыми переходами.

Проведены низкотемпературные рентгенографические исследования параметра элементарной ячейки $c \cdot \sin \beta$ кристаллов TlInS_2 , TlGaS_2 и TlGaSe_2 . Установлен характер изменения этого параметра в области температур $100 - 300 \text{ K}$. Определены значения коэффициентов теплового расширения исследуемых кристаллов вдоль оси c . Рентгенографическим методом подтверждено существование ФП в кристаллах TlGaS_2 при $T_1 = 167 \text{ K}$ и $T_2 = 247 \text{ K}$, TlInS_2 при $T_1 = 206 \text{ K}$ и TlGaSe_2 при $T_1 = 110 \text{ K}$, $T_2 = 217 \text{ K}$ и $T_3 = 240 \text{ K}$.

Список литературы

1. Panich, A.M. Electronic properties and phase transitions in low-dimensional semiconductors / A.M. Panich // J. Phys.: Condens. Matter. – 2008. – Vol. 20. – № 29. – P. 293202.
2. Açıkgöz, M. Heat Capacity Anomalies of TlInS_2 and TlGaS_2 Single Crystals Detected by Differential Scanning Calorimetry (DSC) / M. Açıkgöz // Turkish J. Phys. – 2008. – Vol. 32. – № 3. – P. 145 – 150.
3. Вахрушев, С.Б. Несоразмерный фазовый переход в кристалле TlInS_2 / С.Б. Вахрушев [и др.] // Письма в ЖЭТФ – 1984. – Т. 39. – № 6. – С. 245 – 247.
4. Струков, Б.А. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах / Б.А. Струков, А.П. Леванюк. – Москва: Наука, 1995. – 304 с.

The unit cell parameters and thermal expansion coefficients of crystals TlInS_2 , TlGaSeS_2 at low temperatures were studied. It is shown that with increasing temperature the unit cell parameters gradually increase. The existence of phase transitions in these crystals is confirmed.

Шевцова Валерия Валерьевна, Научно-практический центр НАНБ по материаловедению, Минск, Беларусь, shevtsova@physics.by.

Научный руководитель – *Шелег Александр Устинович*, доктор физико-математических наук, профессор, НИЦ НАН Беларуси по материаловедению, Минск, Беларусь, sheleg@physics.by.

УДК 530.1

Ю.Ю. Юркевич

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРНЫХ ФАКТОРОВ НА ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВ

Выполнен обзор влияния основных физических факторов, параметры которых зависят от размеров вещества и существенно изменяются при его переходе из микросостояния в наносостояние, на физические свойства вещества.

Наиболее сильные изменения свойств наноматериалов и наночастиц наступают в диапазоне размеров кристаллитов порядка 10..100 нм. Изменение физических свойств наноматериалов обусловлено следующими причинами.

Во-первых, для наночастиц доля атомов, находящихся в тонком поверхностном слое, по сравнению с микрочастицами заметно возрастает. Действительно, доля приповерхностных атомов будет пропорциональна отношению площади поверхности частицы S к ее объему V . Если обозначить характерный размер частицы (кристаллита) как D , то $S/V \sim D^2/D^3 \sim 1/D$. У поверхностных атомов, в отличие от находящихся в объеме твердого тела, задействованы не все связи с соседними атомами. В результате в приповерхностном слое возникают сильные искажения кристаллической решетки и даже может происходить смена типа решетки.

Во-вторых, с уменьшением размера зерен происходит увеличение объемной доли границ раздела в наноматериалах. При этом можно выделить объемную долю следующих составляющих: границ раздела, границ зерен и тройных стыков. Объемную долю границ раздела можно оценить по формуле:

$$\Delta V_{\text{гр}} = 1 - \left[\frac{(D-s)}{D} \right]^3, \quad (1)$$

где s – толщина границ раздела (порядка 1 нм), а D – характерный размер зерна или кристаллита.

Объемную долю границ зерен можно оценить по формуле:

$$\Delta V_{\text{гз}} = \frac{3s(D-s)^2}{D^3}, \quad (2)$$

а объемную долю тройных стыков как разность:

$$\Delta V_{\text{тс}} = \Delta V_{\text{гр}} - \Delta V_{\text{гз}}. \quad (3)$$

На рисунке представлены рассчитанные по этим формулам зависимости указанных объемных долей. Видно, что с уменьшением размера зерна до 2 нм объемная доля межзеренной компоненты (границ раздела) увеличивается до 87,5 %. Объемные доли межзеренной и внутризеренной компонент достигают одинакового значения (по 50%) при размере зерна порядка 5 нм. После уменьшения размера зерна ниже 10 нм начинает сильно возрастать доля тройных стыков. В частности, с этим связывают аномальное падение твердости в этом интервале размеров зерна.

В-третьих, причиной специфики свойств наноматериалов является то, что при процессах переноса (например, электропроводности и теплопроводности) чрезвычайно важным параметром является эффективная длина свободного пробега носителей этого переноса L_e . При характерных размерах области протекания процессов переноса много больших L_e , рассеяние носителей выражено незначительно, но при размерах меньших L_e перенос начинает зависеть от размеров и формы весьма значительно. В случае наноматериалов в качестве L_e могут выступать, например, длина свободного пробега электронов. Для материалов с размерами кристаллитов $D < 10$ нм существенно проявление некоторых квантовых размерных эффектов. Такой размер

кристаллитов становится соизмеримым с длиной дебройлевской волны для электрона $\lambda_B \sim (m_e E)^{-1/2}$ (m_e – эффективная масса электрона, E – энергия Ферми). Для металлов $\lambda_B \approx 0,1 \dots 1$ нм, а для ряда полупроводников, полуметаллов и тугоплавких соединений переходных металлов $\lambda_B \approx 10 \dots 100$ нм. Квантовые эффекты могут выражаться, например, в виде осциллирующего изменения электрических свойств [1].

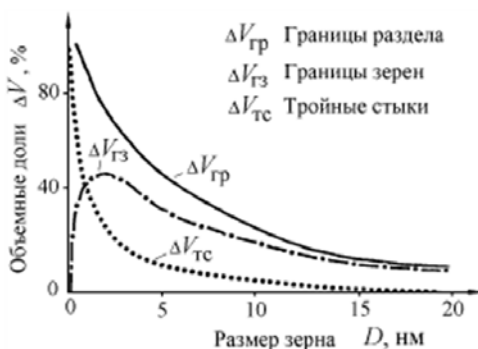


Рисунок – Зависимость объёмных долей границ раздела, границ зёрен и тройных стыков от размера зерна (кристаллита)

Список литературы

1. Гусев, А.И. Нанокристаллические материалы / А.И. Гусев, А.А. Рампель. – М.: Физматлит, 2001. – 356 с.

The review of influence of the basic physical factors which parameters depend on the sizes of substance is executed and essentially change at its transition from a microcondition in nanocondition, on physical properties of substance.

Юркевич Юрий Юрьевич, аспирант физико-технического факультета Гродненского государственного университета имени Янки Купалы, Гродно, Беларусь, juryju@mail.ru.

Научный руководитель – *Никитин Александр Викторович*, кандидат технических наук, доцент, зав. кафедрой теоретической физики, физико-технический факультет, Гродненский государственный университет имени Янки Купалы, Гродно, Беларусь, nik@grsu.by.

УДК544.722.3:546.62:621.785.6

Ю.С. Яковенко, Д.М. Солодкий

ИССЛЕДОВАНИЕ СМАЧИВАЕМОСТИ АЛЮМИНИЯ И ЕГО СПЛАВОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ МЕТОДОМ ВЫСОКОСКОРОСТНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Проведено исследование смачиваемости водой быстрозатвердевших фольг алюминия и его сплавов. Установлено, что фольги чистого алюминия обладают гидрофобными свойствами. Легирование алюминия позволяет получить сплавы с гидрофильными поверхностями.

Объем производства алюминия и сплавов на его основе намного опережает выпуск всех остальных цветных металлов и уступает только производству стали. Решение многих практических задач предъявляет к объемным и поверхностным свойствам материалов требования, которые трудно совместить в одном материале. При этом рациональным путем решения проблемы часто оказывается не разработка нового материала, сочетающего в себе все требуемые свойства одновременно, а модифицирование поверхностных свойств материала. Данный факт определяет актуальность изучения свойств поверхности алюминия и его сплавов, получаемых методом высокоскоростной кристаллизации.

Управление смачиваемостью поверхности изделий из алюминия и его сплавов играет важную роль в целом ряде технологических процессов авиационной промышленности, радиотехники, в процессах пайки и защиты изделий от обледенения.

Целью работы являлось изучение влияния легирующих добавок на смачиваемость дистиллированной водой поверхности алюминиевых фольг, полученных методом высокоскоростной кристаллизации.

Фольги в данном исследовании получали методом центробежной закалки, когда капля расплава (0.2–0.3г) кристаллизовалась на внутренней полированной поверхности вращающегося медного цилиндра диаметром 20 см. Длина фольг составляла до 40 мм, ширина была до 10 мм, толщина – 50 до мкм. Расчетная скорость охлаждения расплава была порядка 10^6 К/с [1]. Для получения фольг использовались следующие материалы: высоко чистый (99.98 %) и промышленный алюминий (АК9ч), а также бинарные сплавы Al–0.8ат.% Cr и Al–6.0 ат. % Zn, Al–0.7 ат. % In.

Смачиваемость поверхности фольг, контактирующей с цилиндром, изучали методом покоящейся капли при температуре окружающей среды 22°C , используя установку, описанную в [2]. Равновесный краевой угол смачивания θ определяли автоматизировано – по углу касательной к поверхности капли дистиллированной воды с левой и правой ее стороны. При этом использовалось компьютерное моделирование положения касательной к линии трехфазного контакта. Погрешность в измерении равновесного краевого угла смачивания составляла $\sim 1\%$. Полученные данные измерений смачиваемости водой фольг алюминия и его сплавов отражены в таблице.

Таблица – Значения равновесного краевого угла смачивания водой поверхности фольг чистого алюминия и его сплавов

Состав образца	θ , градусы
1. Чистый алюминий (Al 99.98%)	96.2
2. Промышленный алюминий (АК9ч)	86.5
3. Al-0.8 ат % Cr	86.5
4. Al-6.0 ат.% Zn	82.3
5. Al-0.7 ат % In	81.2

В результате экспериментов было установлено, что поверхность фольг чистого алюминия обладает гидрофобными свойствами, краевой угол смачивания водой достигает $96,2^{\circ}$. Присутствие в промышленном алюминии примесей Mg, Si, Mn приводит к улучшению смачиваемости поверхности фольг, контактирующей с медным цилиндром. Поверхности исследованных сплавов проявляют гидрофильные свойства. Краевые углы смачивания в зависимости от легирующих добавок колеблются в пределах от $86,5^{\circ}$ до $81,2^{\circ}$. Наибольший эффект увеличения смачиваемости поверхности – свыше 15% – наблюдается в случае фольг сплава Al – In, величина краевого угла смачивания которых составляет $81,2^{\circ}$. Выполненные исследования топографии

поверхности образцов алюминия [3] и его сплавов демонстрируют влияние шероховатости поверхностей фольг на их смачиваемость водой. Обнаружена прямая зависимость краевого угла смачивания от параметра шероховатости для фольг алюминия. Увеличение шероховатости приводит к ухудшению смачивания фольг водой. В случае сплавов наблюдается обратная тенденция улучшения смачиваемости поверхностей при возрастании шероховатости поверхностей.

Полученные экспериментальные данные позволяют сделать вывод о возможности управления смачиваемостью поверхности фольг, получаемых сверхбыстрой закалкой из расплава, путем введения легирующих добавок в сплавы алюминия.

Список литературы

1. Мирошниченко, И.С. Закалка из жидкого состояния / И.С. Мирошниченко. – М.: Металлургия, 1982. – 168 с.
2. Ташлыков, И.С. Элементный состав, топография и смачиваемость поверхности графита, модифицированного ионно-ассистированным осаждением хромовых покрытий / И.С. Ташлыков, С.М. Барайшук // Известия вузов. Сер. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2008. – № 1. – С.30 – 35.
3. Ташлыкова-Бушкевич, И.И. Изменение структуры поверхности (морфологии и шероховатости) быстрозатвердевших фольг алюминия при легировании железом / И.И. Ташлыкова-Бушкевич // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2010. – № 7. – С.105-112.

An investigation has been conducted to study wettability of rapidly solidified aluminum and its alloys. We have obtained that foils of pure Al exhibit hydrophobic properties. In contrast, rapidly solidified alloys have hydrophilic surfaces.

Яковенко Юлия Сергеевна, студентка 4 курса Белорусского государственного педагогического университета имени Максима Танка, Минск, Беларусь, panta_07@mail.ru;

Солодкий Дмитрий Михайлович, студент 2 курса Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники, Минск, Беларусь.

Научный руководитель – *Ташлыкова-Бушкевич Ия Игоревна*, кандидат физико-математических наук, доцент, Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск, Беларусь, iya_tb@mail.ru.

ПРОЦЕССЫ ПЕРЕНОСА ЭНЕРГИИ МЕЖДУ ТЕТРАПИРРОЛЬНЫМИ ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРАМИ В СОСТАВЕ ЛИПИДНЫХ ВЕЗИКУЛ

Исследованы спектрально-флуоресцентные характеристики мезо-тетра(4-оксифенил)порфирина, мезо-тетра(4-оксифенил)бактериохлорина, мезо-тетра(3-пиридил)порфирина и мезо-тетра(3-пиридил)бактериохлорина. При одновременном включении данных пигментов в липидные везикулы наблюдается эффективный перенос энергии возбуждения между порфиринами и бактериохлоринами. Показано, что характеристики переноса энергии между порфиринами и бактериохлоринами могут быть использованы для неинвазивного контроля процессов высвобождения сенсibilизатора из состава липидных наноносителей.

Фотодинамическая терапия (ФДТ) – новый метод лечения ряда заболеваний, в основе которого лежит комбинированное воздействие на патологические клетки и ткани фотосенсибилизаторов (ФС), молекулярного кислорода и видимого света. В качестве ФС обычно применяют порфирины и их гидрированные аналоги – хлорины и бактериохлорины. Многие порфириновые соединения, используемые в настоящее время в ФДТ (фоскан, вертипорфин, радохлорин и др.), не растворимы или обладают ограниченной растворимостью в водной среде. Использование наноразмерных униламелярных липидных везикул (УЛВ) позволяет не только преодолеть процессы агрегации нерастворимых в воде ФС, но и снизить их фототоксичность и улучшить фармакокинетику [1]. Дополнительные возможности данной технологии связаны с улучшением фотофизических характеристик ФС при включении в липидные везикулы.

Цель данной работы – исследовать фотофизические и структурные характеристики комплексов УЛВ и тетрапиррольных ФС.

Мезо-тетра(4-оксифенил)порфирин (мТОФП), мезо-тетра(4-оксифенил)бактериохлорин (мТОФБХ), мезо-тетра(3-пиридил)порфирин (мТПП) и мезо-тетра(3-пиридил)бактериохлорин (мТПБХ) предоставлены научным центром «НИОПИК» (Москва, Россия). В работе использовали УЛВ, приготовленные из димиристоилфос-фатидилхолина (ДМФХ). Сенсибилизаторы включали в УЛВ на стадии приготовления добавлением в этанольный раствор липида для получения требуемого молярного соотношения

липид:краситель. Нагруженные ФС (донорные) УЛВ приготовлены с использованием инъекционного метода [2]. Неокрашенные (акцепторные) УЛВ приготовлены ультразвуковым методом [3].

Исследованные ФС в органических растворителях имеют характерные для соединений порфиринового и бактериохлоринового ряда спектрально-флуоресцентные свойства. В водном растворе данные молекулы агрегируют, и их спектрально-флуоресцентные характеристики значительно изменяются: снижается коэффициент поглощения сенсibilизатора, сдвигается полоса Соре, квантовый выход флуоресценции падает практически до нуля. Включение ФС в состав УЛВ позволяет избежать процессов агрегации. Анализ спектрально-флуоресцентных характеристик показывает, что мономерное состояние мТОФП и мТОФБХ в УЛВ сохраняется во всем исследованном диапазоне отношений пигмент: липид (от 1:40 до 1:1000). Включение в УЛВ мТПП и мТПБХ оказалось не эффективным уже при соотношении пигмент: липид выше 1:300.

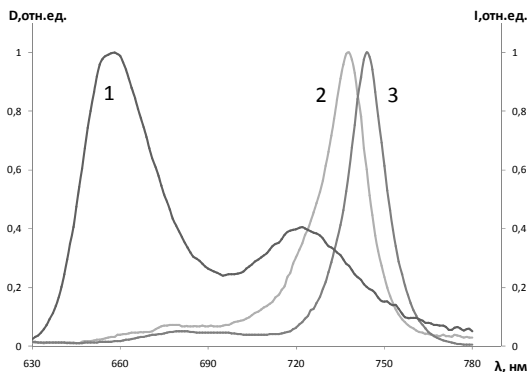


Рисунок 1 – Спектр испускания мТОФП (1) и спектры поглощения мТОФБХ (2) и мТПБХ (2)

Так как спектр испускания мТОФП перекрывается со спектрами поглощения бактериохлоринов (рис. 1), между ними возможен безызлучательный перенос энергии (ПЭ). Действительно, при одновременном включении данных пигментов в состав УЛВ в спектрах возбуждения бактериохлоринов присутствуют полосы относящиеся к мТОФП. В спектрах испускания при возбуждении в полосе Соре порфирина (423 нм) интенсивность флуоресценции мТОФП падает, а бактериохлоринов возрастает. При разрушении везикул нейтральным

детергентом, характеристики флуоресценции порфирина и бактериохлорина восстанавливаются. Характеристики ПЭ очень сильно зависят от локальной концентрации пигмента, что может быть использовано для определения скорости выхода ФС из состава УЛВ.

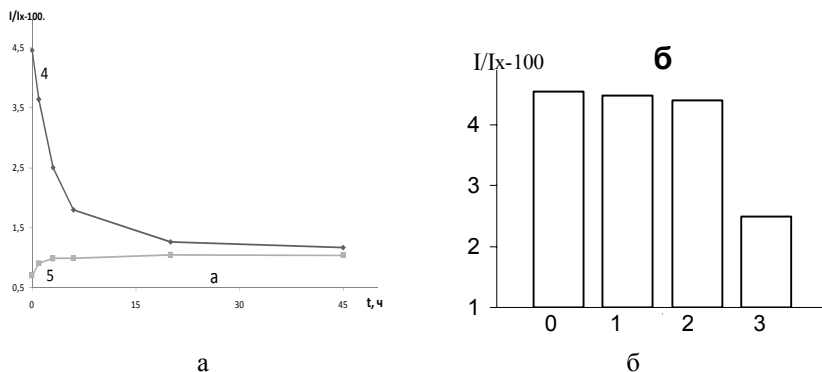


Рисунок 2 – а) изменение интенсивности флуоресценции мТОФБХ (660 нм) и мТОФП (740 нм) при перераспределении ФС между донорными и акцепторными УЛВ; длина волны возбуждения 423 нм; температура среды 37 °С; t – время инкубации смешанной суспензии УЛВ; I – интенсивность флуоресценции испускания мТОФП (5) и мТОФБХ (6); I_{x-100} – интенсивность флуоресценции, измеренная после добавления к образцу 0.2 % Triton X-100. б) значение нормированной интенсивности флуоресценции мТОФБХ (0 – до добавления акцепторных УЛВ) при инкубировании образцов при температурах 5 (1), 17 (2) и 37 °С (3) в течение 3 часов

При анализе кинетики перераспределения ФС донорные УЛВ, нагруженные в соотношении ДМФХ:мТОФП:мТОФБХ=1000:10:1, смешивались с избытком акцепторных УЛВ из ДМФХ (отношение концентраций донорных и акцепторных везикул $\geq 1:20$) и инкубировались при определенной температуре (5, 17 и 37 °С). Из рисунка 2а видно, что инкубация при 37 °С донорных УЛВ с акцепторными приводит к падению интенсивности флуоресценции мТОФБХ и разгоранию флуоресценции мТОФП. Скорость выхода мТОФП из УЛВ зависит от температуры среды инкубации. Инкубация при низких температурах (5 и 17 °С) не приводит к значительному изменению интенсивности флуоресценции мТОФБХ, что указывает на

неизменность локализации данных пигментов в донорных липосомах (рисунок 2б, столбцы 1, 2). При температурах выше 23 °C скорость выхода ФС из УЛВ значительно увеличивается, что можно связать с изменением фазового состояния липидного бислоя в везикулах. Процессы перераспределения пиридиновых соединений протекают значительно быстрее. Об этом свидетельствует тот факт, что для пары мТОФП и мТПБХ процесс перераспределения бактериохлорина из состава УЛВ завершается в течении нескольких минут после добавления акцепторных липосом.

Таким образом, полученные результаты показывают, что включение гидрофобных ФС в состав УЛВ обеспечивает нахождения пигмента в мономерном состоянии при добавлении в водные растворы. При этом включение двух ФС в УЛВ, позволяет осуществить непрерывный неинвазивный контроль перераспределения пигмента из состава липидных наноносителей.

Список литературы

1. Чан Тхи Хай Иен. Фотосенсибилизаторы хлоринового ряда в ФДТ опухолей / Чан Тхи Хай Иен, Г.В. Раменская, Н.А. Оборотова // Российский биотерапевтический журнал. – 2009. – № 4. – Т. 8. – С. 99-104.
2. Batzri, S. Single bilayer liposomes prepared without sonication / S. Batzri, E.D. Korn // Biochimica et Biophysica Acta – Biomembranes, 1973. – V. 298. – N 4. – P.1015-1019.
3. Hauser, H. Mechanism of ion escape from phosphatidylcholine and phosphatidylserine single bilayer vesicles / H. Hauser, D. Oldani, M.C. Phillips // Biochemistry, 12, 1973. – N 22. – P. 4507-4517.

Spectral fluorescent characteristics of meso-tetra(4-oxyphenyl)porphyrin, meso-tetra(4-oxyphenyl)bacteriochlorin, meso-tetra(3-pyridyl)porphyrin and meso-tetra(3-pyridyl)bacteriochlorin have been studied. Simultaneous inclusion of used dyes into lipid vesicles results in efficient energy transfer between porphyrins and bacteriochlorins. It has been shown that characteristics of energy transfer between the porphyrins and bacteriochlorins can be used for noninvasive control of dyes release from the lipid carrier.

Янковский Игорь Вячеславович, студент физического факультета Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь, lubom@tut.by.

Научный руководитель – *Зорин Владимир Петрович*, кандидат биологических наук, доцент, зав. НИЛ биофизики и биотехнологии, Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь.

УДК 538.245:537.226.1

М.В. Ярмолич, А.М. Панасевич, Д.В. Якимчук

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА МУЛЬТИФЕРРОИКОВ НА ОСНОВЕ BiFeO_3

Поликристаллические материалы $(\text{Bi}, \text{A})\text{FeO}_3$ ($\text{A} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}$) были синтезированы по обычной керамической технологии. Методами магнитной силовой микроскопии исследованы магнитные свойства.

В последние годы широкое применение в области спиновой электроники находят сегнетомагнетики – материалы, обладающие одновременно магнитным и электрическим упорядочением. Наиболее изученным соединением является феррит висмута BiFeO_3 , для которого получены убедительные экспериментальные доказательства наличия сегнетоэлектрических и магнитных свойств. Дополнительный интерес к исследованию свойств данного соединения вызван открытием гигантского магнитоэлектрического эффекта в тонких пленках BiFeO_3 , а также наличием в феррите висмута ряда фазовых превращений, индуцированных магнитным полем [1, 2].

Целью работы является исследование магнитных свойств объемных и тонкопленочных образцов мультиферроиков $\text{La}_x\text{Bi}_{1-x}\text{FeO}_3$, $\text{Nd}_x\text{Bi}_{1-x}\text{FeO}_3$, $\text{Gd}_x\text{Bi}_{1-x}\text{FeO}_3$ ($x = 0; 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$), синтезированных на основе феррита висмута.

Симметрия кристаллической решетки феррита висмута допускает существование линейного магнитоэлектрического эффекта, спонтанной намагниченности и тороидного магнитного момента. Однако в объемных образцах их наблюдение оказывается невозможным из-за наличия пространственно-модулированной спиновой структуры циклоидного типа. Температурная зависимость магнитной восприимчивости объемных образцов BiFeO_3 указывает на отсутствие спонтанной намагниченности и позволяет определить температуру Нееля $T_N = 640 \text{ K}$. При температурах, меньших точки Нееля, феррит висмута обладает сложной пространственно модулированной

магнитной структурой циклоидного типа. В ней спиновая система сохраняет в ближайшем окружении антиферромагнитный порядок G – типа, но изменяется вдоль направления распространения циклоиды с периодом, несоразмерным периоду кристаллической решетки.

Разрушение циклоиды приводит к возникновению в феррите висмута слабо выраженных ферроманитных свойств, и может быть вызвано несколькими причинами. Наиболее известными являются: допирование, вызывающее частичное замещение ионов висмута редкоземельными элементами, допирование, вызывающее частичное замещение ионов железа ионами 3-d элементов, помещение образцов в сильные магнитные поля, помещение образцов в области высокого давления, получение тонкопленочных и наноразмерных образцов, в которых существование циклоиды оказывается невозможным из-за размерного фактора.

Допирование редкоземельными ионами феррита висмута приводит к изменению магнитных свойств. Можно предположить следующие причины возникновения спонтанной намагниченности и изменения ее величины, вызванные допированием:

- 1) изменение структуры,
- 2) изменение кислородной стехиометрии,
- 3) возникновение ионов железа переменной валентности (Fe^{2+} , Fe^{3+}),
- 4) подавление спиновой циклоиды.

Вибрационный магнетометр (VSM «Oxford») был использован для измерения намагниченности как функции температуры и магнитного поля. Исследована эволюция формы петли магнитного гистерезиса в зависимости от вида и концентрации допирующих ионов. В отличие от чистого BiFeO_3 , который показывает линейную зависимость величины удельной намагниченности от величины магнитного поля, типичную для антиферромагнетиков, $M(H)$ зависимости образцов $\text{Re}_x\text{Bi}_{1-x}\text{FeO}_3$ указывают на присутствие слабого ферромагнитного момента. Они имеют характерный для магнитных материалов гистерезис. Изменение магнитных свойств в этом случае обусловлено кристаллографическими искажениями, что вызывается различием ионных радиусов Re и Bi.

Возникновение спонтанной намагниченности в $\text{Re}_x\text{Bi}_{1-x}\text{FeO}_3$ вызвано подавлением спиральной модуляции спинов. Несмотря на то, что допирующие ионы являются магнитоактивными, их магнитные моменты не могут способствовать возникновению ненулевой остаточной намагниченности и высокой коэрцитивности в $\text{Re}_x\text{Bi}_{1-x}\text{FeO}_3$, если спиральная модуляция спинов в железной подрешетке остается неподавленной.

Внедрение редкоземельных ионов в перовскитоподобные составы на основе феррита висмута приводит к возникновению магнитного порядка G – типа, когда антиферромагнитно упорядоченные спиновые магнитные моменты железных подрешеток, за счет скашивания, формируют слабый ферромагнитный момент.

Панорамный анализ топографии и физических свойств поверхности предполагает получение и исследование изображений поверхности образцов по разнообразным методикам и в различных режимах работы, обобщая возможности сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ) и магнитной силовой микроскопии (МСМ). Развитие научно-технического прогресса в сканирующей зондовой микроскопии привело к качественному скачку в исследовании магнитных свойств материалов электронной техники. Такой подход позволяет провести качественный и количественный анализ материалов на микро- и наноразмерном уровне.

Объективными свидетельствами возникновения магнитных свойств служат результаты сравнения изображений топографии поверхности, фазы и амплитуды магнитных полей образцов, восстановленные методом магнитно-силовой микроскопии. Визуализированы магнитные области. Исследована эволюция амплитуды и фазы магнитного поля образцов в зависимости от вида и концентрации допирующих ионов. Для обработки полученных данных использовано программное обеспечение WSxM5.0, V614r1, Gwyddion. Возникновение намагниченности в $\text{Re}_x\text{Bi}_{1-x}\text{FeO}_3$ связано с антисимметричным обменным механизмом и вызвано подавлением спиральной модуляции спинов.

Список литературы

1. Shimakawa, Y. Multiferroic Compounds with Double-Perovskite Structures / Y. Shimakawa, M. Azuma, N. Ichikawa // Materials. – 2011. – Vol. 4 – P. 153 – 168.
2. Wang, J. Epitaxial BiFeO₃ multiferroic thin film heterostructure / J. Wang, H. Zheng, J. Nagarajan // – Science: – 2003. – Vol. 299 – P. 1719 – 1722.

Polycrystalline materials (Bi, A)FeO₃ (A=La, Nd, Gd) were synthesized by the conventional ceramic method. Magnetic properties were studied by method of magnetic force microscopy.

Ярмолич Марта Викторовна, студентка 5 курса Брестского государственного университета имени А.С. Пушкина, Брест, Беларусь.

Панасевич Алёна Михайловна, студентка 5 курса Брестского государственного университета имени А.С. Пушкина, Брест, Беларусь.

Якимчук Дмитрий Владимирович, студент 4 курса Брестского государственного университета имени А.С. Пушкина, Брест, Беларусь.

Научный руководитель – *Макоед Игорь Иванович*, кандидат физико-математических наук, доцент, Брестский государственный университет имени А.С. Пушкина, Брест, Беларусь, makoed@brsu.brest.by.