

## Секция 1

ИЗУЧЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ  
КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

УДК 621.373.826:535.54

M. P. DEMESH, A. S. YASUKEVICH, N. V. KULESHOV, A. N. SHEKHOTSOV

SPECTROSCOPIC PROPERTIES OF  $\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{VO}_4)_7$  SINGLE CRYSTAL

$\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{VO}_4)_7$  (CNVO) single crystal was grown by the Czochralski method. Polarized absorption spectra, luminescence spectra and fluorescence decay were measured at room temperature. Calculations of spectroscopic parameters by the Judd-Ofelt method were performed. The stimulated emission cross-sections in the spectral range of 900, 1070 and 1350nm were determined by the Füchtbauer–Ladenburg equation.

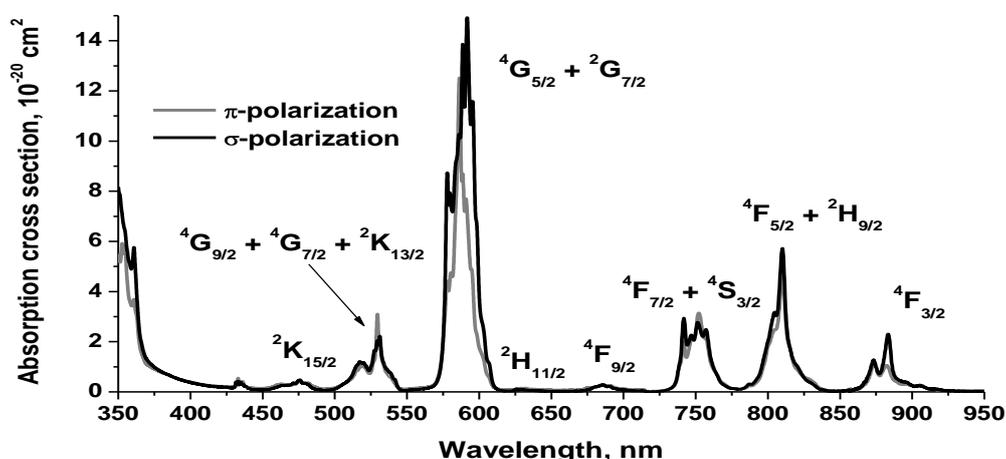
The investigation results of spectroscopic properties of  $\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{VO}_4)_7$  crystal is presented in this article. The crystal of  $\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{VO}_4)_7$  is trigonal and belongs to  $R\bar{3}c$  space group. It should be noted that the  $\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{VO}_4)_7$  crystal is uniaxial one, with the optical axis along the crystallographic  $c$ -axis. The absorption and luminescence spectra of  $\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{VO}_4)_7$  were measured in polarized light at room temperature for different orientations with respect to the crystallographic  $c$ -axis ( $E \parallel c$  ( $\pi$ -polarization) and  $E \perp c$  ( $\sigma$ -polarization)). The mass density was determined to be  $3,3 \text{ g/cm}^3$ . Neodymium concentration in the crystal was  $15,2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  which corresponds to weight content of about 10 wt %. The crystal growth was carried out by the Czochralski method in the Institute for Single Crystal (Ukraine).

The absorption spectra in polarized light were recorded by the CARY 5000 spectrometer. The absorption cross section spectra for  $\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{VO}_4)_7$  crystal for  $\pi$  and  $\sigma$ -polarizations are given in Fig. 1. The interpretation of lines in the absorption spectra was performed on the base of the NIST data base [1]. The sufficient difference between  $\sigma$  and  $\pi$  polarizations in absorption spectra were not observed. In comparison with well structured and narrow absorption lines of Nd:YAG the ones here are sufficiently broadened. We believe that this is due to some structure disordering of neodymium ion environments in the crystal. The full width at half maximum (FWHM) for spectral band associated with  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{5/2} + {}^2H_{9/2}$  ( $\lambda_{\text{peak}} = 810 \text{ nm}$ ) transition is 9,5 nm for both polarizations.

The experimental oscillator strength were determined for transitions with absorption in the spectral range of 930–430 nm. Then by the Judd-Ofelt theory [2,3] branching ratios  $\beta_{\text{calc}}$  and radiative lifetime  $\tau_{\text{rad}}$  were calculated (see Table 1).

Table 1 – Characterization of  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_j$  transitions for  $\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{VO}_4)_7$  crystal

Transition	$\lambda_{\text{peak}}$ , nm	$\sigma_{em}$ , $10^{-20} \text{ cm}^2$	FWHM, nm	$\beta_{\text{calc}}$ , % / $\beta_{\text{meas}}$ , %	$\tau_{\text{meas}}$ , $\mu\text{s}$	$\tau_{\text{rad}}$ , $\mu\text{s}$
${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$	884 ( $\sigma$ ), 906 ( $\pi$ )	2,1 ( $\sigma$ ), 1,6 ( $\pi$ )	42 ( $\sigma$ ), 41 ( $\pi$ )	47,3/51,3	26	167
${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$	1067	6,4 ( $\sigma$ ), 3,5 ( $\pi$ )	18 ( $\sigma$ ), 30 ( $\pi$ )	44,2/44,8	25	
${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$	1348	0,54 ( $\sigma$ ), 0,77 ( $\pi$ )	41 ( $\sigma$ ), 50 ( $\pi$ )	8,1/3,9	22	

Figure 1 – Polarized absorption cross-section spectra of  $\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{VO}_4)_7$  at room temperature

Polarized luminescence spectra of  $\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{VO}_4)_7$  crystal for  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ ,  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$  and  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  transitions were recorded separately following 802-nm laser excitation (for two light polarizations). Measured spectra were corrected to the spectral response of luminescence set-up.

Luminescence spectra were used for calculation the emission cross-sections by Füchtbauer–Ladenburg equation [4]. The spectra are shown in fig. 2. Peak emission cross-sections and full width at half maximum (FWHM) for spectral bands are presented in Table 1.

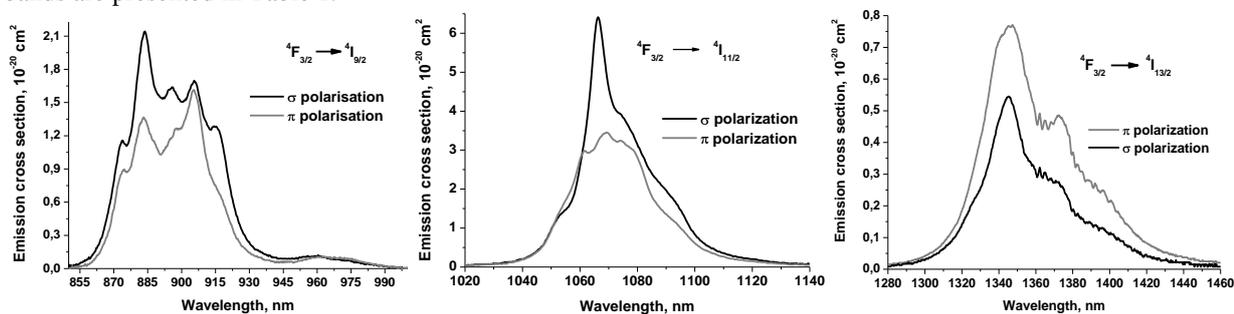


Figure 2 – Polarized emission cross section spectra of  $\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{VO}_4)_7$  at room temperature

The transition  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$  takes place between the quasi-three levels, therefore there is the reabsorption of the luminescence radiation. This potentially results in corruption of luminescence spectra and stimulated emission spectra determined by the Füchtbauer–Ladenburg equation. This is especially true for crystals with high concentration of impurity centers. Using the integral method of reciprocity [5], which is free of reabsorption effect, the spectra of stimulated emission spectra were calculated for  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$  transition (see Fig. 3). It is evidently from the Fig. 3 that the absorption band at 882 nm gives rise to sufficient distortion of the emission cross section shape. It is necessary to note that the effective absorption length  $1/k_p$  at 882 nm equals to 0,3 mm. Here  $k_p$  is the absorption coefficient.

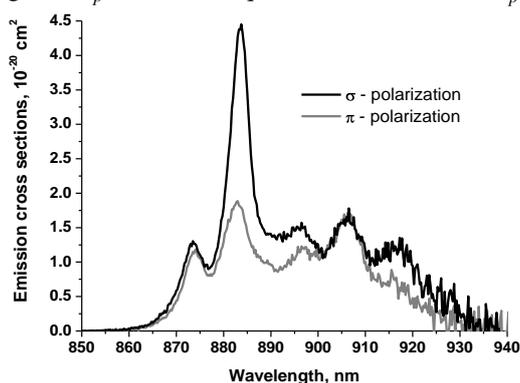


Figure 3 – Polarized emission cross section spectra of  $\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{VO}_4)_7$  for  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$  transition

Luminescence decay curves were recorded at the wavelengths of 906, 1067 and 1348 nm. They have non exponential character. We believe that this is due to energy migration effects in the  $\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{VO}_4)_7$  crystal. Mean luminescence lifetime  $\tau_{meas}$  (see Table 1) was estimated by

$$\tau_{meas} = \frac{\int t \cdot I(\lambda) d\lambda}{\int I(\lambda) d\lambda}$$

The calculated radiation and experimentally determined lifetimes make possible to estimate the quantum yield which is of about 15 %. We suppose that so small values is the result of concentration quenching in the  $\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{VO}_4)_7$  crystal.

#### Список литературы

1. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.nist.gov/pml/data/asd.cfm>
2. Judd, B. R. Optical absorption intensities of rare-earth ions / B. R. Judd // Phys. Rev. – 1962. – Vol. 127. – P. 750–761.
3. Ofelt, G. S. Intensities of crystal spectra of rare earth ions / G. S. Ofelt // Journal Chem. Phys. – 1962. – Vol. 37. – P. 511–520.

4. Walsh, B. Branching ratios, cross sections and radiative lifetimes of rare earth ions in solids: Application to  $Tm^{3+}$  and  $Ho^{3+}$  ions in  $LiYF_4$  / B. Walsh, N. P. Barnes, B. D. Bartolo // Journal of App. Phys. – 1998. – Vol. 83. – P. 2772–2787.
5. Yasukevich, A. S. Integral method of reciprocity in the spectroscopy of laser crystals with impurity centers / A. S. Yasukevich, V. G. Shcherbitskii, V. E. Kisel, A. V. Mandrik, N. V. Kuleshov // Journal of App. Spectroscopy. – 2004. – Vol. 71. – P. 202–208.

*Демеш Максим Петрович*, аспирант, БНТУ, Минск, Беларусь, demesh87@gmail.com.

*Кулешов Николай Васильевич*, зав. кафедрой «Лазерная техника и технологии» БНТУ, Минск, Беларусь, nkuleshov@bntu.by.

*Шеховцов Алексей Николаевич*, Институт монокристаллов НАН Украины, Харьков, Украина, shekhov@isc.kharkov.ua.

Научный руководитель – *Ясюкевич Анатолий Сергеевич*, доцент, кандидат физико-математических наук, НИЦ оптических материалов и технологий БНТУ, Минск, Беларусь, anatol@bntu.by.

УДК 621.89.09

А. И. АДАМЧИК

### ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВА СМАЗОЧНОГО МАТЕРИАЛА И ТРИБОТЕХНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНЫХ УЗЛОВ ТРЕНИЯ

Исследованы триботехнические характеристики и водостойкость фторкомпозиционного материала на основе смазки НК-50. Проведены стендовые испытания запорной арматуры с предложенным фторкомпозитом. Установлено, что при введении небольшого количества ультрадисперсного политетрафторэтилена улучшаются показатели водостойкости смазки НК-50, уменьшается коэффициент трения узла «пробка-корпус» и увеличивается гидрофобность смазочного материала.

При изготовлении и в процессе эксплуатации металлополимерных узлов трения необходимо обеспечить максимальные или заданные прочность, жесткость, надежность и долговечность, низкую металлоемкость, минимальную стоимость, удобство монтажа и обслуживания.

В настоящее время ультрадисперсный политетрафторэтилен (УПТФЭ) используется в системах, где необходимо уменьшить трение для увеличения срока службы механизмов, где нужна защита от коррозии во влажных и химически агрессивных средах. [1].

На предприятии ЧУП «Цветлит» при изготовлении конусных кранов, в узле трения «корпус-пробка», применяется смазка НК-50. Недостатком смазки является плохая водостойкость. При расфасовке в деревянную тару смазка НК-50 довольно быстро поглощает из воздуха влагу. При этом свойства смазки в поверхностном слое существенно меняются – снижается температура каплепадения, предел прочности и др. [2]. Для того, чтобы исключить вышеуказанные недостатки, в работе предложено добавить в смазку НК-50 ультрадисперсный политетрафторэтилен (УПТФЭ) торговой марки «Форум».

Цель работы состояла в разработке фторкомпозиционного материала для смазки узлов трения запорной арматуры с улучшенными эксплуатационными характеристиками.

*Методика испытаний.* Объектами исследования служили: кран конусный DN25 PN1 со смазкой НК-50. Корпус и пробка крана изготовлены из латуни ЛЦ-40 Сд. Смазка представляет собой мазь темно-зеленого цвета. Технология изготовления смазки заключается в загущении остаточных нефтяных авиационных масел, типа МС-20 или МК-22. В качестве модификатора использовали УПТФЭ «Форум» – порошок белого цвета, получаемый при быстром нагреве блочного политетрафторэтилена в потоке инертного газа (аргона) и быстром охлаждении, состоящий из наногранул сферической формы с размером частиц от 150 до 500 нм. Модификатор вводили в смазку в количестве от 1 до 5 мас. %. Для проведения триботехнических испытаний подготовили образцы из латуни марки ЛЦ-40 в виде дисков диаметром 65 мм и толщиной 3 мм. На поверхность дисков смазку наносили с помощью ветоши. Триботехнические испытания проводили на микротрибометре FT-2 при нагрузке 20 Н и скорости вращения главного вала 120 об/мин. Водостойкость смазки определяли по методу Стуканова В.А. [3]. Гидрофобность модифицированных смазок определяли по краевому углу смачивания. Стендовые испытания конусных кранов DN25 PN1 на герметичность и количество рабочих циклов проводили на стендах 7700-0735 и 7700-0124 согласно методике предприятия ЧУП «Цветлит».

*Результаты и обсуждение.* Результаты испытаний представлены в таблицах 1,2.

На основании этих результатов можно сделать вывод, что с повышением содержания в смазке УПТФЭ коэффициент трения уменьшается.

Из таблицы видно, что с увеличением содержания УПТФЭ гидрофобность смазки увеличивается. Следовательно, взаимодействие смазки с водой уменьшается.

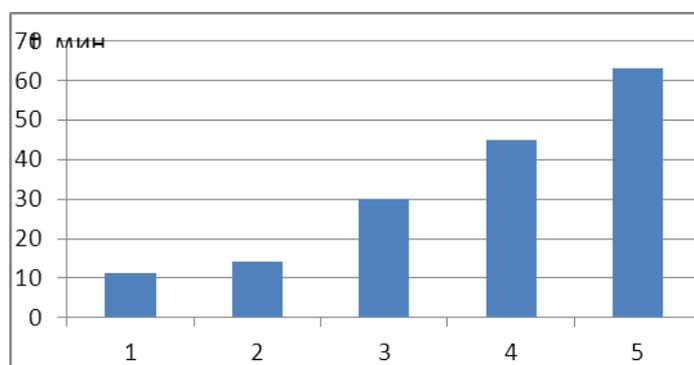
Таблица 1 – Значения коэффициента трения

Материал образцов	Коэффициент трения, f
Латунь	0,4
Латунь – НК-50	0,19
Латунь – НК-50 + 0,5 % УПТФЭ	0,16
Латунь – НК-50 + 1 % УПТФЭ	0,14
Латунь – НК-50 + 2 % УПТФЭ	0,09
Латунь – НК-50 + 3 % УПТФЭ	0,08
Латунь – НК-50 + 5 % УПТФЭ	0,06

Таблица 2 – Значения краевого угла смачивания

Состав смазки НК-50	Краевой угол смачивания $\theta$ , град.
Смазка НК-50 + 0,5 % УПТФЭ	32
Смазка НК-50 + 1 % УПТФЭ	35
Смазка НК-50 + 2 % УПТФЭ	40
Смазка НК-50 + 3 % УПТФЭ	45
Смазка НК-50 + 5 % УПТФЭ	47

Результаты испытаний на водостойкость представлены на рисунке 1.



1 – НК-50 + 0,5 % УПТФЭ; 2 – НК-50 + 1 % УПТФЭ; 3 – НК-50 + 2 % УПТФЭ;  
4 – НК-50 + 3 % УПТФЭ; 5 – НК-50 + 5 % УПТФЭ

Рисунок 1 – Водостойкость смазки

Исходя из результатов, можно сделать вывод, что с увеличением содержания УПТФЭ растворимость смазки в воде уменьшается, следовательно, водостойкость увеличивается. При содержании УПТФЭ более 5 % смазка не выделяет масло, это связано с тем, что модификатор занимает место загустителя и препятствует разрушению смазки. При проведении стендовых испытаний кран проверялся на герметичность затвора и на работоспособность. Краны со смазкой НК-50, модифицированной УПТФЭ положительно прошли испытания на герметичность. Результаты стендовых испытаний на рабочий цикл представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Результаты испытаний на работоспособность

Покрyтия и смазки в паре трения пробка-корпус конусного крана DN25 PN1	Наработка до отказа, оборотов	Ресурс, оборотов
НК-50	3500	10000
НК-50 + 0,5 % УПТФЭ	3700	10000
НК-50 + 1 % УПТФЭ	4000	10000
НК-50 + 2 % УПТФЭ	4200	10000
НК-50 + 3 % УПТФЭ	4500	10000
НК-50 + 5 % УПТФЭ	4500	10000

При модифицировании смазки НК-50 + 3 % УПТФЭ работоспособность запорной арматуры увеличивается. При дальнейшем увеличении содержания модификатора количество рабочих циклов крана не меняется.

**Выводы.** Установлено, что оптимальным сочетанием эксплуатационных характеристик обладает смазка следующего состава: НК-50 + 3 % УПТФЭ. Водостойкость разработанной смазки намного выше исходной смазки НК-50. Триботехнические испытания показали, что при использовании предложенной смазки

коэффициент трения уменьшается, что улучшает плавность хода пробки, и в итоге увеличивается ресурс работы конусного крана. В результате стендовых испытаний установлено, что краны со смазкой НК-50, модифицированной УПТФЭ, положительно прошли испытания на герметичность и показали хорошую работоспособность.

#### Список литературы

1. Валенков, А. М. Полимерные композиционные системы с добавками наноструктурных соединений (обзор) / А. М. Валенков, В. М. Шаповалов, К. С. Носов // *Материалы, технологии, инструменты*. – 2009. – Т. 14, № 4. – С. 30–38.
2. Лиханов, В. А. Пластичные смазки: учеб. пособие / В. А. Лиханов, Р. Р. Девятьяров. – Киров: Вятская ГСХА, 2006. – 68 с.
3. Матвеевский, Р. М. Смазочные материалы: Антифрикционные и противоизносные свойства. Методы испытаний: справочник / Р. М. Матвеевский, В. Л. Лашхи, И. А. Буяновский [и др.]. – М.: Машиностроение, 1989. – 224 с.

Tribological characteristics and water resistance of a material based lubricant NK-50. Bench tests valving proposed tribocompositum. It was found that the introduction of a small amount of ultrafine PTFE improves water resistance grease NK-50 decreases the coefficient of friction and increases the hydrophobicity of the lubricant.

*Адамчик Александр Иосифович*, магистрант факультета инновационных технологий ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь, [aleksang\\_99@mail.ru](mailto:aleksang_99@mail.ru).

Научный руководитель – *Гаврилова Валентина Владимировна*, старший преподаватель, магистр технических наук, ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь.

УДК 535.35; 533.9.082.5; 533.924; 621.373.8

БАЗЗАЛ ХОДОР, ЦИНЬ ХУНЧЖИ

### ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МЕЖДУИМПУЛЬСНОГО ИНТЕРВАЛА НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРОЦЕССОВ ПРОБИВКИ МЕТАЛЛОВ СДВОЕННЫМИ ЛАЗЕРНЫМИ ИМПУЛЬСАМИ

Экспериментально изучено влияние энергии и междуимпульсного интервала на скорость пробивки отверстий и процессы образования и состав приповерхностной лазерной плазмы при воздействии мощных одиночных лазерных импульсов ( $\approx 10^9 - 5 \cdot 10^{10}$  Вт·см<sup>2</sup>) на поверхность мишени из алюминиевого сплава Д16Т в атмосфере воздуха. Показано, что при увеличении энергии и междуимпульсного интервала от 1 до 15 мкс скорость пробивки уменьшается.

Роль образующейся лазерной плазмы при импульсной лазерной абляции металлов является определяющей с точки зрения достижения эффективности их обработки. Несмотря на обилие результатов, есть еще недостаточно освещенные вопросы. Одним из них является вопрос: как влияет микросекундное время задержки между сдвоенными лазерными импульсами (высокая частота повторения импульсов) на эффективность формирования отверстий в твердом теле.

При проведении экспериментов использовался лазерный многоканальный атомно-эмиссионный спектрометр LSS-1. Лазер может работать с частотой повторения импульсов до 10 Гц на длине волны 1064 нм. Длительность импульсов  $\approx 15$  нс. Временной сдвиг между сдвоенными импульсами может изменяться от 0 до 100 мкс с шагом 1 мкс. Лазерное излучение фокусировалось на образец с помощью ахроматического конденсора с фокусным расстоянием 100 мм. Размер пятна фокусировки примерно 50 мкм.

Динамика развития пробоя отверстий исследовалась методом многоканальной атомно-эмиссионной спектроскопии при воздействии одиночных и сдвоенных лазерных импульсов на пластинку из алюминиевого сплава Д16Т (толщина 1 мм) от энергии (10-40 мДж) и временного интервала между сдвоенными импульсами в атмосфере воздуха.

Количество импульсов, соответствующих пробоя отверстия, позволяет определить среднюю линейную скорость абляции для образца Д16Т данной толщины (1 мм). Средние линейные скорости абляции для задержек в интервале 0-15 мкс представлены на рисунке 1. Следует отметить, что при нулевой задержке между импульсами и энергии импульсов излучения более 20 мДж необходимое количество импульсов для пробоя образцов превышает несколько тысяч, что хорошо коррелирует с результатами работ [1-4].

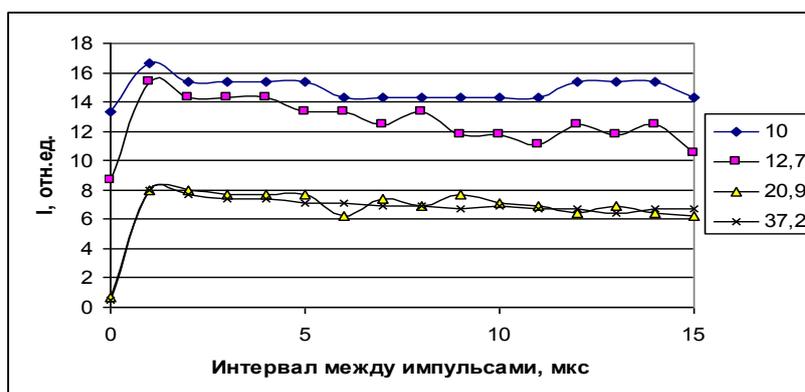


Рисунок 1 – Зависимость средней линейной скорости абляции образца дюралюминия Д16Т от интервала между первым и вторым импульсом

Наличие резкого временного порога скорости абляции указывает на то, что причину наблюдаемых явлений необходимо искать в особенностях плазмообразования внутри образующегося достаточно глубокого канала. Картина плазмообразования в воздушной среде существенно усложняется из-за явления последействия, практически неизбежного при формировании глубоких отверстий сдвоенными импульсами, что вызывается накоплением аблированных микрочастиц и кластеров в атмосфере образующихся полостей.

При этом воздействие последующего импульса, следующего через небольшой интервал времени, приводит к низкороговому оптическому пробую воздуха, насыщенного микрочастицами металла, и появлению одновременно двух разнесенных в пространстве плазменных образований. Одним из них является обычный факел лазерной плазмы на аблируемой поверхности и затем на дне формируемого отверстия, а другим – плазменно-пылевое облако, также возникающее на оси лазерного пучка, но отстоящее от поверхности на определенное расстояние. В этом случае появление плазменно-пылевой области, отстоящей на определенное расстояние от поверхности, приводит с одной стороны к дополнительной экранировке, а с другой, по видимому более важной, к созданию высокотемпературного плазменного облака высокого давления, разлетающегося преимущественно по направлению отверстия. Последний эффект обуславливает увеличение скорости пробивки по сравнению с одиночными или редко повторяющимися импульсами. Так, к примеру, в работе [3] скорость пробивки менее 1 мкм/импульс при сравнимых плотностях мощности одиночного импульса в режиме редко повторяющихся импульсов, что примерно на порядок меньше ( $\approx 10$  мкм/импульс) для высокой частоты повторения (10 – 200 кГц).

Подтверждением указанного механизма может служить и тот факт, что при увеличении задержки между импульсами скорость пробивки отверстия уменьшается. Результаты этих экспериментов позволяют полуколичественно определить среднее время существования и средний размер микрочастиц металла, образующихся в воздушной среде в канале.

Высокая скорость и точность обработки легко достигается в том случае когда параметры импульсов подобраны так, чтобы каждый импульс испарял материал с минимальным количеством расплава. Это может быть выполнено, если режим одномерного испарения устанавливается в течение действия каждого импульса. Если, кроме того, в течение интервала между импульсами  $\tau_m$  испаряемая поверхность остынет до точки кристаллизации, то минимальное количество жидкости будет удалено со дна кратера. Время  $\tau_m$  должно быть достаточным для вылета паров из отверстия, что зависит от текущей глубины  $h$  отверстия и от скорости паров  $V_{\text{паров}}$ . Расчет показывает, что при  $V_{\text{паров}} \approx 1$  км/с и  $h=1$  мм должно выполняться условие:

$$\tau_m > h/V_{\text{паров}} = 0,1 \text{ см}/10^5 \text{ см.с}^{-1} = 1 \text{ мкс.}$$

Полученная величина хорошо согласуется с нашими результатами, а именно: без задержки скорость пробоя очень мала, а при больших задержках пары улетают от дна кратера значительно дальше и эффект воздействия второго импульса ослабляется.

Во время обработки результатов по пробивке отверстий в сплаве Д16Т было замечено, что ряд отверстий на выходе имеют сколы. Большая часть отверстий не имела видимых следов скола, отверстие заканчивалось следами выброса расплавленного металла.

Результаты экспериментов по лазерной пробивке отверстий в металлах в воздухе сдвоенными лазерными импульсами показывают, что как в формируемых каналах, так и на поверхности образуется относительно долгоживущая область разряднения, что существенным образом сказывается на процессах плазмообразования под действием последующих лазерных импульсов, следующих через короткие интервалы времени (1 – 5 мкс). В результате линейная скорость абляции возрастает более чем на порядок.

#### Список литературы

1. Григорьянц, А. Г. Основы лазерной обработки материалов / А. Г. Григорьянц. – М.: Машиностроение, 1989.

2. Реди, Дж. Промышленное применение лазеров / Дж. Реди. – М.: Мир, 1981.
3. Климентов С. М. Гарнов С. В., Конов В. И., Кононенко Т. В. // Труды ИОФ им. А. М. Прохорова РАН. – 2004. – Т. 60. – С. 13–29.
4. Гарнов С. В., Климентов С. М., Конов В. И., Кононенко Т. В., Даусингер Ф. // Квантовая электроника. – 1998. – Т. 25, № 1. – С. 45–48.

The effect of the energy and interpulse time on the hole punching rate, on the plasma formation processes, and on the composition of the surface laser plasma has been studied experimentally when the surface of the D16T aluminum alloy target was subjected to high-power ( $\approx 10^9 - 5 \cdot 10^{10} \text{ W.cm}^{-2}$ ) single laser pulses in the air. It has been shown that an increase in the energy and in the interpulse time (from 1 to 15  $\mu\text{s}$ ) leads to the decreased punching rate.

*Баззал Ходор*, магистрант физического факультета БГУ, Минск, Беларусь, bazzal\_khoder\_88@hotmail.com.

*Цинь Хунчжи*, студент 4 курса физического факультета БГУ, Минск, Беларусь.

Научный руководитель – *Зажогин А. П.* – профессор, доктор физико-математических наук, кафедра лазерной физики и спектроскопии физического факультета БГУ, Минск, Беларусь, zajogin\_an@mail.ru.

УДК 533.9.082.5; 621.373.826; 621.793.79

БАЗЗАЛ ХОДОР, ЦИНЬ ХУНЧЖИ

### ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ РАДИКАЛОВ $\text{AlO}$ и $\text{AlN}$ В ПЛАЗМЕ ОТ РАСФОКУСИРОВКИ СДВОЕННЫХ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ИХ НА АЛЮМИНИЕВЫЙ СПЛАВ Д16Т В АТМОСФЕРЕ ВОЗДУХА

Изучено влияние расфокусировки сдвоенных лазерных импульсов на целенаправленное формирование компонентного и зарядового состава приповерхностной лазерной плазмы методом лазерной искровой спектроскопии (спектрометр LSS-1). Показана возможность увеличения доли радикалов  $\text{AlO}$  и  $\text{AlN}$  в плазме при последовательном воздействии серии сдвоенных импульсов на мишень. Определены условия влияния параметров лазера и процессов на поверхности и в плазме на формирование определенного ионного и молекулярного состава плазмы.

Анализ и целенаправленное изменение компонентного, зарядового и энергетического распределения состава лазерного факела возможно на основе дополнительного воздействия на первичную плазму дополнительного лазерного воздействия. При использовании схем и методов двухимпульсного лазерного воздействия при различных углах падения на мишень и плазму возможно одновременное проведение высокочувствительного спектрального анализа [1, 2], контроля концентрации возбужденных и заряженных частиц плазмы и управлением составом плазмы, направляемой на подложку.

Цель работы состояла в том, чтобы показать возможность и определить условия для получения методом абляции сериями сдвоенных лазерных импульсов алюминиевых мишеней в воздушной атмосфере нанокластеров соединений алюминия, типа  $\text{AlO}$  и  $\text{AlN}$  для использования в технологиях получения нанокристаллов и напыления тонких пленок.

Для проведения исследований использовался лазерный многоканальный атомно-эмиссионный спектрометр LSS-1. В качестве источника возбуждения плазмы в спектрометре используется двухимпульсный неодимовый лазер с регулируемой энергией и интервалом между импульсами (модель LS2131 DM). Лазер может работать с частотой повторения импульсов до 10 Гц на длине волны 1064 нм. Длительность импульсов  $\approx 15$  нс. Временной сдвиг между сдвоенными импульсами может изменяться от 0 до 100 мкс с шагом 1 мкс. Лазерное излучение фокусировалось на образец с помощью ахроматического конденсора с фокусным расстоянием 100 мм. Размер пятна фокусировки примерно 50 мкм.

Динамика образования одного из продуктов взаимодействия атомов алюминия с кислородом радикала  $\text{AlO}$  изучена нами по эмиссионным спектрам этой молекулы при воздействии серии одиночных и сдвоенных лазерных импульсов на алюминиевую мишень. Наиболее интенсивными электронно-колебательными полосами в эмиссионных спектрах являются полосы с длинами волн 484,21 и 464,82 нм. Динамика образования одного из продуктов взаимодействия атомов алюминия с кислородом радикала  $\text{AlN}$  изучена нами по эмиссионным спектрам этой молекулы. Наиболее интенсивными электронно-колебательными полосами в эмиссионных спектрах являются полосы с длинами волн 508,05 и 512,3 нм.

При проведении экспериментальных исследований установлено, что наибольшая интенсивность полос наблюдается для интервала между импульсами 6-12 мкс. С использованием интервала 8 мкс нами проведено исследование процесса образования радикалов  $\text{AlO}$  и  $\text{AlN}$  от энергии импульсов в зависимости от расфокусировки их. Данные проведенных исследований представлены на рисунке 1.

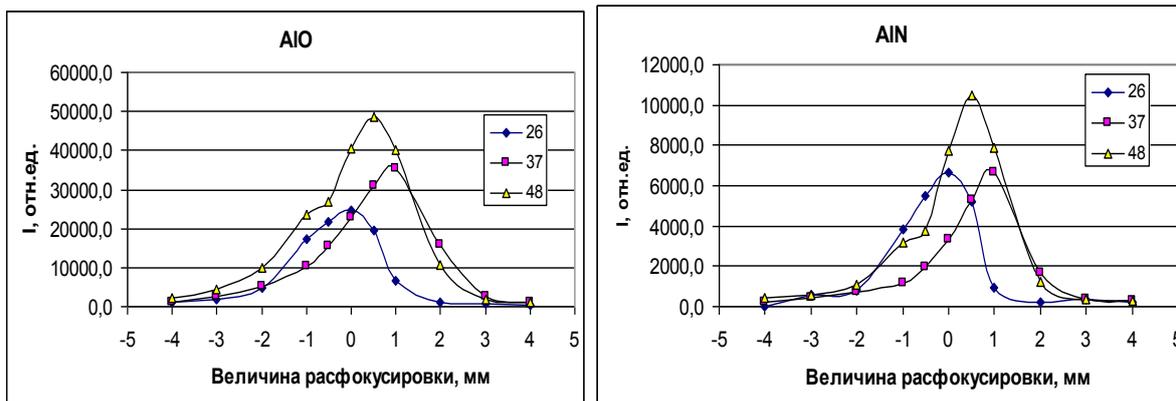


Рисунок 1 – Зависимость интенсивности полос AlO (484,21 нм), AlN (512,3 нм) в спектрах от расфокусировки и энергии импульсов (энергия в квадратных скобках, мДж)

Как видно из полученных данных, процесс образования радикалов AlO и AlN с увеличением энергии увеличивается, в то же время зависимость от расфокусировки (плотности мощности) неоднозначна.

На рисунке 2 приведены зависимости интенсивности линий Al II (466,3 нм) и Al III (452,92 нм) в спектрах от расфокусировки и энергии импульсов.

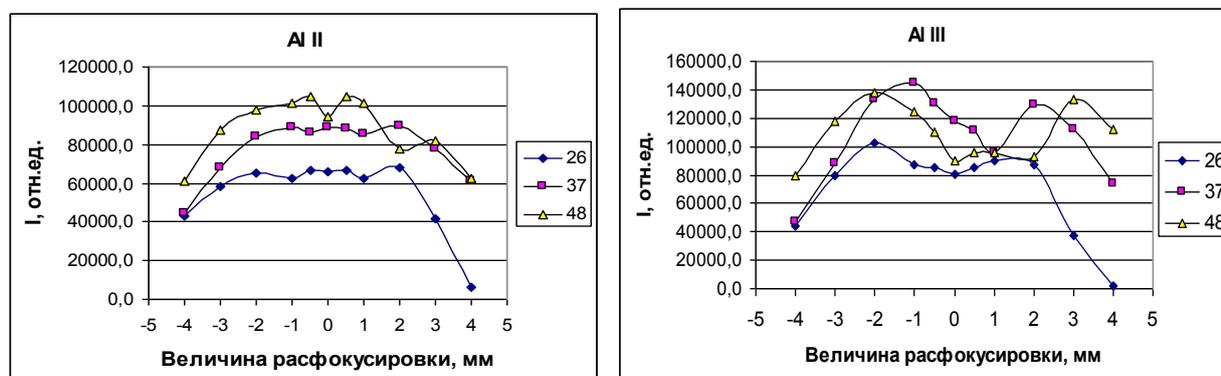


Рисунок 2 – Зависимость интенсивности линий Al II (466,3 нм) и Al III (452,92 нм) в спектрах от расфокусировки и энергии импульсов (энергия в квадратных скобках, мДж)

При сопоставлении рисунков обращает внимание хорошая корреляция между возрастанием интенсивности полос радикалов и существенным уменьшением интенсивности линии Al III (452,92 нм).

Очевидно, что чем жестче фокусировка и больше энергия импульсов излучения, тем в более ранние моменты времени плотность лазерного излучения на мишени достигнет пороговой и образовавшийся факел будет эффективно поглощать энергию. С увеличением расфокусировки плотность энергии уменьшается, время воздействия излучения увеличивается, и объем выброшенного материала также будет возрастать. Однако с расфокусировкой уменьшается плотность энергии в точке воздействия лазерных импульсов, что в свою очередь влияет на количественный и качественный состав плазмы. При изменении энергии накачки и задержки между импульсами форма зависимостей принципиально не изменялась.

Полученный результат может быть объяснен тем, что наибольшее влияние в данном случае оказывает плотность энергии в месте приложения излучения к поверхности, а также форма кратера (при расфокусировке вглубь пластины). Следует отметить, что с расфокусировкой интенсивности ионных линий алюминия уменьшаются значительно медленнее, чем интенсивности нитрида и оксида алюминия, что говорит о большей зависимости образования молекулярных соединений в плазме от плотности мощности и геометрии кратера.

Таким образом, выполненные спектроскопические исследования характеристик приповерхностной лазерной плазмы, образуемой вблизи поверхности, при воздействии на нее последовательных сдвоенных лазерных импульсов на поверхность оксидированного алюминия показали возможность контроля и управления характеристиками плазмы и возможность получения необходимых концентраций и поступления радикалов AlO и AlN в плазму. Результаты могут быть использованы как для интерпретации течения реакций образования молекулярных соединений в плазме под влиянием сдвоенных лазерных импульсов, так и для непосредственного контроля количества требуемых соединений в плазме либо оптимизации результатов воздействия на образец.

## Список литературы

1. Жерехин, А. Н.. Лазерное напыление тонких пленок / А. Н. Жерехин // Итоги науки и техники. Сер.: Проблемы лазерной физики. – М.: ВИНТИ, 1990. – 107 с.
2. Сухов, Л. Т. Лазерный спектральный анализ / Л. Т. Сухов. – Новосибирск, 1990. – 182 с.

The influence of double laser pulses defocusing on the desired formation of the component and charge composition of the surface laser plasma has been studied by laser spark spectrometry using an LSS-1 laser. The possibility to increase the share of AlO and AlN radicals in the plasma due to the effect of a series of double laser pulses on the target has been demonstrated. The conditions associated with the effect exerted by the laser parameters and also by the surface and bulk processes on the formation of the specific ionic and molecular composition of the plasma have been determined.

*Баззал Ходор*, магистрант физического факультета БГУ, Минск, Беларусь, bazzal\_khoder\_88@hotmail.com.

*Цинь Хунчжи*, студент 4 курса физического факультета БГУ, Минск, Беларусь.

Научный руководитель – *Зажогин А. П.* – профессор, доктор физико-математических наук, кафедра лазерной физики и спектроскопии физического факультета БГУ, Минск, Беларусь, zajogin\_an@mail.ru.

УДК 539.216.2

П. С. БЕГУНОВ, В. В. КУЛЫБА

### ФИЗИЧЕСКИЕ ОГРАНИЧЕНИЯ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ АЛЮМИНИЕВОЙ МЕТАЛЛИЗАЦИИ

Современное развитие интегральных микросхем (ИМС) связано с освоением нанометрового диапазона размеров элементов. Несмотря на значительный прогресс в большинстве областей технологии ИМС, технология многоуровневой металлизации в значительной степени сдерживает эффективное развитие ИМС. В работе рассматриваются закономерности поведения тонкопленочных систем на основе сплавов алюминия при воздействии различных плотностей тока.

При достижении проектных норм металлизации ИМС порядка 130 нм вклад поверхностной энергии в термодинамическую стабильность систем металлизации ИМС становится ощутимым. Начинают проявляться деградационные процессы, которые определяются, прежде всего, характером физико-химического взаимодействия алюминия с кремнием.

При термообработке алюминия (Al) может возникать отрицательное явление, связанное, прежде всего с процессами массопереноса. Алюминий является пластичным материалом и при повышении температуры в нём возникает диффузионная ползучесть, при этом интенсивность массопереноса зависит от величины механических напряжений в системе. За счёт переноса частиц материала происходит рост «холмиков», что сильно нарушает однородность металлической плёнки.

Известно, что внешнее электрическое поле вызывает не только движение носителей тока, но и перемещение собственных или примесных ионов. С увеличением плотности тока этот процесс сильно усиливается, что приводит к возникновению значительного ионного потока. Этот процесс получил название электромиграции (ЭМ).

Для определения физических механизмов ЭМ наилучшим является метод скорости дрейфа. В нем измеряется смещение катодного края полоски Al или другого металла, нагруженной постоянным током и нанесенной на подложку из инверсного плохопроводящего материала, не подверженного ЭМ в этих условиях.

Данный метод позволяет наиболее достоверно определять электромиграционные характеристики металлических пленок. Для исследования электрофизических свойств металлизации ИМС были использованы пленочные тестовые структуры на основе сплава алюминия: Al+2 %Cu и Al+0,8 %Ni (рис.1). Исследования структурных свойств пленок при различных плотностях тока осуществлялось на системе алюминиевая пленка – кремниевая подложка (Al-Si). В качестве полупроводниковой подложки использовались кремниевые пластины ориентации (100) n-типа (толщиной 450 мкм и удельным сопротивлением 10 Ом×см). На кремниевую подложку методом магнетронного напыления осаждались слои нитрида титана (TiN) толщиной 250 нм с удельным сопротивлением порядка 60-80 мкОм×см и сплава алюминия толщиной 350 нм.

Электромиграционные испытания проводили при 250 °С и нагружали постоянным током с плотностью  $6 \times 10^5$  А/м<sup>2</sup>. При пропускании тока формировались поры, которые прорастали вдоль полоски алюминиевого сплава. По экспериментальным данным построены зависимости сопротивления тестовых структур от времени. Установлено, что начало деградационных процессов во всем исследуемом интервале с плотностью  $6 \times 10^5$  А/м<sup>2</sup> связано с зарождением пор в местах утонения или скопления структурных дефектов проводника. При этом процесс разрушения начинается тем быстрее, чем больше плотность тока. Установлены начальные этапы разрушения слоя металлизации и изучено поведение пор при различных плотностях тока.

Результаты исследования показали, что наличие в алюминиевой пленке 1 %Ni приводит к снижению порообразования и следовательно к уменьшению сопротивления.

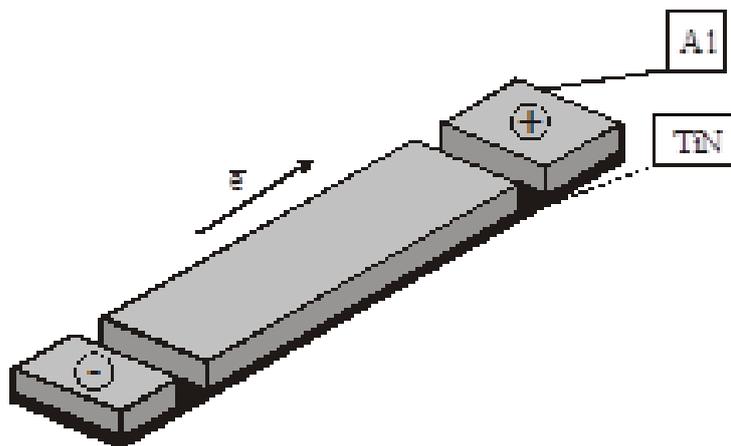


Рисунок 1 – Тестовая структура для исследования деградиционных процессов методом прямого определения скорости дрейфа

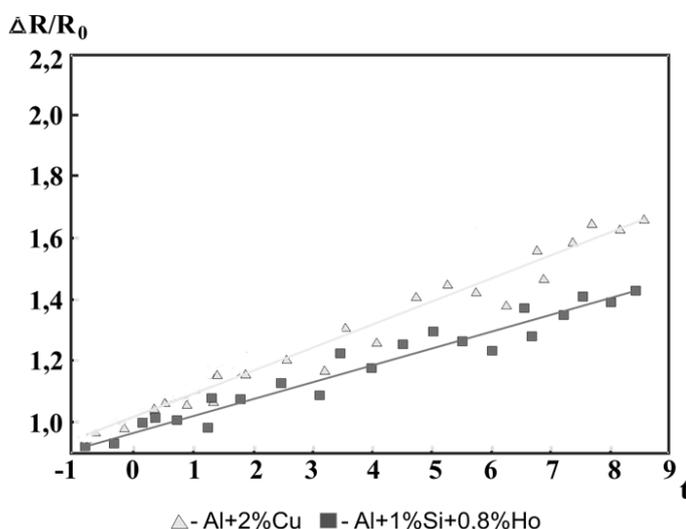


Рисунок 2 – График зависимости сопротивления тестовых структур от времени

*Список литературы:*

1. Черных, А. Г. Особенности использования гольмия в металлизации ИС / А. Г. Черных, С. В. Ригольд // Новые технологии изготовления многокристалльных модулей: материалы МНТК, Минск, 25.09 – 29.09 2006 г. – Нарочь, 2006.
2. Черных, А. Г. Электрофизические свойства металлизации ИС на основе алюминия и редкоземельных металлов / А. Г. Черных, С. А. Павлюковец, С. В. Ригольд // Современные средства связи: материалы МНТК, Минск, 24.09 – 28.09 2007 г. – Нарочь, 2007.
3. Черных А. Г., Павлюковец С. А., Ригольд С. В. Процесс электромиграции в межсоединениях ИС из сплавов алюминия. Современная радиоэлектроника: научные исследования и подготовка кадров: сб. материалов (по итогам работы МНПК. Минск, 10-11 апреля 2007 г.): в 4 ч. Ч. 1 / М-во образования РБ, Учреждение образования «Минский государственный высший радиотехнический колледж»; под общ. ред. проф. Цырельчука Н.А. - Мн.: МГВРК, 2007. - 292 с.

Modern development of integrated circuits (IC) is associated with the development of nanometer size range of elements. Despite considerable progress in most areas of IC technology, technology multilevel metallization largely hinders the efficient development of IC. The paper deals with patterns of behavior of thin-film systems based on aluminum alloys under the influence of different current densities.

*Бегунов Павел Сергеевич*, магистрант, БГУИР, Минск, Беларусь, begunov@gmail.com.

*Кулыба Владислав Васильевич*, магистрант, БГУИР, Минск, Беларусь, vadick27@gmail.com.

Научный руководитель – *Черных Александр Георгиевич*, кандидат технических наук, доцент кафедры микро- и нанозлектроники, факультет радиотехники и электроники, БГУИР, Минск, Беларусь, chernykh@bsuir.by.

### СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ТЕЛЛУРИТНО-ВОЛЬФРАМАТНЫХ СТЕКОЛ, ЛЕГИРОВАННЫХ ИТТЕРБИЕМ И ЭРБИЕМ

Были синтезированы и исследованы стёкла системы  $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-Yb}_2\text{O}_3\text{-Er}_2\text{O}_3$ . Показано, что при получении генерации с  $\lambda \approx 1,55$  мкм такие стёкла будут характеризоваться существенными потерями на «up»-конверсию и «пленение» возбуждений. Вместе с тем они обеспечивают близкий к предельному квантовый выход антистоксовой люминесценции, что позволяет использовать их в качестве визуализаторов ИК-излучения с высоким пространственным разрешением.

Теллуритно-вольфраматы стёкла характеризуются относительно малоэффективным внутрицентровым тушением люминесценции, высокими значениями сечений люминесцентных полос и допускают введение  $\text{Ln}^{3+}$  в концентрации до  $6 \times 10^{21} \text{ см}^{-3}$  [1]. Кроме того, благодаря небольшому минимальному расстоянию  $\text{Ln-Ln} \approx 4,0 \text{ \AA}$  они позволяют реализовать эффективный перенос возбуждений между редкоземельными ионами. Согласно [2], высокопреломляющие теллуритные стёкла, активированные ионами  $\text{Ln}^{3+}$ , являются перспективным материалом для лазерных сред и нелинейной оптики.

Целью данной работы была оценка на основе спектрально-люминесцентного исследования перспектив использования теллуритно-вольфраматы стёкол, активированных ионами  $\text{Er}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$ , в качестве активных лазерных сред и визуализаторов ИК-излучения.

Синтез экспериментальных образцов осуществлялся в корундовых тиглях с использованием электрических печей при  $T \approx 900\text{--}1000^\circ\text{C}$ . Для обезвоживания стёкол, предотвращения восстановления теллура и снижения свильности использовалось барботирование расплава кислородом. Массовое содержание ингредиентов контролировалось с помощью нейтронно-активационного анализа.

Регистрация спектров поглощения, люминесценции и её возбуждения осуществлялась с использованием спектрофотометра Cary-500 и спектрофлуориметра СДЛ-2. Кинетика люминесценции исследовалась осциллографически при возбуждении моноимпульсным перестраиваемым лазерным излучением. Все измерения выполнены при  $T = 298 \text{ K}$ .

На рисунке 1 приведен спектр поглощения стекла (мол. %)  $60\text{TeO}_2\text{-}24,5\text{WO}_3\text{-}14\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-}1,5\text{Er}_2\text{O}_3$ . Видно, что он характеризуется серией относительно интенсивных полос в видимой и ближней ИК-областях спектра. При этом ионы  $\text{Yb}^{3+}$  характеризуются широкой ИК-полосой поглощения  ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$  ( $\lambda \approx 975 \text{ нм}$ ), которая приходится на область излучения эффективных лазерных диодов. Для ионов  $\text{Er}^{3+}$  характерны более узкие абсорбционные полосы в видимой и ИК областях спектра: полосы  ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$  ( $\lambda \approx 525 \text{ нм}$ ),  ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4S_{3/2}$  ( $\lambda \approx 548 \text{ нм}$ ),  ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$  ( $\lambda \approx 655 \text{ нм}$ ),  ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$  ( $\lambda \approx 1526 \text{ нм}$ ).

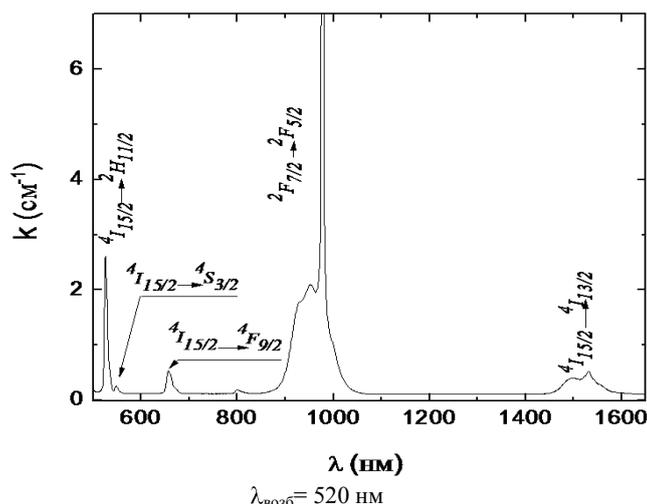


Рисунок 1 – Спектр поглощения стекла (мол. %)  $60\text{TeO}_2\text{-}24,5\text{WO}_3\text{-}14\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-}1,5\text{Er}_2\text{O}_3$ .

На рисунке 2 приведен спектр люминесценции ( $\lambda_{\text{возб}} = 520 \text{ нм}$ ) ионов  $\text{Er}^{3+}$  в одноактивированном стекле с  $N_{\text{Er}} = 3,7 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$ , который включает две интенсивных полосы в зелёной области, слабоинтенсивную полосу в красной и интенсивные полосы при длинах волн 0,86 и 1,54 мкм. Для  $\text{Er-Yb}$ -стекла положение и форма индивидуальных спектральных полос практически не изменяются.

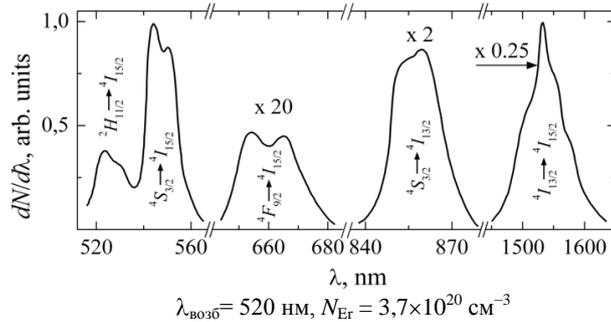


Рисунок 2 – Спектр люминесценции Er-содержащего стекла

Установлено, что значения вероятностей спонтанного перехода из состояний  $^4S_{3/2}$ ,  $^4F_{9/2}$  и  $^4I_{13/2}$  ионов  $\text{Er}^{3+}$  составляют соответственно 5150, 3180 и 360  $\text{с}^{-1}$ , а для состояния  $^2F_{5/2}$  ионов  $\text{Yb}^{3+}$  – 3330  $\text{с}^{-1}$ . Показано, что теллурично-вольфраматы стекла, активированных ионами  $\text{Er}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$ , характеризуются значением  $\sigma$  для полосы люминесценции  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  ионов  $\text{Er}^{3+}$ , однако малая скорость перехода  $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$  позволяет прогнозировать, что при получении генерации с  $\lambda \approx 1,55$  мкм будут существенные потери на «up»-конверсию и «пленение» возбуждений в канале сенсibilизации люминесценции. Вместе с тем, данные стекла обеспечивают близкий к предельному квантовый выход антистоксовой люминесценции, что позволяет использовать их в качестве визуализаторов ИК-излучения, рисунок 3.

Рисунок 3 – Фотография стекла (мол. %) 60TeO<sub>2</sub>–24,5WO<sub>3</sub>–14Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–1,5Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и визуализируемого излучения с  $\lambda=970$  нм.

#### Список литературы:

1. Спектрально люминесцентные свойства стекол  $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-(Er, Yb)}_2\text{O}_3$ : сб. докл. IV международной научной конф. Актуальные проблемы физики твердого тела (ФТТ-2009), Минск 20-23 октября 2009 г., Т3, 236–238 с.
2. Reben, M. Spectroscopic properties of rare earth ions in tellurite glass / M. Reben, B. Burtan, J. Cisowski, J. Wasylak // Photonics Letter of Poland, 2012. – Vol. 4 (4). – 149–151 p.

Glasses of the  $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-Yb}_2\text{O}_3\text{-Er}_2\text{O}_3$  system had been synthesized and investigated. It was shown that at obtaining of laser effect upon  $\lambda \approx 1.55$   $\mu\text{m}$  the glasses will be characterized by essential losses on “up”-conversion and excitations trapping. At the same time, they are provided by anti-Stokes luminescence quantum yield close to limiting value that permits use of them as visualizers of IR-radiation with a high spatial resolution.

*Боровская Валерия Андреевна*, студентка, БГУ, Минск, Беларусь, lerachko@inbox.ru.

Научный руководитель – *Малашкевич Георгий Ефимович*, доктор физико-математических наук, заведующий лабораторией фотофизики активированных материалов института физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси, Минск, Беларусь, g.malashkevich@ifanbel.bas-net.by.

УДК 54-165:544.022+536.413+537.31/32

Н. И. БУСОВ, Н. С. КРАСУЦКАЯ

### СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ МУЛЬТИФЕРРОИКОВ НА ОСНОВЕ ПЕРОВСКИТНОГО ФЕРРИТА ВИСМУТА

Твердофазным методом синтезирована керамика состава  $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  ( $0,24 \leq x \leq 0,30$ ), изучены ее кристаллическая структура, тепловое расширение и электрофизические свойства. Установлено, что образцы  $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  являлись полупроводниками  $p$ -типа, электропроводность которых возрастает, а коэффициент термо-ЭДС слабо изменяется с ростом  $x$ .

В последние годы большой интерес исследователей во всем мире привлекают сложные оксиды на основе перовскитного феррита висмута, являющегося перспективным мультиферроиком – материалом, обладающим одновременно спонтанным магнитным и сегнетоэлектрическим упорядочением [1]. Перспективным методом управления свойствами феррита висмута является частичное замещение ионов висмута или ионов железа в структуре  $\text{BiFeO}_3$ , поэтому представляет интерес изучение структуры и свойств твердых растворов на его основе.

В настоящей работе керамическим методом из оксидов висмута, неодима, железа (III) и марганца (III) на воздухе при температуре 1073 в течение 8 часов синтезированы образцы состава  $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  ( $0,24 \leq x \leq 0,3$ ). Согласно [2] в образцах твердых растворов  $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  с  $0,06 \leq x \leq 0,21$  наблюдается сосуществование ромбоэдрически и орторомбически искаженных фаз перовскитов. На рентгенограммах образцов с  $0,24 \leq x \leq 0,30$ , полученных при помощи рентгеновского дифрактометра D8 Advance Bruker AXS (Германия) ( $\text{CuK}_\alpha$  – излучение), отсутствуют пики, характерные для ромбоэдрически искаженного перовскита. Таким образом, в системе  $\text{BiFeO}_3$  –  $\text{NdMnO}_3$  при степени замещения  $x = 0,24$  заканчивается переход от ромбоэдрической к орторомбической структуре. Размеры элементарной ячейки твердых растворов незначительно уменьшались при частичном замещении висмута неодимом, а железа марганцем: так, величина параметра перовскитной ячейки ( $a_p$ ) твердых растворов  $\text{Bi}_{0,76}\text{Nd}_{0,24}\text{Fe}_{0,76}\text{Mn}_{0,24}\text{O}_3$  и  $\text{Bi}_{0,70}\text{Nd}_{0,30}\text{Fe}_{0,70}\text{Mn}_{0,30}\text{O}_3$  составила 0,3926 и 0,3916 нм соответственно. На рентгенограммах образцов с  $x \geq 0,27$  наблюдались рефлексы примесных фаз – силленита ( $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ ) и муллита ( $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ ), количества которых увеличивались с ростом  $x$ .

Термическое расширение образцов  $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  исследовали на воздухе в интервале температур 300–1073 К при помощи кварцевого dilatометра с индикатором часового типа. Коэффициент линейного теплового расширения (КЛТР), найденный из линейных участков температурной зависимости относительного удлинения, для исследованных образцов составил  $\approx (13,0 \pm 0,7) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ .

Температурная зависимость удельной электропроводности ( $\sigma$ ) керамики  $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  ( $0,24 < x \leq 0,30$ ), измеренной на воздухе в интервале температур 300–1100 К четырехконтактным методом, носила полупроводниковый характер, при этом увеличение степени замещения висмута неодимом, а железа марганцем приводило к росту электропроводности, как и в случае с  $x < 0,24$  [2]. Значения энергии активации электропроводности ( $E_A$ ), определенные из линейных участков зависимостей  $\ln(\sigma T) = f(1/T)$  составили 0,440–0,462 эВ для исследованных твердых растворов.

Коэффициент термо-ЭДС ( $S$ ) образцов  $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ , определенный на воздухе в интервале температур 300–1100 К относительно серебра, во всем исследованном интервале температур был положительным, что свидетельствует о том, что изученные материалы являются проводниками  $p$ -типа. Коэффициент Зеебека для твердых растворов  $\text{Bi}_{0,76}\text{Nd}_{0,24}\text{Fe}_{0,76}\text{Mn}_{0,24}\text{O}_3$  и  $\text{Bi}_{0,73}\text{Nd}_{0,27}\text{Fe}_{0,73}\text{Mn}_{0,27}\text{O}_3$  с ростом температуры до  $T = 840$  К уменьшался, а затем увеличивался. На температурной зависимости коэффициента термо-ЭДС образца  $\text{Bi}_{0,70}\text{Nd}_{0,30}\text{Fe}_{0,70}\text{Mn}_{0,30}\text{O}_3$  обнаружен слабо выраженный максимум при  $T = 660$  К.

Значения энергии активации термо-ЭДС ( $E_S$ ) твердых растворов  $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ , найденные из линейных участков зависимостей  $S = f(1/T)$ , слабо зависели от состава керамики и варьировались в пределах 0,07–0,08 эВ. Изученные в настоящей работе оксиды  $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  относятся к веществам с поляронным характером переноса заряда. Поскольку для исследованных образцов  $E_m = E_A - E_S > 0$  то перенос заряда в них термически активирован и осуществляется поляронами малого радиуса (ПМП) по прыжковому механизму [3]. Энергия активации переноса полярона малого радиуса  $E_m$  значительно превышает энергию его возбуждения ( $E_S$ ). Поскольку энергия активации термо-ЭДС мало меняется, а энергия активации проводимости  $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  снижается с ростом  $x$ , следовательно, снижается и энергия переноса ПМП.

*Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант X13-005).*

#### Список литературы:

1. Пятаков, А. П. Магнитоэлектрические материалы и мультиферроики / А. П. Пятаков, А. К. Звездин // Успехи физических наук. – 2012. – Т. 182, № 6. – С. 593–620.
2. Чинова, Е. А. Кристаллическая структура и физико-химические свойства твердых растворов мультиферроиков  $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  / Е. А. Чинова [и др.]. // Труды БГТУ. – 2014. – № 3: Химия и технология неорганических веществ. – С. 6–9.
3. Клындюк, А. И. Синтез, структура и свойства твердых растворов в квазибинарной системе  $\text{BiFeO}_3$ – $\text{PrCoO}_3$  / А. И. Клындюк [и др.]. // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. – 2012. – № 4. – С. 5–9.

By means of solid-state reactions method the  $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  ( $0,24 \leq x \leq 0,30$ ) ceramics was prepared and its crystal structure, thermal expansion and electrophysical properties were studied. It was found, that  $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  samples are  $p$ -type semiconductors which electrical conductivity values increased but thermo-EMF coefficient ones slightly changed at  $x$  increasing.

*Бусов Никита Игоревич*, студент 5-го курса факультета химической технологии и техники БГТУ, Минск, Беларусь.

*Красуцкая Наталья Сергеевна*, младший научный сотрудник кафедры физической и коллоидной химии БГТУ, Минск, Беларусь.

Научные руководители – *Клыдюк Андрей Иванович*, кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры физической и коллоидной химии БГТУ, Минск, Беларусь, kai\_17@rambler.ru.

*Чиждова Екатерина Анатольевна*, кандидат химических наук, доцент кафедры физической и коллоидной химии БГТУ, Минск, Беларусь, kato\_@rambler.ru.

УДК 535.372

Е. В. ВИЛЕЙШИКОВА, П. А. ЛОЙКО

### СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ТЕТРАГОНАЛЬНОГО КРИСТАЛЛА $Eu : NaGd(WO_4)_2$

Исследованы спектрально-люминесцентные свойства тетрагонального кристалла  $NaGd(WO_4)_2$ , активированного ионами европия  $Eu^{3+}$  (2 ат. %). Проанализированы спектры поглощения и люминесценции в поляризованном свете.

Кристаллы двойных вольфраматов с разупорядоченной структурой  $NaRE(WO_4)_2$ , ( $RE = Gd, Y, Lu, La$ ), благодаря возможности замещения  $RE$  ионами некоторых лантаноидов, являются перспективными средами для создания на их основе эффективных перестраиваемых лазеров и люминофоров. Люминесцентные свойства последних зависят и от состава кристалла, и от природы иона-активатора. Используемые в качестве активаторов таких кристаллов ионы европия привлекательны люминесценцией красного цвета, обусловленной наиболее интенсивными переходами в пределах застраиваемой  $4f$ -оболочки этого иона (максимум наиболее интенсивного перехода  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  приходится на длину волны 612 нм). Семейство двойных вольфраматов с формулой  $ARE(WO_4)_2$ , в зависимости от типа иона  $A$ , образуют моноклинные и тетрагональные структуры. В настоящей работе исследуются спектрально-люминесцентные свойства тетрагональных кристаллов  $NaGd(WO_4)_2$ , активированных ионами  $Eu^{3+}$  (2 ат. %). Ранее проводимые исследования порошков таких кристаллов демонстрировали эффективное возбуждение люминесценции европия [1]. Исследуемый кристалл был выращен методом Чохральского. Он является оптически одноосным; направление оптической оси совпадает с кристаллографической осью [001]. Кристалл  $NaGd(WO_4)_2$  имеет разупорядоченную структуру [2], в которой ионы  $Gd^{3+}$  и  $Na^+$  имеют случайное распределение по положениям симметрии  $S_4$ . При активации кристалла европий  $Eu^{3+}$  замещает гадолиний  $Gd^{3+}$ , находясь в кристаллическом поле точечной симметрии кристалла: искаженной до  $C_{4h}$  с центром инверсии или без центра инверсии  $S_4$ ,  $C_2$ . Локальное разупорядочение проявится в спектрах уширением спектральных линий электронных переходов иона  $Eu^{3+}$ .

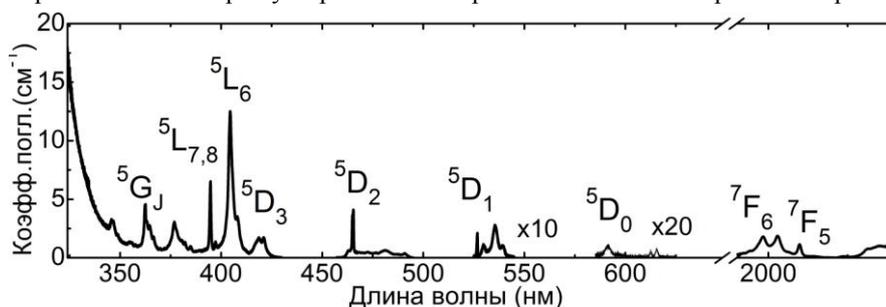


Рисунок 1 – Спектр поглощения кристалла  $Eu : NaGd(WO_4)_2$

На рисунке 1 приведен обзорный спектр поглощения кристалла и его интерпретация. Спектры поглощения регистрировались в поляризованном свете на спектрофотометре Varian Cary 5000. Существенной анизотропии в поглощении не было обнаружено, поэтому приведен лишь спектр для  $\sigma$ -поляризации. Свободный ион европия  $Eu^{3+}$  в невозбужденном состоянии имеет конфигурацию  $[Xe]4f^6$ . Заполняющаяся  $4f$  оболочка порождает множество глубоко лежащих термов  ${}^7F_J$  ( $0 - 5000 \text{ см}^{-1}$ ), и множество высокоэнергетических состояний  ${}^5D_J, {}^5L_J, {}^5G_J$  (от  $17000 \text{ см}^{-1}$ ). Ряд узких пиков и уширенных (за счёт штарковского расщепления и неоднородного уширения) относительно слабых полос в области  $300 - 700 \text{ нм}$  соответствуют внутриконфигурационным  $4f-4f$  переходам из основного состояния  ${}^7F_J$  и термически заселённых  ${}^7F_{1,2}$  состояний в состояния  ${}^5D_J, {}^5L_J, {}^5G_J$ . Среди них наиболее интенсивная структурированная линия со спектральным положением максимума  $404 \text{ нм}$  соответствует переходу  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ . В ближней ИК

области спектра расположена группа полос, соответствующая переходам  ${}^7F_0 \rightarrow {}^7F_{5,6}$ . Благодаря наличию в спектре относительно широких полос поглощения, имеется возможность эффективно возбуждать люминесценцию в каналах  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ ,  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_J$ . Спектры люминесценции, возбуждаемой на длине волны  $\sim 400$  нм в полосу  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ , в поляризованном свете приведены на рисунке 2. Ряд интенсивных полос со спектральным положением их максимумов 591 нм, 607 и 610 нм, 641 и 646 нм, 698 нм относятся к переходам  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1, {}^7F_2, {}^7F_3, {}^7F_4$  соответственно. Среди названных линий наиболее информативны соответствующие магнитному  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  и электрическому  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  дипольному переходу. Электрический переход  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  чувствителен к симметрии окружения иона, в то время как магнитный от неё практически не зависит. Преобладание по интенсивности электрического дипольного перехода  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  над магнитным  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  говорит о преимущественно нецентральной симметрии ближайшего окружения  $Eu^{3+}$ . Параметр анизотропии  $R=3$  (отношение интегральных интенсивностей перехода  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  к переходу  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ ) характеризует распределение излучателей по окружениям различной симметрии. Такая величина параметра соответствует преобладанию нецентральной симметрии окружения иона (группа  $S_4$ ), что согласуется с ранними наблюдениями [1]. В ИК области спектра (750–970 нм), благодаря высокому квантовому выходу люминесценции, удалось обнаружить слабые линии, соответствующие переходам  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{5,6}$ . Следуя стандарту CIE (*Commission International de l'Éclairage*), рассчитанные цветовые координаты активированного кристалла ( $x=0,663$ ,  $y=0,337$ ) соответствуют красной области высокой чистоты цвета (чистота цвета близка к единице) с доминантной длиной волны 608 нм, что соответствует наиболее интенсивному переходу  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ .

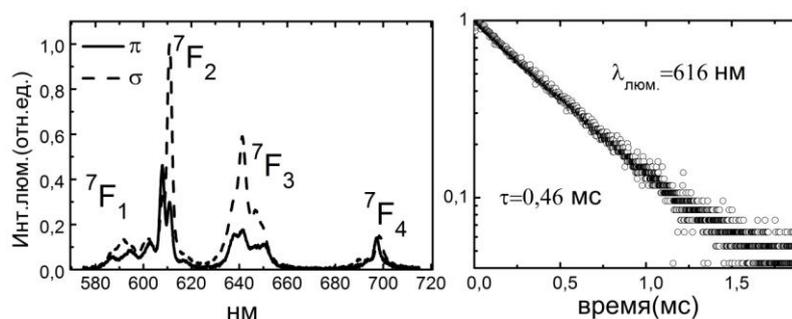


Рисунок 2 – Спектры люминесценции кристалла  $Eu:NaGd(WO_4)_2$  в двух поляризациях (слева) и кинетика затухания люминесценции (справа)

С целью определения времени жизни  ${}^5D_0$  состояния были проведены измерения кинетических характеристик люминесценции на длинах волн, соответствующих переходам  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1, {}^7F_2, {}^7F_3$  и  ${}^7F_4$  при возбуждении в канале  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ . На рисунке 2 (справа) приведена кинетика затухания при возбуждении  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$  (540 нм) и регистрации люминесценции в канале  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  (616 нм). Кривые затухания люминесценции во всех каналах регистрации демонстрируют идентичный моноэкспоненциальный характер с большим временем затухания  $\tau = 0,46 \pm 0,01$  мс. Это свидетельствует о незначительном влиянии разупорядочения структуры на люминесцентные свойства кристалла, единообразии симметрии ближайшего окружения иона  $Eu^{3+}$ , а также о слабом тушении люминесценции. Малое время разгорания люминесценции ( $\tau = 4,4$  мкс) при возбуждении в  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$  подтверждает быструю безызлучательную релаксацию в канале  ${}^5D_1 \rightarrow {}^5D_0$ . Результаты анализа спектров и кинетических характеристик исследуемого образца демонстрируют высокую эффективность возбуждения люминесценции без существенного тушения, что делает исследуемый кристалл перспективным для создания на его основе лазеров и люминофоров, работающих в красной области спектра.

#### Список литературы

1. Liao, J. Photoluminescence properties of  $NaGd(WO_4)_2:Eu^{3+}$  nanocrystalline prepared by hydrothermal method / J. Liao [et al.]. // *Current Applied Physics*. – 2011. – № 11 (3). – P. 503–507.
2. Cascales, C. Structural, spectroscopic, and tunable laser properties of  $Yb^{3+}$ -doped  $NaGd(WO_4)_2$  / C. Cascales [et al.]. // *Physical Review*. – 2006. – № 74 (17). – P. 114–174.

Spectral and photoluminescent properties of tetragonal 2 at. % Eu-doped crystal  $NaGd(WO_4)_2$  is investigated. Polarization-resolved photoluminescence and absorption spectra and decay curve are measured.

*Вилейшикова Елена Владимировна*, студентка 5-го курса БГУ, Минск, Беларусь, vilejshikova@gmail.com.

Научный руководитель – *Лойко Павел Александрович*, кандидат физико-математических наук, БНТУ, НИЦ оптических материалов и технологий, Минск, Беларусь, kinetic@tut.by.

УДК 535.016

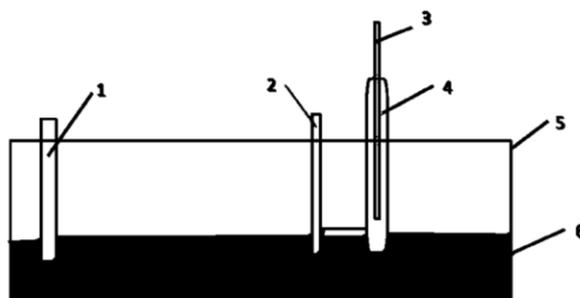
А. Г. ГИЛЕВИЧ

### КИНЕТИКА ОСАЖДЕНИЯ СПЛАВОВ ZN – CO

Представлены результаты исследования кинетики электроосаждения покрытий Zn-Co в поле рентгеновского излучения методом полярографии.

Для изучения кинетики электроосаждения был выбран метод полярографии, который основан на расшифровке вольтамперных кривых, получаемых при электролизе исследуемых растворов.

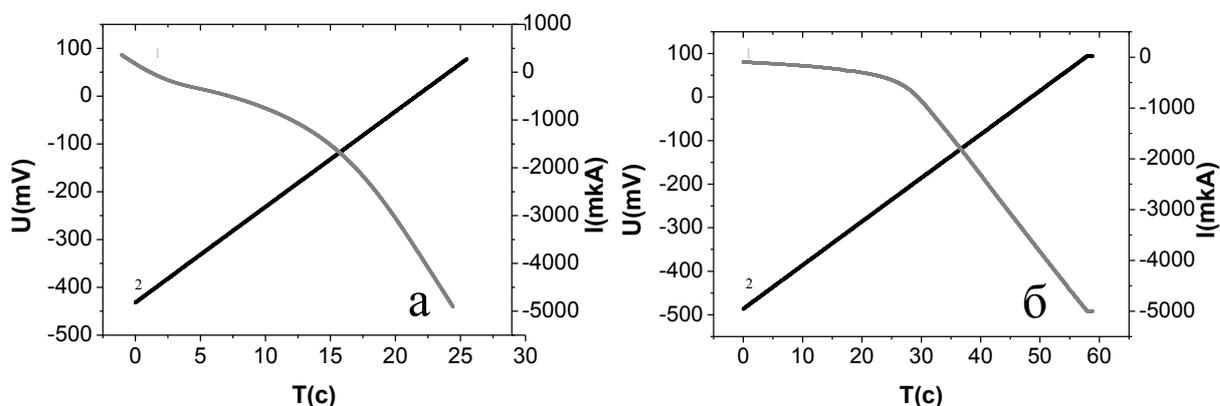
Полярографические кривые были получены на полярографе ПУ-1 при отрицательной развертке силы тока, с помощью трехэлектродной ячейки, схема которой приведена на рисунке 1.



1 – платиновый анод; 2 – катод (08 кп); 3 – электрод сравнения ЭВЛ-1М4; 4 – электролитический ключ 1Е5.184.307, заполненный насыщенным раствором КСl; 5 – электролитическая ванна; 6 – электролит

**Рисунок 1 – Схема электролитической ячейки**

На рисунках, расположенных ниже, представлены полярографические кривые, полученные при электроосаждении бинарных сплавов Zn-Co.



1 – контрольный образец ; 2 – облученный

**Рисунок 2 – Кривые зависимости силы тока и напряжения от времени**

Видно, поляризационные кривые в основной своей части лежат в области отрицательных потенциалов. С увеличением времени электроосаждения потенциалы восстановления смещаются в электроотрицательную

область, что может свидетельствовать об увеличении концентрации гидроксидов и окислов восстанавливаемых металлов в прикатодном слое [1].

Действие рентгеновского излучения, напротив, приводит к смещению потенциалов восстановления в электроположительную область, что указывает на уменьшение гидроокисной пленки на катоде и улучшению качества покрытия: увеличению адгезии, сплошности и плотности покрытий [2-3].

На рисунке приведены зависимости напряжения от времени. Видно, что напряжение изменяется линейно со временем, что вполне понятно, поскольку развертка напряжения, задаваемая на полярографе, имеет линейный характер.

Следует обратить внимание, что с увеличением времени осаждения уменьшается максимальная сила тока в ячейке. Снижение тока обусловлено уменьшением скорости подачи электрохимически активного вещества к поверхности электрода по мере расширения диффузионного слоя.

Таким образом, первичный анализ кинетических характеристик позволяет сделать следующий вывод, что действие рентгеновского излучения на электролит в процессе осаждения покрытий ускоряет электрохимические процессы: увеличиваются такие показатели как плотность тока обмена и коэффициент переноса. Данная закономерность указывает также на то, действие рентгеновского влияет на качество получаемого покрытия, вследствие уменьшения степени поляризации электродов

#### Список литературы

1. Пикаев, А. К. Радиационная химия водных растворов актинидов / А. К. Пикаев, В. П. Шилов, А. В. Гоголев // Успехи химии. – 1997 – Т. 9, № 66. – С. 845–873.
2. Анищик, В. М. Влияние рентгеновского излучения на электроосаждение покрытий Zn-Ni из кислого электролита / В. М. Анищик, Н. Г. Валько, Н. И. Поляк, В. В. Война // Весці НАН Беларусі. Сер. фізіка-матэматычных навук. – 2012. – № 3. – С. 101–105.
3. Ершов, Б. Г. Атомы, ионы в необычных состояниях окисления и малые кластеры металлов в водных растворах / Б. Г. Ершов // Журнал неорганической химии. – 2002 – Т. 47, № 4. – С. 644–653.

The materials are polarographic curves deposition alloys Zn- Co in the electrochemical cell. Comparative analysis of the kinetics of electrochemical deposition in the X-rays irradiation and without are presented

*Гилевич Александр Геннадьевич*, студента 5 курса физико-технического факультета ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь, [Gilevicha@gmail.com](mailto:Gilevicha@gmail.com).

Научный руководитель – *Валько Наталья Георгиевна*, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры общей физики ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь.

УДК 621.793.18

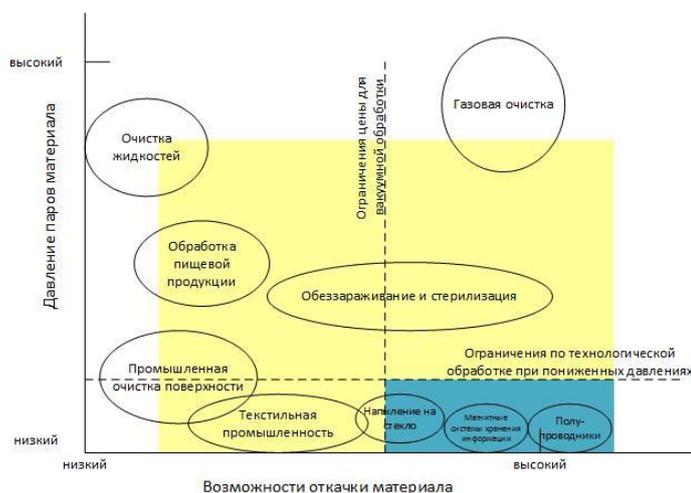
А. С. ГРИГОРЬЕВ, Т. В. ГАРЕЛИК, П. М. ПАШКОВСКИЙ, В. С. БАБИЦКИЙ, О. С. СИГАЙ

### ПРИМЕНЕНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОГО БАРЬЕРНОГО РАЗРЯДА В ТЕХНОЛОГИИ НАНЕСЕНИЯ ТОНКИХ ПЛЁНОК ДИОКСИДА КРЕМНИЯ

Разработана экспериментальная система для формирования плазмы атмосферного разряда с целью обработки поверхности твердых тел и формирования тонкопленочных покрытий.

Плазма – это ионизированный газ, содержащий ионы, электроны, атомы и нейтральные частицы – четвертое состояние вещества. При прохождении газа через электрический разряд, нейтральные атомы расщепляются на заряженные ионы. Одной из привлекательных особенностей атмосферной плазмы является возможность достижения расширенной газовой фазы без необходимости повышения температуры газа. Эта характеристика в последнее время привела к широкому использованию атмосферной плазмы в сферах, которые требуют низких температур, например, при обработке текстильных материалов, в биологических и медицинских областях. Ряд источников атмосферной плазмы характеризуются простотой и невысокими рабочими расходами. Стоит отметить, что атмосферные плазмохимические процессы имеют парциальные давления реагентов приблизительно на три порядка больше, чем для процессов, реализующихся в вакууме.

Из рисунка 1 видно, что применение вакуумной плазмы ограничено себестоимостью и возможностью откачки. Это обусловлено большой ценой на оборудование вследствие высокой материалоемкости, что не всегда выгодно для использования в текстильной промышленности, промышленной очистке поверхностей, очистке жидкостей и газа. Совершенно иная картина с атмосферной плазмой. В область её применения входят те же сферы, что и для вакуумной плазмы, но имеется большой ряд направлений, которые в вакууме реализовать крайне сложно. К таким относится очистка газовых и жидких сред, обработка пищевой продукции. Вышеперечисленная информация подтверждает необходимость для науки исследований плазмохимических процессов, протекающих при атмосферном давлении.



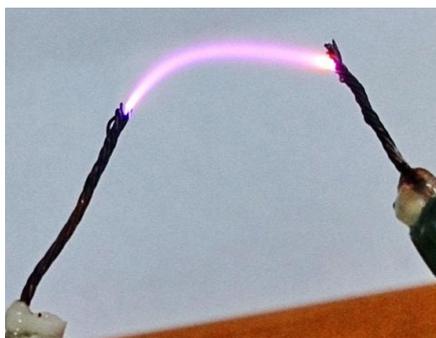
**Рисунок 1 – Ограничения применения вакуумной и атмосферной плазмы по затратам и физическим возможностям откачки**

Нами были получены два вида разряда при атмосферном давлении: дуговой и барьерный разряды. В основном, разряд развивается только до момента, когда настолько большое количество зарядов осаждается на диэлектрическую поверхность, что поле через газ экранируется. В дуговом разряде, плазма распространяется от одного электрода к другому в атмосфере, где электрическое поле уменьшается и в конце концов не поддерживает больше разрядку. Разряд затем должен транспортировать ток в высокоомную область, что также ограничивает ток. Кроме того, в дуговых разрядах, короткая и весьма кривая линейного нарастания напряжения создает гораздо более эффективные стримеры, которые не утихают благодаря пространственному снижению электрического поля от изогнутого электрода за счет конечной длительности импульса напряжения.

Для получения разряда использовались два вида разрядных систем:

- два электрода, представленных двумя высоковольтными кабелями, с помощью которых получены дуговые разряды;
- электрод и диэлектрическая пластинка, с помощью которых был получен барьерный разряд.

Оба типа разряда могут (но не обязательно) работать при атмосферном давлении, что является преимуществом, которое заключается в отсутствии систем откачки, поддержания и измерения вакуума. Это делает конструкцию реактора подобного типа значительно проще в изготовлении и эксплуатации при использовании различных рабочих парогазовых смесей.



**Рисунок 2 – Фотография полученного дугового разряда**

Была разработана также система с поверхностным разрядом и использованием аналогичной системы питания. Её основным достоинством является возможность равномерной обработки плоских поверхностей с дальнейшим масштабированием в промышленном производстве.

Также нами была разработана экспериментальная разрядная система коаксиального типа с диффузным диэлектрическим барьерным разрядом. В качестве рабочего вещества использовали аргон и воздух. Устройство конструктивно состоит из диэлектрической трубки с металлическими электродами внутри и снаружи её. При прохождении газа через трубку в области между электродами происходит возбуждение атмосферного разряда.

Система питания была реализована на базе высоковольтного трансформатора и таймера серии NE555, который непосредственно формирует прямоугольные импульсы. Напряжение питания составляет 12 В. Выходное напряжение равняется 3108 В, а частота – 33 кГц. Время работы системы ограничено только

надежностью элементов, которые в процессе нагреваются. При ощутимом нагреве срабатывает защита в блоке питания и система отключается, тем самым предохраняя элементы от выхода и строя.

Проведенные исследования показали изменение гидрофильных/гидрофобных свойств поверхности. Планируется получить с помощью атмосферной плазмы тонкопленочные покрытия из диоксида кремния с использованием в качестве рабочего вещества смеси аргона с тетраэтоксисилоном.

*Список литературы:*

1. Parvulescu, V. I. Plasma Chemistry and Catalysis in Gases and Liquids / V. I. Parvulescu, M. Magureanu, P. Lukes. – First Edition, 2012.
2. Laroussi, M. Arc-free atmospheric pressure cold plasma jets: A review *Plasma Process. Polym* / M. Laroussi and T. Akan. – 4, 2007. – P. 777–788.

An experimental system was developed to form the plasma of atmospheric discharge in order to process the surface of solids and to form thin-film deposition.

*Григорьев Александр Сергеевич*, БГУИР, Минск, Беларусь, flopy93@bk.ru.

*Гарелик Татьяна Вацлавовна*, БГУИР, Минск, Беларусь, tatyana.garelik@yandex.by.

*Пашковский Павел Михайлович*, БГУИР, Минск, Беларусь, pavel\_.08@list.ru.

*Бабицкий Владислав Сергеевич*, БГУИР, Минск, Беларусь, vlad.babitski@gmail.com.

*Сигаи Олег Сергеевич*, БГУИР, Минск, Беларусь, olegro.s@gmail.com.

Научный руководитель – *Котов Дмитрий Анатольевич*; кандидат технических наук, доцент, кафедра микро- и нанoeлектроники; БГУИР, Минск, Беларусь, kotov@bsuir.by.

УДК 621.373.826:535.54

Н. В. ГУСАКОВА, А. С. ЯСЮКЕВИЧ, А. А. ПАВЛЮК, Н. В. КУЛЕШОВ

**ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК КРИСТАЛЛА  $\text{NaBi}(\text{MoO}_4)_2$ , АКТИВИРОВАННОГО ИОНАМИ  $\text{Tm}^{3+}$**

Проведены спектрально-люминесцентные исследования одноосного кристалла  $\text{NaBi}(\text{MoO}_4)_2$ , активированного ионами  $\text{Tm}^{3+}$ . Определено время жизни уровня  $^3\text{F}_4$ . Рассчитаны спектры сечений для межмультиплетных переходов между уровнями  $^3\text{H}_6$ - $^3\text{H}_4$  и  $^3\text{H}_6$ - $^3\text{F}_4$ . Определен квантовый выход люминесценции.

$\text{Tm}^{3+}:\text{NaBi}(\text{MoO}_4)_2$  принадлежит к структурному типу шеелита и является одноосным кристаллом. Концентрация ионов активаторов  $\text{Tm}^{3+}$  в исследуемом кристалле составляла 1 масс. % ( $N_{\text{Tm}} = 1.13 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ , плотность  $\rho = 5.698 \text{ г/см}^3$ ). Регистрация спектров поглощения и люминесценции осуществлялась в поляризованном свете ( $E||c - \pi$ ,  $E \perp c - \sigma$ ) при комнатной температуре ( $T=300 \text{ К}$ ) в спектральных диапазонах 440-2200 нм и 1600-2080 нм, соответственно. На рисунке 1 представлены спектры поглощения кристалла  $\text{Tm}:\text{NaBi}(\text{MoO}_4)_2$  обусловленные переходами из основного состояния  $^3\text{H}_6$  на мультиплеты  $^1\text{G}_4$ ,  $^3\text{F}_2$ ,  $^3\text{F}_3$ ,  $^3\text{H}_5$ ,  $^3\text{H}_4$ ,  $^3\text{F}_4$ . Переход на мультиплет  $^1\text{D}_2$  не удалось зарегистрировать из-за собственного поглощения матрицы  $\text{NaBi}(\text{MoO}_4)_2$ .

Благодаря разупорядоченной структуре кристалла, спектры поглощения и люминесценции характеризуются широкими слабоструктурированными полосами. При регистрации спектров люминесценции с уровня  $^3\text{F}_4$  (1600-2080 нм), возбуждение осуществлялось лазерным диодом с длиной волны 802 нм. На рисунке 2 представлены спектры сечений стимулированного испускания рассчитанные по модифицированному методу соответствия [1] и формуле Фюхтбауэра-Ладенбурга [2]. Как видно из рисунка перепоглощение излучения люминесценции в кристалле ( $\lambda \approx 1700 \text{ нм}$ ) и поглощение молекулами  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$  ( $\lambda \approx 1840-1870 \text{ нм}$ ), содержащимися в воздухе, приводит к искажению спектра люминесценции и, соответственно, спектра сечений стимулированного испускания. Спектры, рассчитанные по обоим методам, хорошо согласуются между собой (рисунок 2).

Для определения времени жизни возбужденного состояния  $^3\text{F}_4$  была зарегистрирована кинетика затухания люминесценции при возбуждении излучением параметрического генератора на длине волны 1800 нм. Измеренные данные хорошо аппроксимировались моноэкспоненциальной зависимостью. Время жизни уровня составило 2.25 мс. Рассчитанное по методу Джадда-Офельта [3, 4] радиационное время уровня  $^3\text{F}_4$  составило 2.75 мс. Квантовый выход люминесценции перехода  $^3\text{F}_4$ - $^3\text{H}_6$  – 0.82.

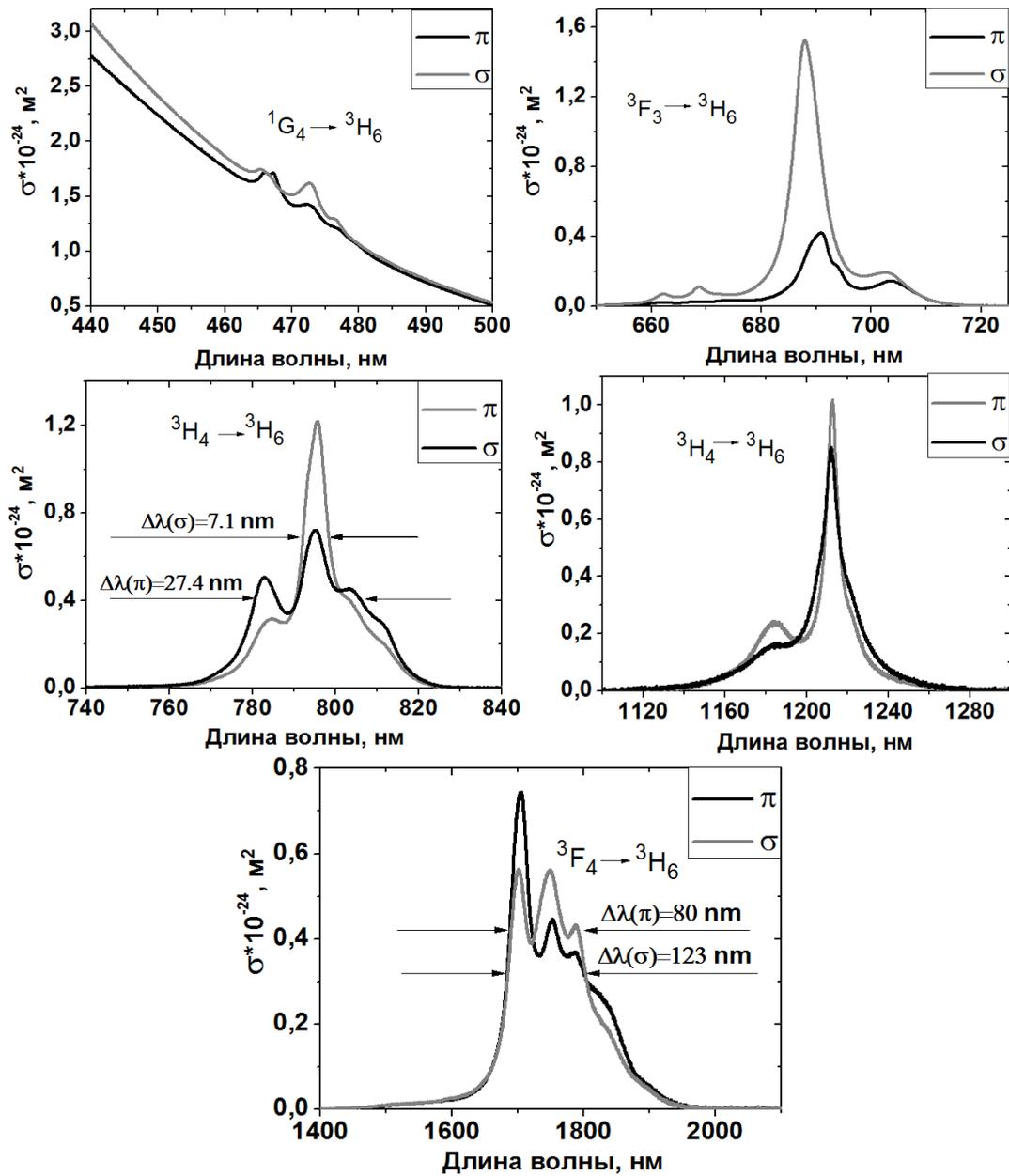


Рисунок 1 – Спектры сечений поглощения кристалла Tm:NaBi(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

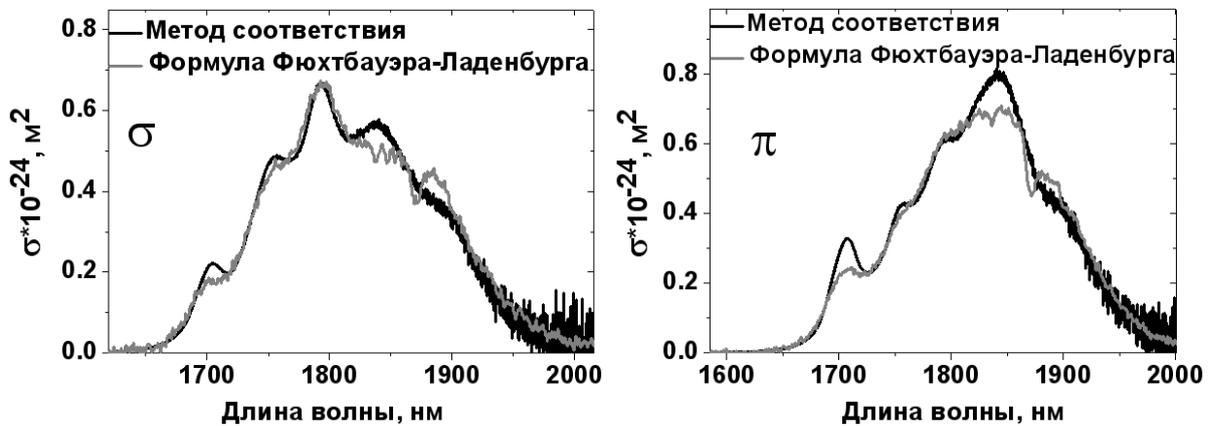


Рисунок 2 – Спектры сечений стимулированного испускания кристалла Tm:NaBi(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

Как видно,  $Tm^{3+}:NaBi(MoO_4)_2$  обладает сравнительно небольшими сечениями поглощения и стимулированного испускания перехода  $^3H_6-^3F_4$ , и значительным временем жизни уровня  $^3F_4$ . Такое сочетание параметров делает перспективным применение данного материала в усилителях и лазерах с модулированной добротностью.

*Список литературы*

1. Yasukevich, A. S. Integral method of reciprocity in the spectroscopy of laser crystals with impurity centers / A. S. Yasukevich, V. G. Shcherbitskii, V. E. Kisel, A. V. Mandrik, N. V. Kuleshov // Journal of App. Spectroscopy. – 2004. – Vol. 71. – P. 202–208.
2. Fowler, W. B. Relation between absorption and emission probabilities in luminescent centers in ionic solids / W. B. Fowler, D. L. Dexter // Phys. Rev. – 1962. – Vol. 128 – P. 21–54.
3. Ofelt, G. S. Intensities of crystal spectra of rare earth ions / G. S. Ofelt // Journal Chem. Phys. – 1962. – Vol. 37. – P. 511–520.
4. Judd, B. R. Optical absorption intensities of rare-earth ions / B. R. Judd // Phys. Rev. – 1962. – Vol. 127. – P. 750–761.

*Гусакова Наталья Васильевна*, аспирант, БНТУ, Минск, Беларусь, gusakovanat@gmail.com.

*Ясюкевич Анатолий Сергеевич*, доцент, кандидат физико-математических наук, НИЦ оптических материалов и технологий БНТУ, Минск, Беларусь, anatol@bntu.by.

*Кулешов Николай Васильевич*, зав. кафедрой «Лазерная техника и технологии» БНТУ, nkuleshov@bntu.by.

*Павлюк Анатолий Алексеевич*, кандидат технических наук, Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия, pavlyuk@ngs.ru.

Научный руководитель – *Ясюкевич Анатолий Сергеевич*, доцент, кандидат физ-мат наук, НИЦ оптических материалов и технологий БНТУ, Минск, Беларусь, anatol@bntu.by.

УДК 538.9

М. В. ДУЛЬ, А. Т. ГАНЧИЦ

### ПРИМЕНЕНИЕ ТЕХНИКИ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ЛИТОГРАФИИ К ДЕКОРИРОВАНИЮ ПОВЕРХНОСТИ ДИЭЛЕКТРИКА ФЛУОРЕСЦИРУЮЩИМИ НАНОЧАСТИЦАМИ СЕЛИНИДА КАДМИЯ

Целью данной работы являлось получение картин декорирования при различных концентрациях растворов квантовых точек с полиэлектролитом, а также выявление отличительных характеристик при их нанесении.

Квантовая точка – фрагмент проводника или полупроводника (например, InGaAs, CdSe или GaInP/InP), носители заряда (электроны или дырки) которого ограничены в пространстве по всем трём измерениям. Размер квантовой точки должен быть настолько мал, чтобы квантовые эффекты были существенными. Квантовые точки (КТ) – это изолированные нанообъекты, свойства которых существенно отличаются от свойств объемного материала такого же состава. Сразу следует отметить, что квантовые точки являются скорее математической моделью, нежели реальными объектами. И связано это с невозможностью формирования полностью обособленных структур – малые частицы всегда взаимодействуют с окружающей средой, находясь в жидкой среде или твердой матрице. В качестве исследуемого объекта нами были использованы квантовые точки CdSe/ZnS диаметром 5.2 нм. Точки, полученные при помощи коллоидного синтеза, покрыты слоем адсорбированных поверхностно-активных молекул, остатков растворителя. Для сольubilизации наночастиц CdSe/ZnS была применена реакция замещения лигандов на поверхности наночастиц на границе раздела фаз двух несмешивающихся жидкостей – хлороформа и водного раствора цистеина (2-меркаптоэтиламин,  $H_2SCH_2CH_2NH_2^+$ ). Для очистки поверхности наночастиц от остатков растворителя была использована технология осаждения наночастиц с помощью центрифуги из смеси растворителей. В результате были получены водорастворимые квантовые точки CdSe/ZnS, несущие на себе некомпенсированный положительный заряд.

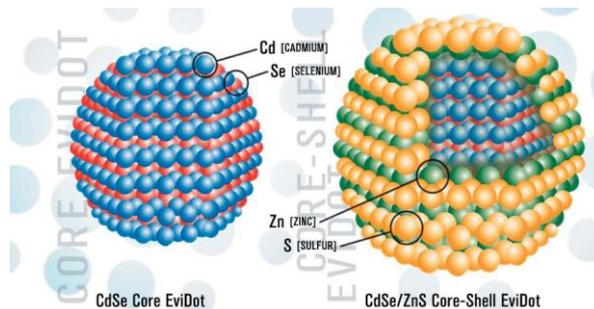


Рисунок 1 – Квантоворазмерные полупроводниковые наночастицы (НЧ) типа «ядро-оболочка» CdSe/ZnS

В качестве синтетического полиэлектролита – это полимер, в состав молекул которого входят группы, способные к ионизации в растворе, анионного типа мы использовали полистиролсульфонат (ПСС), содержащий отрицательно заряженные группы ( $\text{SO}_3^-$ ). Концентрация ПСС выражена в относительных единицах  $n$  как отношение концентрации квантовых точек к числу мономерных единиц ПСС.

В работе измерены спектры поглощения и спектры флуоресценции комплексов КТ и ПСС при значениях  $n=1/10$ ,  $1/50$  и  $1/111$ .

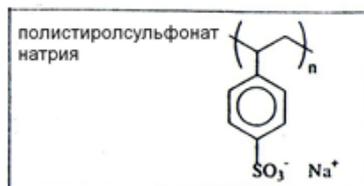
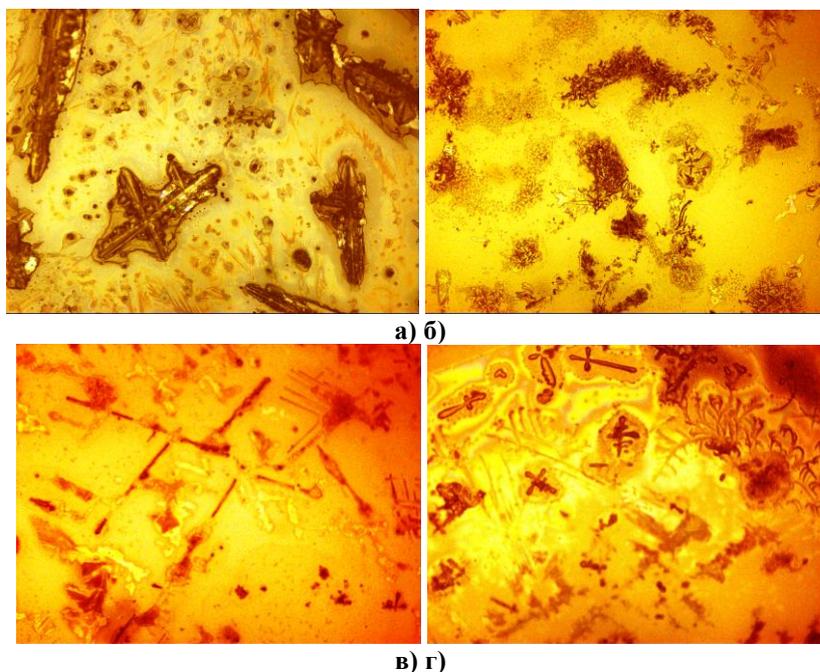


Рисунок 2 – Структурная формула ПСС

Спектры поглощения и флуоресценции растворов регистрировались на спектрофотометре SOLAR CM2203 (Минск, Беларусь). Спектры флуоресценции были измерены при возбуждении на длине волны 450 нм. и мы наблюдали зависимость, что при увеличении концентрации ПСС увеличивается интенсивность флуоресценции, и батохромный (длинноволновой) сдвиг полоса флуоресценции КТ.

На рисунке 3 приведены изображения, полученные с помощью конфокального флуоресцентного микроскопа, образцов стеклянных подложек с иммобилизованными на их поверхности КТ (рисунок 3, а) и комплексов КТ с ПСС при разных соотношениях  $n$  (рисунок 3, б – г)



а) КТ, б) комплекс КТ с ПСС при  $n=1/10$ , в) комплекс КТ с ПСС при  $n=1/50$ , г) комплекс КТ с ПСС при  $n=1/111$

Рисунок 3 – Декорирование поверхности стекла квантовыми точками CdSe/ZnS (а) и комплексами КТ с ПСС

Из изображений, представленных на рис. 3, хорошо видно, что увеличение интенсивности флуоресценции (разгорание свечения) КТ в растворах сопровождается формированием картин декорирования поверхности стекла [1]. Морфология полученных картин декорирования зависит от стехиометрического параметра  $n$  [2].

#### Список литературы

1. Дистлер, Г. И. Исследование структуры и свойств твердых тел методами декорирования / Г. И. Дистлер // Изв. АН СССР. Сер. физ. – 1972. – 36. № 9, 1846;
2. Каргин, В. А. Краткие очерки по физико-химии полимеров / В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский. – М.: Изд-во Химия, 1967. – С. 232.

Дуль Марина Викторовна, студентка 4 курса физико-технического факультета ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь, marino4ka.takay@mail.ru.

Ганчиц Анастасия Тадеушевна, студентка 4 курса физико-технического факультета ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь, nastij\_ganchic16@mail.ru.

Научный руководитель – Стречаль Наталья Дмитриевна, доктор физико-математических наук, профессор, кафедра общей физики, ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь.

УДК 669.(6-8):539.2

В. В. ЕВОРОВСКАЯ

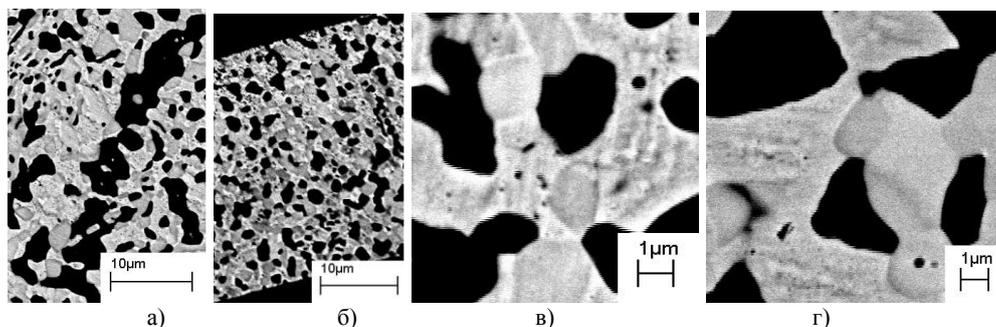
### СТРУКТУРА БЫСТРОЗАТВЕРДЕВШИХ ФОЛЬГ СПЛАВА РОЗЕ

Приведены результаты исследований структуры и свойств быстрозатвердевших фольг сплава Розе, исследован их химический состав, определены параметры микроструктуры, построено распределение хорд случайных секущих в быстрозатвердевших фольгах, исследована текстура. Также проведено изучение поведения фольг при отжиге.

В течение последних десятилетий определенный научный интерес стали представлять сплавы с невысокой температурой плавления, получаемые при сверхвысоких скоростях охлаждения расплава. Высокоскоростное затвердевание приводит к повышению качества исходного сплава, а также к уменьшению себестоимости. На примере сплава Розе (олово – 25 %, свинец – 25 %, висмут – 50 %), исследованы структура и свойства быстрозатвердевших фольг. Сплав Розе представляет большой интерес не только в отечественных научных кругах, но также его свойства активно изучаются и исследуются за рубежом, тому наглядный пример статья [1]. Данный сплав используется в полупроводниковой технике и радиотехнике, в качестве припоев и теплоносителей, так что исследование его свойств является достаточно актуальным.

Быстрозатвердевшие фольги сплава Розе толщиной 30–70 мкм были получены методом односторонней центробежной закалки. Структура и химический состав образцов изучались с помощью растрового электронного микроскопа LEO 1455 VP. Определение объемной доли фаз и удельной поверхности межфазной границы была выполнена методом случайных секущих. Рентгеноструктурные исследования выполнены на дифрактометре ДРОН-3 в медном излучении. Текстура изучалась методом обратных полюсных фигур, полюсные плотности линий рассчитывались по методу Харриса [2].

Были обнаружены дифракционные линии висмута ( $10\bar{1}2$ ,  $10\bar{1}4$ ,  $1\bar{1}20$  и др.), линии олова (200, 101, 220 и др.) и  $\epsilon$ -фазы ( $10\bar{1}0$ , 0002,  $10\bar{1}1$  и др.). Дифракционные линии свинца не наблюдались. Таким образом можно сделать выводы, что быстрозатвердевшие фольги сплава Розе состоят из трех фаз: висмута, олова и  $\epsilon$ -фазы ( $Pb_2Bi$ ), которая имеет гексагональную решетку.



а) массивный образец; б) фольга; в) фольга при отжиге 5 часов при 70 °С; г) фольга при отжиге 15 часов при 70 °С

**Рисунок 1 – Микроструктура поперечного сечения сплава Розе**

На рисунке 1 представлены изображения поперечного сечения массивного образца и быстрозатвердевшей фольги сплава Розе. Черные области на микрофотографиях представляют собой  $\beta$ -олово, белые висмут, а серые соответствуют смеси фаз:  $\epsilon$ -фазы,  $\beta$ -олова, висмута. Сравнение данных изображений выявило неоднородность в распределении компонент твердых растворов в массивном образце сплава Розе. Структура сечения фольги более однородная, за счет измельчения фаз сплава и, следовательно, перераспределения межфазных границ. Образцы подвергались отжигу от 5 до 15 часов (рис. 1 в, г). Можно сделать выводы, что продолжительный отжиг (15 часов) укрупняет фазу  $\beta$ -олова.

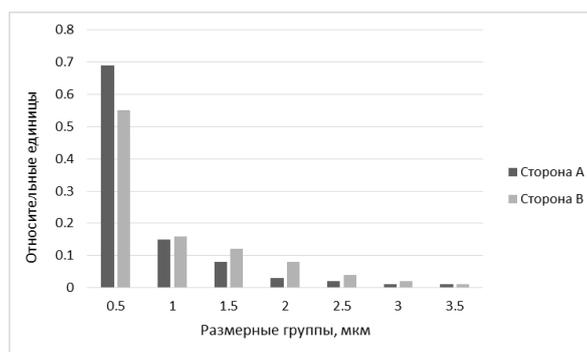


Рисунок 2 – Распределение хорд случайных секущих на сечениях частиц олова на поверхностях А и В фольги

Были проведены расчеты методом секущих объемной доли олова. Результаты приведены на рисунке 2. Данные представлены в виде гистограммы, из нее можно заключить, что на стороне, прилегающей к кристаллизатору (стороне А) имеющей по сравнению с противоположной стороной (стороной В) более гладкую и измельченную структуру, количество межфазных границ больше. Максимум объемной доли фазы олова на стороне А так и стороне В приходится на размерную группу  $0 \div 0,5$  мкм.

В фольгах сплава Розе образуется преимущественная ориентация зерен. Значения полюсной плотности дифракционных линий висмута, олова и  $\epsilon$ -фазы приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Полюсные плотности дифракционных линий висмута, олова и  $\epsilon$ -фазы

	Дифр. линия	А			В		
		Исходное состояние	Отжиг 5 ч 80 °С	Отжиг 15 ч 80 °С	Исходное состояние	Отжиг 5 ч 80 °С	Отжиг 15 ч 80 °С
Bi	$10\bar{1}2$	4.7	6.1	5.6	4.0	3.3	3.3
	$10\bar{1}4$	0.6	0.4	0.3	0.8	0.7	0.8
	$11\bar{2}0$	0.5	0.3	0.2	0.6	0.4	0.5
	$20\bar{2}0$	0.4	0.2	0.2	0.6	0.7	0.6
	$20\bar{2}2$	0.3	0.1	0.2	0.4	0.5	0.5
	$21\bar{3}0$	0.5	0.6	0.6	0.7	0.7	0.7
	$21\bar{3}2$	0.4	0.1	0.4	0.4	0.8	0.7
	0009	0.5	0.2	0.4	0.6	0.8	0.7
Sn	200	3.4	4.8	4.7	2.1	2.1	2.1
	101	1.4	0.5	0.5	2.3	2.4	2.5
	220	0.1	0.1	0.2	0.1	0.2	0.1
	211	0.2	0.1	0.1	0.2	0.2	0.2
	301	0.5	0.2	0.2	0.6	0.5	0.3
	112	0.5	0.3	0.3	0.5	0.5	0.6
$\epsilon$ -фаза	$10\bar{1}0$	3.2	2.8	2.9	2.7	2.6	2.5
	0002	0.8	1.1	1.4	0.5	0.6	0.7
	$10\bar{1}1$	0.8	0.4	0.5	0.9	0.8	0.9
	$10\bar{1}2$	0.1	0.1	0.1	0.2	0.2	0.2
	$11\bar{2}0$	2.1	1.4	1.5	2.6	2.1	2.1
	$10\bar{1}3$	0.3	0.2	0.2	0.3	0.2	0.2
	$11\bar{2}2$	0.2	0.1	0.1	0.3	0.4	0.3
$20\bar{2}1$	0.4	1.8	1.1	0.4	1.2	0.9	

Фольги имеют микрокристаллическую структуру, а зерна преимущественную ориентацию. В фольгах формируется текстура  $(10\bar{1}2)$  Bi, двойная текстура  $(10\bar{1}0) + (1\bar{1}20)$   $\epsilon$ -фазы и двойная текстура  $(200) + (101)$  Sn. Данное состояние также обусловлено преимущественным ростом зерен, у которых данная плоскость перпендикулярна направлениям теплоотвода. Текстуры устойчивы к отжигу при температуре 80 °С и не изменяются при увеличении времени отжига.

#### Список литературы

1. Rizk, M. S. Characteristics study on Bi-Pb based alloys quenched from melt / M. S. Rizk // J. Mater. Sci. Technol. – 2009. – Vol. 25, № 4. – P. 449-453.
2. Русаков, А. А. Рентгенография металлов / А. А. Русаков. – М.: Атомиздат, 1977. – 280 с.

In the article, results of studies on the structure and properties of rapidly solidified foils alloy Rose were presented. Their chemical composition, microstructure parameters were studied. Distribution of chords of random secants in the rapidly solidified foils was built. Also the behavior of foils during annealing and its texture were investigated.

*Евровская Владислава Валерьевна*, студентка 5 курса физического факультета БГУ, Минск, Беларусь, vlaevr@tut.by.

Научный руководитель – *Шепелевич Василий Григорьевич*, доктор физико-математических наук, профессор, физический факультет, БГУ, Минск, Беларусь, shepelevich@bsu.by.

УДК 539.21

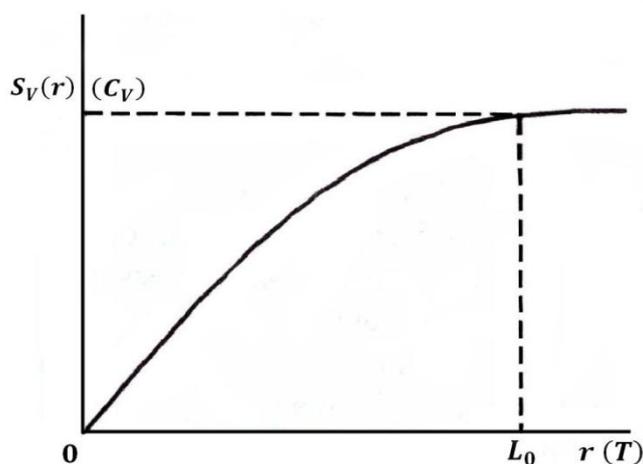
И. В. ЕМЕЛЬЯНЧИК

### ДЕБАЕВСКАЯ ДЛИНА В ТЕОРИИ ТЕПЛОЁМКОСТИ И НАНОФИЗИКЕ

Рассмотрены экспериментальные кривые зависимости теплоёмкости при постоянном объёме от температуры и численные значения параметров физических свойств от размера частиц. Показано, что дебаевская длина определяется температурой Дебая и является размерной границей между нано- и макросостояниями.

При изучении зависимости теплоёмкости при постоянном объёме от температуры было установлено, что закон Дюлонга и Пти  $C_V = 3RT$  (для одного моля) справедлив только для температуры  $T > \theta_D$  при описании термодинамических процессов справедливо классическое представление, основанное на статистическом методе Максвелла – Гиббса – Больцмана, при  $T < \theta_D$  теплоёмкость монотонно уменьшается и  $\lim_{T \rightarrow 0} C_V(T) = 0$ .

Нанокристаллы должны обладать кроме прочих двумя основными свойствами: во-первых, они должны иметь поверхность, т. е. не всякий объект наноразмерного диапазона является частицей. Во-вторых, параметры физического свойства  $S(r)$  при размерах  $r < L_0$  начинают зависеть от размера частицы. Типичная кривая зависимости параметров физического свойства от размера приведена на рисунке 1.



$S_V$  – объемное значение параметра.  $L_0$  – максимальный наноразмер

**Рисунок 1 – Типичная кривая зависимости параметра (S) физического свойства от размера частиц**

Если ординату  $S_V(r)$  заменить на  $C_V(T)$  и соответственно абсциссу  $r$  на  $T$ , то приведённая кривая соответствует известной зависимости  $C_V(T)$ . Температура Дебая является параметром, характеризующим вещество, т. е. имеет определённые табличные значения [3]. Следовательно можно предполагать, что для частиц вещества значение  $L_0$  является размерной границей между нано- и маакросостоянием. Отсюда можно сделать выводы: во-первых, эта граница является характеристикой вещества, и не может быть единой для всех веществ, во-вторых, как и при анализе теплоёмкости при  $r > L_0$  параметры физических свойств имеют табличные значения, а при  $r < L_0$  зависят от  $r$ , в-третьих, можно предполагать, что при переходе этой размерной границы меняются механизмы физических процессов, например, для большинства объектов при описании электронных свойств можно применять одноэлектронную адиабатическую модель. При  $r < L_0$

необходимо использовать другую модель, например модель «электронного желе», в-четвёртых, одинаковый вид зависимости  $S_V(r)$  и  $C_V(T)$  позволяет сделать вывод о наличии связей между  $L_0$  и  $\theta_D$ .

В настоящее время наряду с температурой Дебая используются и другие дебаевские величины: дебаевская энергия  $E_D$ , частота  $\omega_D$ , квазиимпульс  $P_D$  в рамках модели свободного электрона и дебаевская длина  $\lambda_D$ .

Эти дебаевские величины связаны друг с другом:

$$E_D = k\theta_D = \hbar\omega_D = \frac{P^2}{2m} = \frac{h^2}{2m\lambda_D^2} \quad (1)$$

где  $k$  – постоянная Больцмана,  $h, \hbar$  – постоянная Планка,  $m$  – масса электрона.

Так как

$$P^2 = P_x^2 + P_y^2 + P_z^2 \quad (2)$$

для изотропного объекта

$$P^2 = 3P_x^2. \quad (3)$$

Следовательно,

$$E_D = k\theta_D = \frac{3h^2}{2m\lambda_D^2}. \quad (4)$$

Значит,

$$\lambda_D = \frac{\sqrt{1.5h}}{\sqrt{km}} (\theta)^{-\frac{1}{2}}. \quad (5)$$

После подстановки физических констант получим [2]:

$$\lambda_D = 2.3 \cdot 10^{-7} \left[ M \cdot K^{\frac{1}{2}} \right] \theta_D^{-\frac{1}{2}} = 230 \cdot \theta_D^{-\frac{1}{2}} \text{ нм}. \quad (6)$$

Дебаевская длина  $\lambda_D$  определяет область, на которую рассматриваемый электрон оказывает своё влияние, т. е. электрон в пределах этой области надо описывать в модели «электронного желе».

Значение  $L_0 = \lambda_D$  может быть определено по формуле (5) и по экспериментальным данным зависимостей различных параметров от размера нанокристаллов. Выполненное нами исследование показали, что эти величины согласуются друг с другом в пределах погрешностей [3]. Сравнение этих параметров зачастую осложнено тем, что в литературе не приводится методика определения экспериментальной зависимости  $S(r)$ , а также неизвестно распределение частиц по размеру. Размерная граница может быть использована для формулы расчета  $S(r)$ :

$$S(r) = \frac{S_m}{\left| \exp \left[ \alpha \left( \frac{1-x}{x} \right) \right]^{\frac{3}{2}} \right|}, \quad (7)$$

где  $x = \frac{r}{L_0}$ ,  $\alpha$  – численный параметр для изучаемого вещества,  $S_m$  – численное значение параметра для макрофазы.

Из вышесказанного следует, что в качестве размерной границы может быть взята дебаевская длина, численное значение которой совпадает с множественными литературными данными.

#### Список литературы

1. Лиопо, В. А. Прогрессивные машиностроительные технологии: в 2 т. / В. А. Лиопо, С. В. Авдейчик, В. А. Струк. – М.: Спектр, 2012. – Т. 2. – 159 с.
2. Лиопо, В. А. Размерная граница между нано- и объемными состояниями: теория и эксперимент / В. А. Лиопо // Вестн. Гродн. гос. ун-та им. Я. Купалы. Сер. 2, Физика, математика. – 2007. – № 2. – С. 65–71.
3. Ашкрофт, Н. Физика твердого тела: в 2 т. / Н. Ашкрофт, Н. Мерлин. – М.: Мир, 1979 – Т. 1. – 339 с.

The experimental curves of the specific heat at constant volume and temperature of the numerical values of the physical properties of the particle size. It is shown that the Debye length is determined by the Debye temperature and is the dimension of the boundary between the nano- and macrostate.

Емельяничук Иван Владимирович, студент физико-технического факультета ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь, ivanemel@mail.ru.

Научный руководитель – Лиопо Валерий Александрович, доктор физико-математических наук, профессор, профессор кафедры теоретической физики, ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь, liopo@grsu.by.

УДК 538.956

А. М. ЗАЙМАК, А. Н. ГЕТАЛО

### КИЛОГЕРЦЕВЫЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ ГОМОЛОГИЧЕСКОГО РЯДА Н-СПИРТОВ

Проведены исследования диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь в диапазоне частот 0,5–200 кГц в гомологическом ряде н-спиртов ( $C_3$ – $C_8$ ).

Объектом многочисленных исследований в области диэлектрической спектроскопии длительное время являются полярные жидкости. Это можно связать с тем, что до сих пор не было обнаружено корректной модели описания частотного поведения диэлектрических свойств этих соединений.

Известно, что существует корреляция между диэлектрическими свойствами и структурой жидкости. Также их можно использовать для обеспечения проверки структурных моделей и получения информации о ходе процессов молекулярной переориентации. Среди полярных жидкостей особое место занимают алифатические спирты, которые считаются ассоциированными водородными связями жидкостями [1].

Спирты являются полярными соединениями: они содержат в молекуле две полярные связи С–О и О–Н. Диполи данных С–О и О–Н связей направлены в сторону атома кислорода и их суммарный дипольный момент составляет  $5,3-6,0 \cdot 10^{-30}$  Кл·м (1,6–1,8 D). Энергия водородной связи составляет 20–40 кДж/моль, что на порядок ниже энергии ковалентных связей ( $E_{H-O} = 456$  кДж/моль). Таким образом молекулы спирта ассоциированы за счет водородных связей, что обеспечивает хорошую растворимость н-спиртов в воде [2].

Температура кипения и плотность возрастают с увеличением числа атомов углерода, соответственно растут и молекулярные массы, и эти параметры уменьшаются при наличии разветвлений. Так например для пропанола-1 плотность равна  $803,9$  кг/м<sup>3</sup>, для пропанола-2 –  $785,5$  кг/м<sup>3</sup>, для бутанола-1 –  $809,15$  кг/м<sup>3</sup>, для октанола-1 –  $825,1$  кг/м<sup>3</sup>.

Целью данной работы было изучение влияния структуры некоторых одноатомных спиртов на их диэлектрические характеристики. В качестве объектов были выбраны: пропанол-1 ( $C_3H_7OH$ ), пропанол-2 ( $(CH_3)_2CHON$ ), бутанол-1 ( $C_4H_9OH$ ), гексанол-1 ( $C_6H_{13}OH$ ), гептанол-1 ( $C_7H_{15}OH$ ) и октанол-1 ( $C_8H_{17}OH$ ).

В процессе экспериментальных исследований использовали мостовой метод измерения диэлектрических характеристик. Измерение проводилось при постоянной комнатной температуре для всех спиртов. Диэлектрическую проницаемость и тангенс диэлектрических потерь измеряли в интервале частот 0,5–200 кГц. Методические подходы экспериментальных исследований изложены в [3].

На рисунке 1 представлены частотные зависимости диэлектрической проницаемости исследуемых одноатомных спиртов в логарифмическом масштабе.

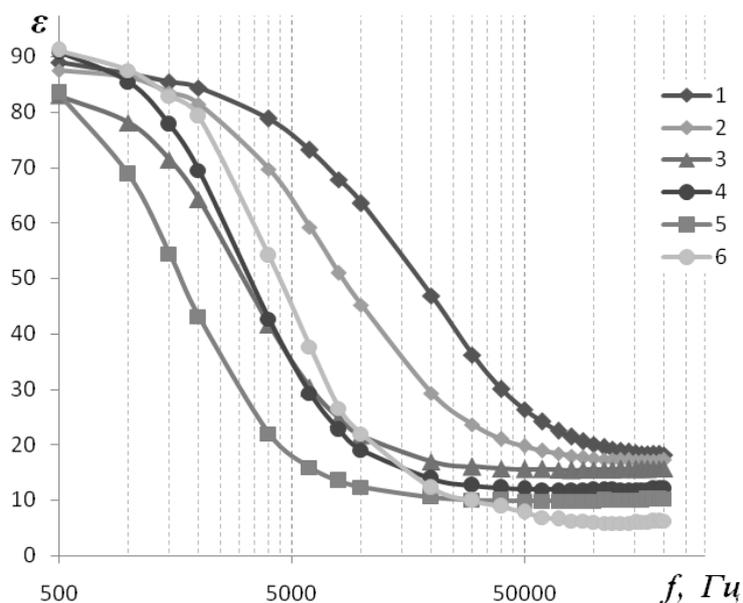
Из данной зависимости можно видеть, что при частотах выше за 30 кГц, спирты располагаются в порядке возрастания их молекулярной массы. Высокому значению диэлектрической проницаемости на частотах выше 30 кГц соответствует пропанол-1, низкому – октанол-1.

Анализ рисунка 1 позволяет предположить, что увеличение длины углеводородной цепи и уменьшение полярных гидроксильных групп в единице объема приводит к спаду диэлектрической проницаемости, что непосредственно зависит от полярности соединения.

Полученные результаты на частотах выше 30 кГц хорошо согласуются с исследованиями авторов [4] со средней погрешностью равной 3 %.

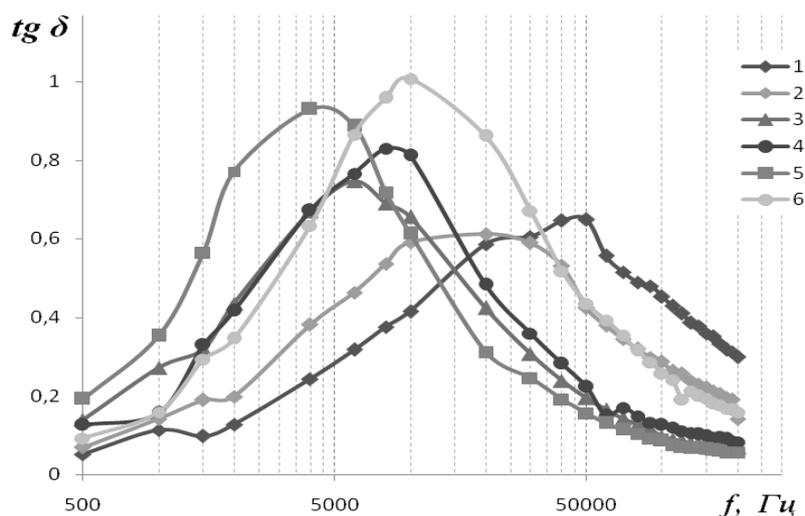
Поскольку ассоциация в жидких спиртах полностью исчезает при температуре близкой к 570 К, можно с уверенностью говорить о наличии ассоциаций молекул. Чем выше значение диэлектрической проницаемости, тем менее стабильные эти образования [5].

Значение высокой диэлектрической проницаемости на более низких частотах можно объяснить наличием в спиртах незначительной концентрации воды, что повлекло возникновение некоторых ассоциатов, которые с повышением частоты разрушаются. Также можно предположить присутствие поверхностного электродного явления, что обусловлено поляризацией протона, участвующего в электропроводности [6].



1 – пропанол-1; 2 – пропанол-2; 3 – бутанол-1; 4 – гексанол-1; 5 – гептанол-1; 6 – октанол-1.

**Рисунок 1 – Частотные зависимости диэлектрической проницаемости спиртов**



1 – пропанол-1; 2 – пропанол-2; 3 – бутанол-1; 4 – гексанол-1; 5 – гептанол-1; 6 – октанол-1

**Рисунок 2 – Частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь спиртов**

Диэлектрические потери в данных спиртах в данном диапазоне частот (рисунок 2) напрямую связывают с ионной электропроводимостью. Можно предположить, что удельная проводимость обусловливается продуктами, образующими водородную связь. Высокое значение  $\text{tg } \delta$  данных соединений также объясняется повышенной их полярностью – высоким дипольным моментом.

#### Список литературы

1. Сусяев, В. И. Определение структурных изменений в водных смесях метилового спирта радиофизическим методом / В. И. Сусяев, Т. Д. Кочеткова, А. В. Журавлев // Вестн. Томск. гос. ун-та. – 2003. – Т. 278. – С. 78–80.
2. Нейланд, О. Я. Органическая химия: учеб. для хим. спец. вузов / О. Я. Нейланд. – М.: Высшая школа, 1990. – 751 с.
3. Руденко, О. П. Установка для вимірювання електричних властивостей рідин в діапазоні частот 10 Гц-100 кГц / О. П. Руденко, В. С. Сперкач, В. В. Шилов, В. М. Нестеренко, В. К. Калаптурівський // Збірник наукових праць Полтавського державного педагогічного університету імені В. Г. Короленка. Серія: Фізико-математичні науки. – Полтава, 1998. – Вип. 3. – С. 72–75.
4. Ахадов, Я. Ю. Диэлектрические свойства чистых жидкостей / Я. Ю. Ахадов. – М.: Изд-во стандартов, 1972. – 412 с.
5. Боровиков, Ю. Я. Диэлектromетрия в органической химии / Ю. Я. Боровиков. – К.: Наукова думка, 1987. – 216 с.

6. Koizumi. Dielectric Constants of Some Alcohols at Low Frequencies / Koizumi, Naokazu; Hanai, Tetsuya // Bulletin of the Institute for Chemical Research (Kyoto University). – 1955. – Vol. 33 (1). – P. 14–20.

The investigations of the dielectric permittivity and tangent dielectric loss in the frequency range 0.5–200 kHz of homologous series of n-alcohols ( $C_3$ – $C_8$ ) were conducted.

*Займак Александр Михайлович*, Полтавский национальный педагогический университет им. В. Г. Короленко, Полтава, Украина, zaumack.alex@yandex.ua.

*Гетало Андрей Николаевич*, Полтавский национальный педагогический университет им. В. Г. Короленко, Полтава, Украина.

Научный руководитель – *Руденко Александр Пантелеймонович*, доктор физико-математических наук, профессор, академик АН ВО Украины, Полтавский национальный педагогический университет им. В. Г. Короленко, Полтава, Украина, fizika\_rudenko@meta.ua.

УДК 544.2

О. М. КОМАР

### СОСТАВ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОЛУПРОВОДНИКОВОГО ДИСИЛИЦИДА ТИТАНА

Рассмотрено соединение на основе дисилицида титана, полученного комбинированием механоактивации и самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Исследованы его состав, структура и свойства в зависимости от продолжительности механоактивации.

Твердый раствор дисилицида титана ( $TiSi_2$ ) с полупроводниковыми свойствами является весьма привлекательным материалом для применения в солнечной энергетике при разложении воды в качестве фотокатализатора ввиду более высокой ширины запрещенной зоны по сравнению с дисилицидом титана с проводниковыми свойствами.

Для получения наноструктурированного дисилицида титана ( $TiSi_2$ ) использовались исходные наноразмерные порошки кремния с размером частиц 20–70 нм и порошки титана фирмы «Acros Organics» чистотой 99,5 с таким же размером частиц.

Для выбора оптимального состава наноразмерные порошки титана и кремния перемешивались в соотношении 100:(1–10) по массе в планетарной шаровой мельнице РМ-100 в атмосфере аргона при ускорении  $400 \text{ м/с}^2$  при использовании стальных барабанов и алундовых шаров диаметром 5 мм.

Установлено, что оптимальным соотношением массы титана к массе кремния является 0,86:1. Перемешивание осуществлялось до 12–16 часов. Данный метод предполагает измельчение исходных порошков до размера  $\leq 70 \text{ нм}$ , т. е. до потери кристалличности.

Экспериментальная установка СВС представляла собой проточный кварцевый реактор горизонтального типа с кольцевой вольфрамовой спиралью и графитовым держателем для инициирования предварительного нагрева смеси порошков с целью их воспламенения, т. е. обеспечения теплового взрыва.

Полученные экспериментальные данные показывают, что в механически активированных образцах исследованных составов, температура инициирования теплового взрыва снижается с введением в основной состав серы как окислителя и с уменьшением исходного размера частиц порошков титана и кремния до 30–70 нм. Длительность воздействия механической активации, температура воспламенения и скорость нагрева образца определяют тепловой взрыв порошков. Низкие значения  $T_{ин}$ , как отмечалось ранее, однозначно свидетельствуют о твердофазном факторе взаимодействия в момент воспламенения [1]. В дальнейшем температура в образце повышается до соответствующих значений  $T_{мах}$ . В результате происходит плавление кремния ( $T_{пл}=1410 \text{ }^\circ\text{C}$ ), и, следовательно, взаимодействие реагентов продолжается уже с участием жидкой фазы, в результате образуются полинанокристаллы твердого раствора дисилицида титана.

Учитывая важность продолжительности механоактивации для процесса СВС, исследовалось ее влияние на зависимость его параметров. Для этих целей использовались образцы порошков титана, кремния и серы, выбранных в соотношении  $Ti/Si/S = 0,86:1:0,005$  по массе. Синтез проводился при температуре инициирования ( $T_{ин}$ ) =  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ .

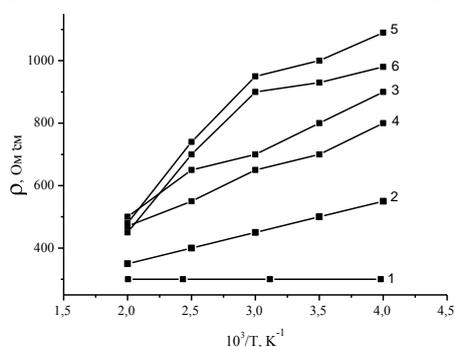
По данным рентгеновского анализа увеличение продолжительности предварительной механоактивации реакционной смеси данного состава от 0 до 12 минут приводит к значительному уширению и снижению высоты пиков кремния и титана [2].

С помощью атомно-силовой и растровой электронной микроскопии проведено изучение динамики изменения морфологии и микроструктуры образцов при различном времени активации и различном соотношении  $Ti/Si$ . Подтверждено, что в образцах состава 0,86  $Ti - Si - 0,005 S$  образование композитов начинается уже при длительности процесса механической активации 3 минуты. При дальнейшем увеличении времени активации первоначально округлые, и неплотные агломераты частиц исходных компонентов превращаются в плотные механокомпозиты, многие из которых имеют хорошо выраженную пластинчатую

форму. По размерам эти частицы не очень однородны при всех временах активации. В частности, поперечные размеры механокомпозитов  $\text{TiSi}_2$  после активации в течение 12 минут составляют 8–30 нм.

Структура и фазовый состав, приводящие к образованию наноструктурированного полупроводникового дисилицида титана с серой и без нее определяют величины коэффициента поглощения, ширины запрещенной энергетической зоны и удельного электрического сопротивления. Коэффициент оптического поглощения твердого раствора дисилицида титана с полупроводниковыми свойствами стремится к единице ( $\alpha \approx 1$ ), т. е. характеризует его как черное тело, и определяет один из основных параметров, характеризующих фотокатализатор, его чувствительность. Твердый раствор дисилицида титана ( $\text{TiSi}_2$ ) непрозрачный материал в видимой области света (286–740 нм). По данным оптических исследований установлено, что ширина запрещенной зоны поглощающего материала находилась в диапазоне 1,5–3,4 эВ в зависимости от размера частиц [1].

На рисунке 1 представлены типичные температурные зависимости удельного сопротивления  $\rho(T)$  для образцов твердых растворов  $\text{TiSi}_2$  в области температур 290–420 К. Следует заметить, что для образцов, содержащих включения  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  характерно относительно низкое сопротивление  $\rho = 300 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ . Его величина мало зависит от температуры (рисунок 1, кривая 1,2), тогда как по мере повышения температуры в образцах в отношении величины  $\rho$  возникает выраженная температурная зависимость. Из полученных зависимостей следует, что удельное электрическое сопротивление, образующегося дисилицида титана, сформировавшегося при соотношении массы титана к массе кремния 0,86, при наличии серы в количестве 0,005 по массе и прошедших механическую активацию в течение 12 минут, значительно превышает 1000 Ом·см. Это дает все основания, по значению величины удельного электрического сопротивления, отнести полученный композит к классу высокоомных полупроводников, а для подкрепления этого тезиса требуются дополнительные исследования по оценке ширины запрещенной зоны композита как полупроводника.



1 –  $\text{TiSi}_2$  с включениями  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  без серы, 2 –  $\text{TiSi}_2$  с включениями серы в количестве 0,005 масс частей, 3 –  $\text{TiSi}_2$  с включениями  $\text{TiSi}$ , 4 –  $\text{TiSi}_2$  с включениями  $\text{TiSi}$  и серы, 5 – чистый  $\text{TiSi}_2$ , 6 –  $\text{TiSi}_2$  с добавкой 0,005 масс. частей серы

**Рисунок 1 – Температурная зависимость удельного сопротивления твердых растворов  $\text{TiSi}_2$**

Экспериментально установлено, что при используемых режимах предварительной механической активации массовое содержание компонентов реакционной смеси должны быть в соотношении массовых частей 0,86  $\text{Ti}$ -1 $\text{Si}$ -0,005 $\text{S}$ , чтобы получить дисилицид титана с полупроводниковыми свойствами – удельное электрическое сопротивление  $\geq 1000 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ .

Таким образом, экспериментально установлена ширина запрещенной зоны твердого раствора  $\text{TiSi}_2$ , содержащего 0,005 массовых частей серы. Ее величина по данным оптических исследований равна 3,4 эВ, по данным электрофизических исследований 3,5 эВ.

По данным рентгенофазового анализа и масс-спектрологии продукты СВС исследуемого состава при всех временах механоактивации состоят только из  $\text{TiSi}_2$  с включениями  $\text{TiSi}$ . По данным растровой электронной микроскопии эти продукты представляют собой нанопористый, хорошо проплавленный нанокомпозит с отдельными включениями нанообъектов серы.

#### Список литературы:

1. Ковалевский, А. А. Наноструктурированный твердый раствор  $\text{TiSi}_2$  как фотокатализатор разложения воды / А. А. Ковалевский [и др.]. // Нано- и микросистемная техника. – 2011. – № 1. – С. 6–30.
2. Ковалевский, А. А. Наноразмерный дисилицид титана. синтез, структура, свойства (часть 1) / А. А. Ковалевский [и др.]. // Нано- и микросистемная техника. – 2012. – № 5. – С. 15–21.

Compound based on titanium disilicide obtained by combining the mechanical activation and self-propagating high-temperature synthesis is considered. Its composition, structure and properties depending on the duration of mechanical activation were investigated

Комар Ольга Михайловна, аспирант БГУИР, Минск, Беларусь, olga\_komar@tut.by.

Научные руководители – *Ковалевский Александр Адамович*, кандидат технических наук, доцент, БГУИР, Минск, Беларусь, a\_kovalevsky@mail.ru;

*Котов Дмитрий Анатольевич*, кандидат технических наук, доцент, БГУИР, Минск, Беларусь, kotov@bsuir.by.

УДК 620.91

К. А. КОРЗУН

## РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ УГЛЕНАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ АЭРОГЕЛЕЙ ДЛЯ КОЛЛЕКТОРОВ СОЛНЕЧНОЙ ЭНЕРГИИ

Представлен уникальный материал на основе наноразмерного углерода, полученного из угля, и нанопорошка кремния для создания эффективного коллектора солнечной энергии. Исследованы свойства полученного материала методами спектроскопии и микроскопии.

Гель – это один из видов коллоидных систем, представляющий собой взвесь жидких частиц в твёрдом теле. Твёрдого компонента в геле намного меньше по объёму, чем жидкого, но он представлен частицами нанометрового размера, контактирующими друг с другом и образующими разветвленную сеть из цепочек и листов, непрерывно пронизывающую весь объём геля. Если жидкую фазу полностью заместить газообразной, получим аэрогель. Твёрдая фаза занимает в нем, как правило, около 1 % и менее.

Благодаря своей структуре аэрогели обладают набором уникальных свойств: высокая прочность, малая плотность, малая теплопроводность, необычайная пористость, практически полное поглощение солнечного света. Главным недостатком аэрогеля до недавнего времени была его хрупкость. Все полученные аэрогели – из кварца, некоторых оксидов металлов и углерода – обладали этим недостатком. Но с появлением новых углеродных наноразмерных материалов проблема получения эластичных и устойчивых к разрушению аэрогелей постепенно решается.

В данной работе рассмотрен метод получения наноразмерного углерода с незначительным (0,1-0,5 % мас.) добавлением наноструктурированного порошка кремния для формирования жидкой фазы при создании аэрогелей. Данные аэрогели являются высокоэффективными абсорбентами в широком диапазоне спектра электромагнитных излучений, в связи с чем они идеально применимы в качестве коллекторов в солнечной энергетике.

В качестве исходного материала был использован уголь марки Б1. Исследования механического измельчения углей с начальным размером частиц 2 мм в вихревой струйной мельнице ВИМ-80 позволяет получить бурые угли с размером частиц менее 6 мкм. Однако гранулометрический состав частиц порошка угля находится в очень широком диапазоне от нано- до микрометров. И все же его улучшение и уменьшение размера частиц происходит при механическом измельчении в планетарных шаровых мельницах с увеличением соотношения массы шаров к массе угля. [1].

При соотношении массы шаров к массе угля (90-100):1 удается разрушить все минералы в течение 4-6 часов и в результате последующей многократной отмывки частиц угля в воде перед финишной операцией измельчения получить наноструктурированный порошок углерода со следами примесей кислорода и кальция (рисунок 1).

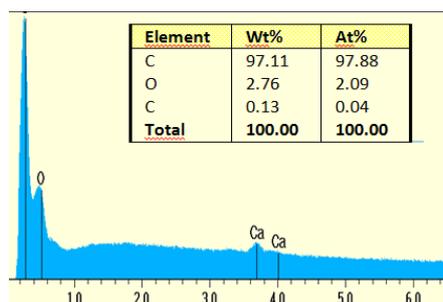
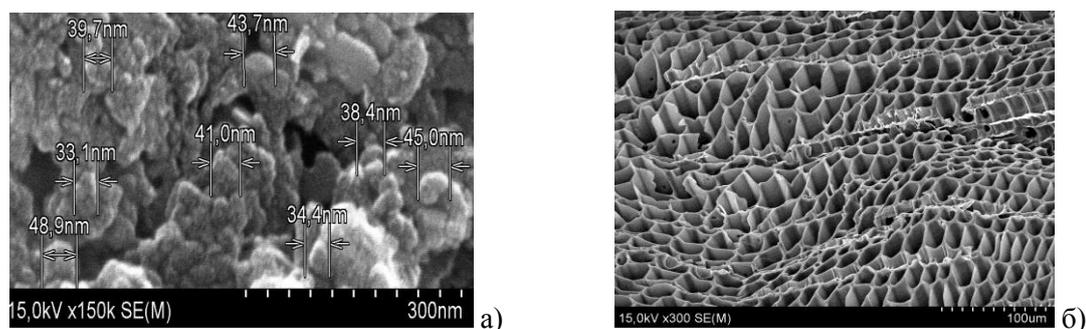


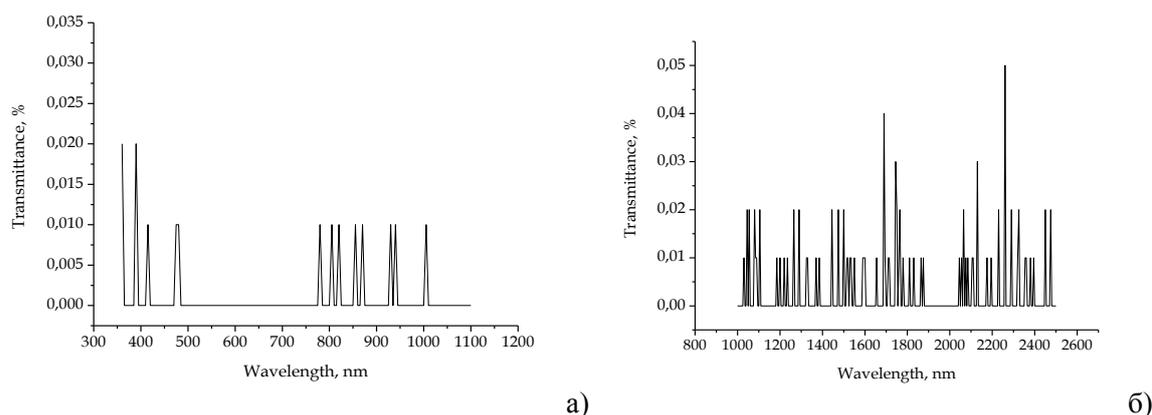
Рисунок 1 – Рентгенограмма наноразмерного порошка углерода

Дополнительное растирание таких порошков угля в планетарной шаровой мельнице РМ-100 или АГО-2 в режиме коллоидного измельчения позволяет трансформировать их структуру и в зависимости от соотношения масс шаров и угля, получить наноразмерные порошки угля (рисунок 2а) и далее сформировать близкие по размеру трубчатые и сотовые структуры, которые организуются в отдельные агломераты. структурированные образования, представляющие собой, упорядоченные длинные трубки и глубокие соты, упакованные в определенном порядке (рисунок 2б).



**Рисунок 2 – Структура наноразмерного порошка угля (а) и поперечного сечения образца, полученного из этого порошка угля, с добавками кремния после механоактивации стальными шарами при ускорении  $400 \text{ м/с}^2$  в течение 100 с (б)**

Такой порядок структурной упаковки подтверждает образование нового вещества, отличающегося по структуре развитой поверхностью по сравнению с бурым углем, прошедшим измельчение при соотношении масс шаров к массе угля 1:(5-10) во время механоактивации и состоящим из углерода с незначительными включениями кремния. Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что процессы измельчения и смешивания углей с порошками кремния в первую очередь определяются химическим, гранулометрическим составом и структурой частиц порошков. Далее с полученных структур были сняты спектры пропускания в видимом и ближнем ИК-спектрах. Из полученных данных (рисунок 3) видно, что идет полное поглощение подающего излучения (более 99 %), что делает полученные образцы пригодными данному параметру для создания аэрогелей, применимых в солнечной энергетике.



**Рисунок 3 – Спектры пропускания излучения в видимом (а) и ближнем ИК (б) диапазонах**

Теплопроводность аэрогеля при уменьшении размера пор стремится к предельному минимальному значению, зависящему от объема пор и размера зерен и составляет  $\sim 0,017 \text{ Вт/(м·К)}$  в воздухе при атмосферном давлении, что опять же показывает хорошую возможность его использования не только в солнечной энергетике.

Полученный материал показывает уникальные свойства, которые могут быть применены с успехом не только в солнечной энергетике, но и космонавтике, строительстве, производстве фильтров и т.д.

#### *Список литературы:*

1. Ковалевский, А. А. Материалы. Технологии. Инструмент / А. А. Ковалевский [и др.]. – 2013. – Т. 18, № 1. – С. 46–51.

Unique nanomaterial based on nanosize carbon obtained from coal, nanopowder of silicon and for creation an effective collector of solar energy was submitted. Properties of obtained material were studied by spectroscopy and microscopy.

*Корзун Кристина Александровна*, аспирант БГУИР, Минск, Беларусь, [kristin.korzun@gmail.com](mailto:kristin.korzun@gmail.com).

Научные руководители – *Ковалевский Александр Адамович*, кандидат технических наук, доцент, БГУИР, Минск, Беларусь, [a\\_kovalevsky@mail.ru](mailto:a_kovalevsky@mail.ru);

*Котов Дмитрий Анатольевич*, кандидат технических наук, доцент, БГУИР, Минск, Беларусь, [kotov@bsuir.by](mailto:kotov@bsuir.by).

### СИНТЕЗ СЛОЁВ, СОДЕРЖАЩИХ СИЛИЦИДЫ ВОЛЬФРАМА И ТИТАНА, В СТАЛИ С ПОМОЩЬЮ КОМПРЕССИОННЫХ ПЛАЗМЕННЫХ ПОТОКОВ

В данной работе установлено, что компрессионные плазменные потоки позволяют сформировать модифицированный слой в углеродистой стали, содержащий силициды  $WSi_2$  и  $TiSi$ , который имеет толщину 1–3 мкм; либо слой толщиной 3–10 мкм, содержащий данные силициды и легированный титаном, кремнием (и вольфрамом); либо слой данной толщины, но не содержащий силициды.

Одной из задач в разработке промышленных инструментов (свёрла, ножи и др.) является упрочнение их рабочих поверхностей. Изначально исторически для решения данной задачи создавались новые марки стали. В настоящее время широкое распространение получило использование твёрдых сплавов в качестве рабочей поверхности инструментов. Однако технология их создания является дорогостоящей. В последнее время широкое распространение получил подход, при котором упрочняются лишь поверхностные слои стали.

Одним из способов упрочнения стали является создание силицидосодержащих поверхностных слоёв. Установлено, что силициды переходных металлов, в частности, силицид титана  $Ti_5Si_3$  являются упрочняющими материалами [1–5]. Ранее было показано, что КПП могут использоваться для синтеза силицида  $Ti_5Si_3$  [6]. Однако, в той работе силицид формировался на поверхности монокристаллического кремния. В данной работе силициды титана и вольфрама синтезируются в приповерхностном слое углеродистой стали.

С целью формирования силицидосодержащих слоёв вначале на углеродистую сталь последовательно наносились методом магнетронного распыления покрытиями титана (500 нм), кремния (1 мкм) и титана (или вольфрама) (300–500 нм). Данные структуры затем обрабатывались азотной плазмой с плотностью энергии  $Q = 10–30$  Дж/см<sup>2</sup> и исследовались методами растровой электронной микроскопии, рентгеновской дифракции и рентгеноспектрального микроанализа.

Было установлено, что толщина модифицированного слоя в результате воздействия компрессионного плазменного потока варьируется от 1 до 10 мкм в зависимости от плотности энергии плазмы. При этом также изменяется и фазовый состав модифицированного слоя. После воздействия потоком с плотностью энергии  $Q = 10–20$  Дж/см<sup>2</sup> формируется приповерхностный слой (толщиной 1–3 мкм), содержащий силициды  $WSi_2$  и  $TiSi$ . Морфология его поверхности представляет собой периодически расположенные островки размером 0,5–1 мкм. После воздействия плазменным потоком с  $Q = 20–30$  Дж/см<sup>2</sup> доля силицида в модифицированном слое уменьшается или он вовсе исчезает, но при этом рентгеноспектральный микроанализ показывает, что элементы покрытий равномерно распределяются по всему модифицированному слою, то есть происходит легирование стали вольфрамом, титаном и кремнием.

Таким образом, с помощью компрессионных плазменных потоков были синтезированы модифицированные слои в углеродистой стали, которые содержат силициды  $WSi_2$  и  $TiSi$  и имеют толщину 1–3 мкм, либо содержат данные силициды и легированы титаном, кремнием (и вольфрамом) и имеют толщину 3–10 мкм, либо легированы данными элементами, но не содержат силицидов и имеют толщину 3–10 мкм.

#### Список литературы

1. Zou, X. Direct electrosynthesis of  $Ti_5Si_3/TiC$  composites from their oxides/C precursors in molten calcium chloride / X. Zou, X. Lu, Z. Zhou [and etc.] // *Electrochemistry communications*. – 2012. – № 21. – P. 9–13.
2. Zou, X. A direct electrochemical route from oxides to Ti-Si intermetallics / X. Zou, X. Lu, C. Li [and etc.] // *Electrochimica Acta*. – 2010. – № 55(18). – P. 5173–5179.
3. Zou, X. Direct selective extraction of titanium silicide  $Ti_5Si_3$  from multi-component Ti-bearing compounds in molten salt by an electrochemical process / X. Zou, X. Lu, Z. Zhou [and etc.] // *Electrochimica Acta*. – 2011. – № 56(24). – P. 8430–8437.
4. Guan, QL. Effect of Fe addition on self-propagating high-temperature synthesis of  $Ti_5Si_3$  in Fe-Ti-Si system / QL Guan, HY Wang, SL Li [and etc.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2008. – № 456(1). – P. 79–84.
5. Kishida, K. Plastic Deformation of Single Crystals of  $Ti_5Si_3$  with the Hexagonal  $D8_8$  Structure / K. Kishida, M. Fujiwara, H. Adachi [and etc.] // *Acta Materialia*. – 2010. – № 58(3). – P. 846–857.
6. Кудакцін, Р. С. Мікраструктура сіліцыдных слаёў пры ўздзеянні кампрэсійных плазменных патокаў / Р. С. Кудакцін // *Фізіка кандэнсаванага стану: матэрыялы XX Рэсп. навук. канф. аспірантаў, магістрантаў і студэнтаў, Гродна, 19–20 красавіка 2012 г.* / ГрДУ імя Я. Купалы; рэдкал.: Я. А. Роўба [і інш.]. – Гродна, 2012. – Ч. 1. – С. 183–186

In this work it was established that compression plasma flows allow to form modified layer in carbon steel containing silicides  $WSi_2$  and  $TiSi$ , which has width 1-3 μm; or layer of width 3-10 μm containing the given silicides and doped by titanium, silicon (and tungsten); or layer of the given width but without silicides.

Кудакцін Роман Сергеевич, Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси, лаборатория физики плазменных ускорителей, Минск, Беларусь, kudroma@list.ru.

УДК 538.915

Д. Ю. КУЦИН, М. Л. ГУГНЮК

## ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ФЕРРИТА ТЕРБИЯ

В настоящей работе проведен самосогласованный расчет плотности электронных состояний для мультиферроика  $TbFeO_3$  в рамках теории функционала плотности с использованием приближений LSDA и LSDA+U для обменно-корреляционного потенциала. Учет сильных корреляций в рамках LSDA+U позволяет наблюдать расщепление электронных уровней вблизи энергии Ферми без образования запрещенной зоны.

Феррит тербия  $TbFeO_3$  относится к семейству ортоферритов, которые нашли широкое применение в современной электронике в качестве материала для новых элементов памяти [1–3]. Мультиферроидные материалы обладают уникальными характеристиками сосуществования, по крайней мере двух видов упорядочения среди сегнетоэлектричества (или антисегнетоэлектричества) и ферромагнетизма (или антиферромагнетизма). Однофазные соединения, в которых ферромагнетизм и сегнетоэлектричество возникают независимо и могут соединяться друг с другом, чтобы вызвать магнитоэлектрические взаимодействия являются идеальными материалами для новых функциональных устройств, но, к сожалению, редко встречается в природе.  $TbFeO_3$  является одним из интереснейших мультиферроиков, но на данный момент недостаточно изученным.

В настоящее время в литературе существует достаточно много как экспериментальных, так и теоретических данных об электронной структуре  $TbFeO_3$  [4]. При этом представляет интерес изучение зонных расчетов данного соединения с учетом спиновой поляризации.

В настоящей работе расчет электронного энергетического спектра  $TbFeO_3$  произведен с использованием программного комплекса Wien2k в рамках метода линейаризованных присоединенных плоских волн (Linearized Augmented Planewave, LAPW [5]). Обменно-корреляционное взаимодействие в гамильтониане Кона-Шема [6] учитывалось в приближениях LSDA [7] и LSDA+U [7, 8].

Феррит тербия при нормальных условиях имеет кристаллическую структуру орторомбически искаженного перовскита (пространственная группа  $Pnma$ ). Элементарная ячейка для указанной пространственной группы содержит 20 атомов. Кроме того, координаты атомов в рамках пространственной группы  $Pnma$  не фиксированы. Таким образом, поиск равновесного состояния кристалла (с минимумом полной энергии) требует не только поиска равновесных параметров ячейки  $a_0$ ,  $b_0$ ,  $c_0$ , но и равновесных координат атомов. Подобные вычисления требуют значительных вычислительных затрат (время/объем оперативной памяти). В то же время близкой к  $Pnma$  является структура идеального кубического перовскита (пространственная группа  $Pm\bar{3}m$ ). Особенностью данной структуры является отсутствие степеней свободы, связанных с координатами атомов, и всего одна постоянная решетка. Поэтому в качестве приближения при расчетах реальный кристалл заменялся идеальным перовскитом (пространственная группа  $Pm\bar{3}m$ ). В этом случае элементарная ячейка  $TbFeO_3$  представляет собой куб, в центре которого расположен ион  $Fe$ , окруженный кислородным октаэдром (ионы  $O$  расположены в центрах граней), ионы  $Tb$  находятся в вершинах куба

Для определения равновесного параметра решетки  $a_0$  с помощью имеющихся в Wien2k средств были проведены расчеты полной энергии для произвольно выбранного начального значения  $a=7$  а.е., а также для значений, отличающихся по объему от стартового на  $-4\%$ ,  $-2\%$ ,  $2\%$ ,  $4\%$  и  $6\%$ . В результате была получена зависимость, приведенная на рисунке 1. Интерполирование с помощью уравнения Берча – Мурнагана [9] позволило вычислить равновесное значение параметра  $a_0 = 6,974$  а.е.

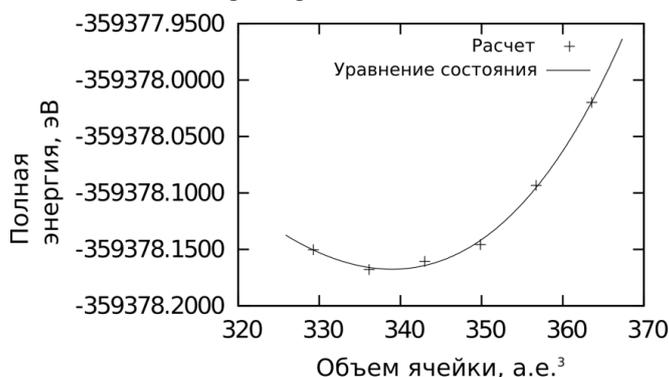


Рисунок 1 – Зависимость полной энергии кристалла от объема ячейки

На рисунке 3 приведены результаты расчетов плотности электронных состояний кубического феррита тербия, полученные в рамках LSDA-приближения для обменно-корреляционного потенциала (без учета сильных корреляций), а также в рамках LSDA+U-приближения со значением параметра  $U_{\text{eff}} = U - J = 6$  эВ для 3d оболочки железа и 4f оболочки тербия. Параметр  $J$ , в соответствии с подходом Дударева [8] принимался равным 0. Выбор величины 6 эВ обусловлен тем фактом, что типичным значением для сильнокоррелированных систем является  $U_{\text{eff}}$  порядка 4–6 эВ [7–8].

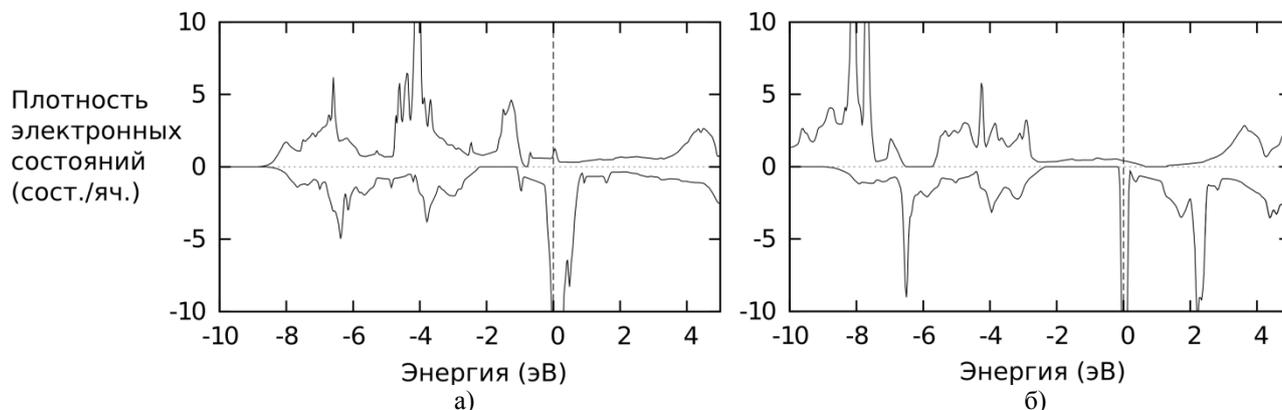


Рисунок 2 – Плотность электронных состояний кубического  $TbFeO_3$  в LSDA приближении (а) и LSDA+U (б),  $U_{\text{eff}} = 6$  эВ.

Видно, что использование LSDA+U приближения позволяет наблюдать расщепление энергетических зон феррита тербия вблизи энергии Ферми и более корректное описание проводимости данного соединения, подтверждая тезис о том, что феррит тербия является сильнокоррелированной системой. В то же время, более точный расчет потребует учета магнитного упорядочения и орторомбических искажений, что выходит за рамки настоящей работы.

#### Список литературы

1. Ревинский, А. Ф. Динамические и магнитные свойства мультиферроиков / А. Ф. Ревинский, И. И. Макоед. – Брест, 2012. – 199 с.
2. Пятаков, А. П. Магнитоэлектрические материалы и мультиферроики / А. П. Пятаков, А. К. Звездин // УФН. – 2012. – Т. 182, – № 6. – С. 593 – 600.
3. Вевцев, Ю. Н. Сегнетомагнетики / Ю. Н. Вевцев [и др.]. – М.: Наука, 1982. – 224 с.
4. Zhao, H. J. Effect of chemical and hydrostatic pressures on structural and magnetic properties of rare-earth orthoferrites: a first-principles study / H. J. Zhao [et al.] // J. Phys.: Condens. Matter. – Vol. 25, N 46. – 2013. – 466002.
5. Blaha, P. WIEN2k: an augmented plane wave + local orbitals program for calculating crystal properties / P. Blaha [et al.] // Vienna University of Technology. – 2001. – 180 p.
6. Kohn, W. Self-consistent equations including exchange and correlation effects / W. Kohn, L. G Sham // Phys. Rev. 1965. – Vol. 140, – № 4. p. A133-A138.
7. Изюмов, Ю. А. Материалы с сильными электронными корреляциями / Ю. А. Изюмов, Э. З. Курмаев // УФН. – 2008. – Т. 178, – № 1. – С. 25–60.
8. Dudarev, S. L. Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+U study / S. L. Dudarev [et al.] // Phys. Rev. – 1998. – Vol. B-59, № 3. – P. 1505–1509.
9. Birch, F. Equation of state and thermodynamic parameters of NaCl to 300 kbar in the high-temperature domain / F. Birch // Journal of Geophysical Research: Solid Earth. – Vol. 91. – 1986. – P. 4949–4954.

Self-consistent calculations of electronic density of states of  $TbFeO_3$  multiferroic were conducted in the present work by means of density functional theory using LSDA and LSDA+U approximations for exchange-correlation potential. Taking into account strong correlation interaction reveals splitting of electronic levels near the Fermi energy without forming of a band gap.

Куцин Дарья Юрьевна, БрГУ им. А. С. Пушкина, Брест, Беларусь, Dary.Ignatova@mail.ru.

Гугнюк Максим Леонидович, БрГУ им. А. С. Пушкина, Брест, Беларусь, Maksim.huhnuk@outlook.com.

Научный руководитель – Ревинский Антон Федорович, доктор физико-математических наук, профессор кафедры общей физики БрГУ им. А. С. Пушкина, Брест, Беларусь, Rev@brsu.brest.by.

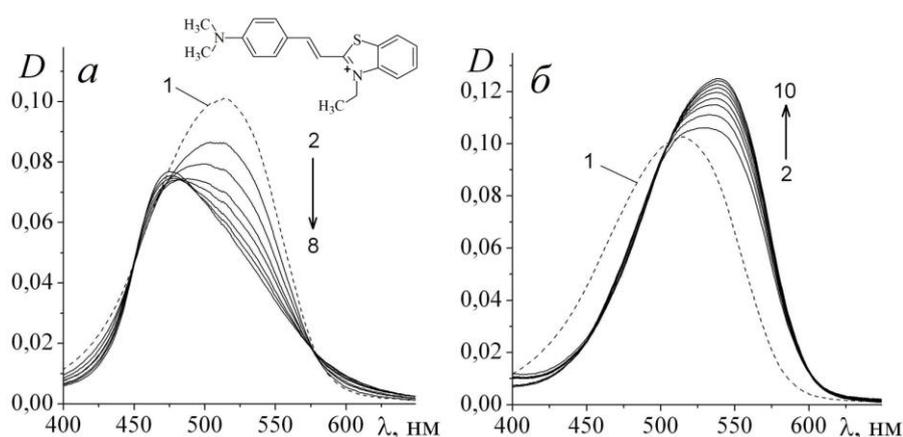
## АГРЕГАЦИЯ ИОННЫХ КРАСИТЕЛЕЙ В ПРИСУТСТВИИ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТА

В данной работе показано, что полиэлектролиты являются очень удобной системой для исследования агрегации ионных красителей в водных растворах с низкими (микромольными) концентрациями, при которых отсутствуют эффекты экранировки и внутреннего фильтра.

Агрегация молекул органических красителей существенно влияет на их фотофизические свойства, и зачастую приводит либо к перераспределению энергии излучения, либо к тушению люминесценции. Агрегация красителей в растворах имеет место при высоких концентрациях ( $\sim 10^{-4}$  –  $10^{-3}$  моль/л), поэтому ее изучение осложняется вследствие наличия эффектов экранировки и внутреннего фильтра. В данной работе показано, что присутствие полиэлектролита усиливает агрегацию катионных красителей, имеющих концентрацию порядка  $10^{-6}$  моль/л.

В качестве красителей использовались вновь синтезированный краситель перхлорат транс-2-[4-(диметиламино)стирил]-3-этил-1,3-бензотиазолия (DMASEBT), являющийся производным широко известного флуоресцентного зонда тиафлавина Т (ThT), а также тиазоловый оранжевый (ТО) фирмы Sigma-Aldrich (США). Молекулы DMASEBT и ТО являются катионами и хорошо растворяются в воде. В качестве полиэлектролита использовался полистиролсульфонат натрия (ПСС), имеющий в водном растворе отрицательно заряженные  $\text{SO}_3^-$ -группы.

Максимум спектра поглощения водного раствора DMASEBT ( $5 \cdot 10^{-6}$  моль/л) в отсутствие ПСС расположен на длине волны 514 нм, а максимум спектра флуоресценции – на 597 нм [1]. В присутствии наномольных концентраций ПСС спектр поглощения красителя испытывает гипсохромный сдвиг (см. рисунок 1а, кривые 2–8). В присутствии  $12 \cdot 10^{-9}$  моль/л ПСС максимум спектра поглощения расположен на длине волны 470 нм. Положение спектра флуоресценции DMASEBT при наномольных концентрациях ПСС не изменяется, а интенсивность флуоресценции существенно уменьшается. Увеличение концентрации ПСС до  $2,4 \cdot 10^{-6}$  моль/л приводит к bathochромному сдвигу спектра поглощения (см. рисунок 1б, кривые 2–10). В присутствии  $2,4 \cdot 10^{-6}$  моль/л ПСС максимум спектра поглощения расположен на 540 нм, а интенсивность флуоресценции красителя при этом в 10 раз превышает интенсивность флуоресценции DMASEBT в отсутствие ПСС. Мы предполагаем, что при наномольных концентрациях ПСС описанные выше спектральные изменения связаны с образованием агрегатов молекул DMASEBT при встраивании в полиэлектролит. Агрегация молекул вызвана дефицитом отрицательно заряженных  $\text{SO}_3^-$ -групп полиэлектролита в растворе, вследствие чего молекулы красителя скапливаются около этих групп, образуя агрегаты. Поскольку DMASEBT относится к классу молекулярных роторов [1], то возрастание интенсивности флуоресценции в присутствии микромольных концентраций ПСС можно объяснить встраиванием молекул красителя в жесткую структуру полиэлектролита, вследствие чего затрудняется торсионное вращение фрагментов молекул и блокируется переход в нефлуоресцирующее состояние.



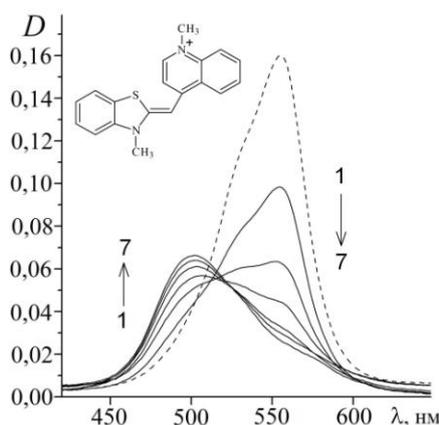
- а) 1 – спектр поглощения без ПСС; кривые 2–8 – спектры поглощения в присутствии ПСС с концентрациями  $1 \cdot 10^{-9}$ ,  $2 \cdot 10^{-9}$ ,  $3 \cdot 10^{-9}$ ,  $4 \cdot 10^{-9}$ ,  $6 \cdot 10^{-9}$ ,  $8 \cdot 10^{-9}$  и  $12 \cdot 10^{-9}$  моль/л, соответственно; на вставке – структурная формула DMASEBT;  
 б) 1 – спектр поглощения без ПСС; кривые 2–10 – спектры поглощения в присутствии ПСС с концентрациями  $0,8 \cdot 10^{-6}$ ,  $1,0 \cdot 10^{-6}$ ,  $1,2 \cdot 10^{-6}$ ,  $1,4 \cdot 10^{-6}$ ,  $1,6 \cdot 10^{-6}$ ,  $1,8 \cdot 10^{-6}$ ,  $2,0 \cdot 10^{-6}$ ,  $2,2 \cdot 10^{-6}$ ,  $2,4 \cdot 10^{-6}$  моль/л, соответственно

**Рисунок 1 – Спектры поглощения DMASEBT в присутствии наномольных (а) и микромольных (б) концентраций ПСС**

Экспериментально установлено, что порядок агрегации (среднее число молекул, образующих агрегат) составляет примерно  $2,1 \pm 0,4$ . Поэтому можно утверждать, что агрегаты молекул красителя в присутствии ПСС представляют собой димеры. Поскольку при наномолярных концентрациях полиэлектrolита интенсивность флуоресценции DMASEBT уменьшается, то это указывает на то, что образование димеров приводит к тушению флуоресценции. Такие спектральные свойства характерны для H-агрегатов [2]. Вычислено, что при микромолярных концентрациях ПСС на каждую молекулу DMASEBT приходится в среднем около 70 отрицательно заряженных  $SO_3^-$ -групп полиэлектrolита. При таких концентрациях полиэлектrolита димеры красителя отсутствуют.

Измерение спектров поглощения DMASEBT в присутствии  $1,5 \cdot 10^{-6}$  моль/л ПСС при различных температурах (от 3 до 18 °С) позволило определить, что взаимодействие молекул красителя с полиэлектrolитом имеет электростатическую природу. Также установлено, что наличие положительно заряженных ионов  $Na^+$  в растворе приводит к уменьшению интенсивности флуоресценции. Это объясняется тем, что ионы  $Na^+$  являются более подвижными в растворе, чем катионы DMASEBT, и нейтрализуют отрицательно заряженные  $SO_3^-$ -группы полиэлектrolита. Вследствие этого количество встроенных в ПСС молекул красителя уменьшается. Данный эффект также подчеркивает, что взаимодействие молекул DMASEBT с ПСС является электростатическим.

Важно отметить, что присутствие наномолярных концентраций ПСС также вызывает агрегацию и других катионных красителей. Тиазоловый оранжевый (ТО), являющийся структурным аналогом ThT, при концентрациях ПСС порядка  $10^{-9}$  моль/л также испытывает гипсохромный сдвиг спектра поглощения относительно спектра поглощения свободного красителя на 55 нм (см. рисунок 2, кривые 1–7). При этом форма спектра, также как и в случае DMASEBT, существенно изменяется. Можно утверждать, что для ТО при наномолярных концентрациях ПСС также наблюдается процесс агрегации, обусловленный дефицитом отрицательно заряженных  $SO_3^-$ -групп.



1 – спектр поглощения без ПСС; кривые 2–7 – спектры поглощения в присутствии ПСС с концентрациями  $0,6 \cdot 10^{-9}$ ,  $1,2 \cdot 10^{-9}$ ,  $1,8 \cdot 10^{-9}$ ,  $2,4 \cdot 10^{-9}$ ,  $3,0 \cdot 10^{-9}$  и  $3,6 \cdot 10^{-9}$  моль/л, соответственно; на вставке – структурная химическая формула ТО

**Рисунок 2 – Спектры поглощения ТО в присутствии ПСС**

Полученные результаты показывают, что использование ионных полиэлектrolитов позволяет исследовать процессы агрегации ионных красителей при микромолярных концентрациях, когда оптическая плотность растворов является невысокой и эффекты экранировки или внутреннего фильтра, характерные для концентрированных растворов, являются несущественными.

#### Список литературы

1. Лавыш, А. В. Фотофизические свойства транс-2-[4-(диметиламино)стирил]-3-этил-1,3-бензотиазолия перхлората, нового структурного аналога тиофлавина Т / А. В. Лавыш [и др.] // Журнал прикладной спектроскопии. – 2014. – Т. 81, № 2. – С. 209 – 218.
2. Kasha, M. In *Physical Processes in Radiation Biology*. Academic Press, New York (1964).

The paper presents that polyelectrolytes are very convenient system for research of ionic dyes aggregation in water solutions with low (micromolar) concentration, in which screening or internal filter effects are absent.

Лавыш Андрей Валентинович, аспирант физико-технического факультета ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь, andrewlavush@mail.ru.

Научный руководитель – Маскевич Александр Александрович, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры общей физики, ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь, amaskevich@grsu.by.

### ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ТИОФЛАВИНА Т С БОЛЬШОЙ ДЛИНОЙ $\pi$ , $\pi$ -СОПРЯЖЕНИЯ

Описаны фотофизические свойства новых производных тиофлавина Т, имеющих длинную цепь  $\pi$ ,  $\pi$ -сопряжения. На основании результатов квантово-химических расчетов и спектральных исследований показано, что новые соединения относятся к классу молекулярных роторов.

Тиофлавин Т (ThT) является широко известным флуоресцентным зондом для изучения амилоидных фибрилл [1] – нерастворимых белковых агрегатов, образование и накопление которых в организме человека вызывает ряд тяжелых заболеваний (болезни Альцгеймера, Паркинсона, амилоидоз и др.). Однако применение ThT затруднено в связи с тем, что его спектры поглощения и флуоресценции в водном растворе расположены в области коротких длин волн, где существенное влияние оказывают поглощение и флуоресценция биологических тканей и жидкостей. Уменьшить это влияние можно благодаря использованию производных ThT, имеющих большую длину  $\pi$ ,  $\pi$ -сопряжения. Вследствие наличия большей по размерам  $\pi$ -электронной системы, чем у ThT, спектры поглощения и флуоресценции таких производных располагаются в области больших длин волн, где поглощение и флуоресценция биологического материала являются несущественными. В качестве таких производных использовались недавно синтезированные соединения С-1 и С-2 (рис. 1, вставки). В водном растворе при нейтральных значениях рН данные молекулы являются катионами. Увеличение  $\pi$ -электронной системы этих молекул достигнуто за счет более длинного «мостика», соединяющего молекулярные фрагменты I и II.

Известно, что максимум спектра поглощения водного раствора ThT расположен при длине волны 412 нм, а спектра флуоресценции – при 493 нм [2]. Для соединения С-1 максимумы спектров поглощения и флуоресценции в воде расположены при 516 и 613 нм, соответственно, а для соединения С-2 – при 526 и 700 нм, соответственно.

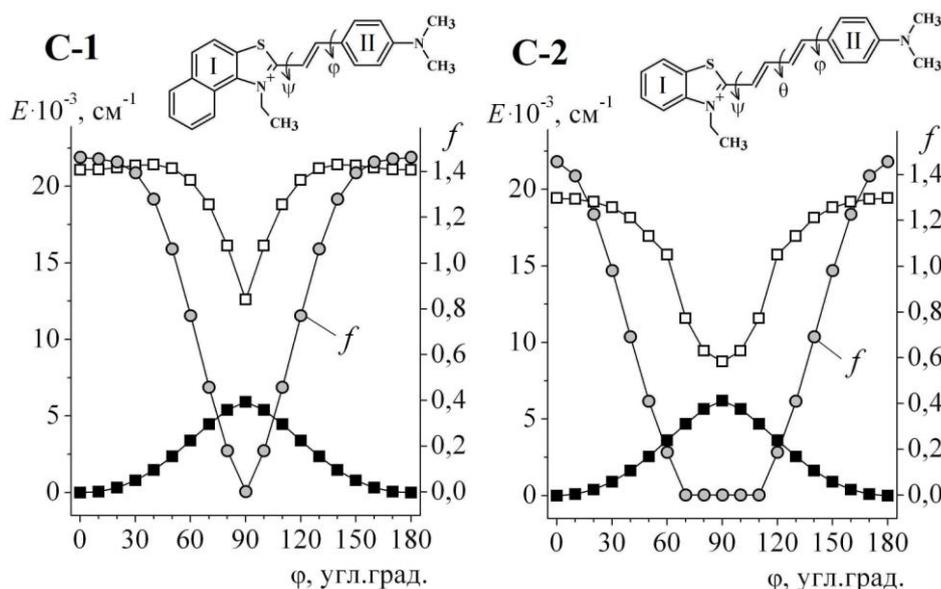


Рисунок 1 – Зависимость энергии основного  $S_0$  (■) и возбужденного  $S_1$  (□) состояний, а также силы осциллятора  $f$  электронного перехода  $S_1 \rightarrow S_0$  от величины торсионного угла  $\phi$  для молекул С-1 и С-2 (на вставках – структурные химические формулы молекул)

Квантово-химические расчеты, выполненные для молекул С-1 и С-2, показали, что в основном состоянии они имеют практически плоскую структуру. В возбужденном состоянии происходит перенос заряда с фрагмента II на фрагмент I. Перенос заряда вызывает значительные изменения геометрии молекул. Эти изменения выражаются в торсионном повороте фрагмента II на угол  $\Delta\phi = 90^\circ$  относительно остальной части молекулы. Изменение других торсионных углов ( $\psi$  и  $\theta$ ) в возбужденном состоянии практически не происходит. Перенос заряда, сопряженный с торсионным вращением, приводит к уменьшению энергии возбужденного состояния  $S_1$ . Для  $\phi = 90^\circ$  наблюдается минимум энергии  $S_1$ -состояния, в то время как в основном состоянии  $S_0$  для данного значения угла имеет место максимум энергии (рис. 1). Результаты расчетов также показали, что при увеличении торсионного угла  $\phi$  происходит уменьшение силы осциллятора  $f$  электронного перехода  $S_1 \rightarrow S_0$ .

и стремление ее к нулю при  $\varphi = 90^\circ$ . Из этого следует, что возбужденное состояние, характеризующееся «скрученной» геометрией молекулы (так называемое ТИСТ-состояние), является нефлуоресцирующим. Описанные фотофизические свойства характерны для класса молекул, называемых молекулярными роторами.

Для молекулярных роторов наблюдается возрастание квантового выхода и длительности затухания флуоресценции с увеличением вязкости и жесткости микроокружения. Это связано с тем, что в вязком растворе торсионное вращение молекулярных фрагментов является заторможенным, поэтому за время жизни возбужденного состояния большая доля молекул не успевает перейти в нефлуоресцирующее состояние, а переходят в основное состояние с испусканием фотона. Действительно, как показали измерения спектров флуоресценции соединений С-1 и С-2 в водно-глицериновых растворах, с увеличением процентного содержания глицерина в растворе интенсивность флуоресценции значительно возрастает (рис. 2).

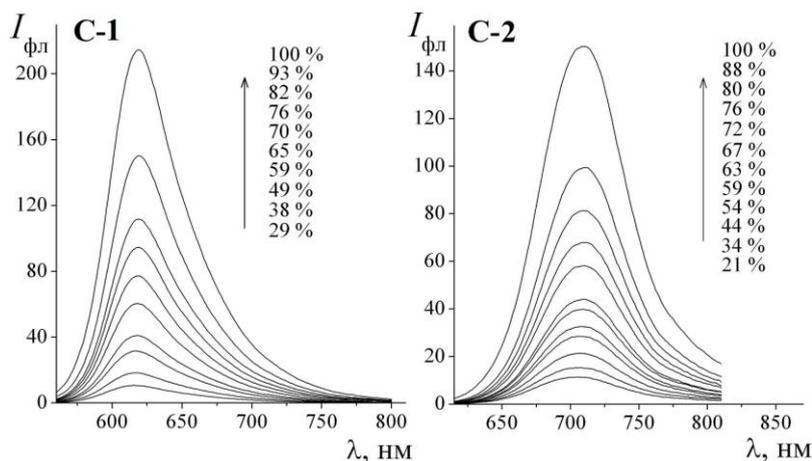


Рисунок 2 – Спектры флуоресценции соединений С-1 и С-2 в водно-глицериновых растворах (в процентах указано количество глицерина в растворе)

Квантовый выход флуоресценции  $\Phi$  молекулярных роторов в первом приближении определяется соотношением константы скорости излучательного перехода  $k_r$  и константы скорости безызлучательного перехода в ТИСТ-состояние  $k_{\text{ТИСТ}}$ :

$$\Phi = \frac{k_r}{k_r + k_{\text{ТИСТ}}}.$$

В свою очередь константа скорости  $k_{\text{ТИСТ}}$  определяется вязкостью  $\eta$  и температурой  $T$  микроокружения согласно модели Дебая-Стокса-Эйнштейна [3]:

$$k_{\text{ТИСТ}} \sim \frac{T}{\eta}.$$

Следовательно, с увеличением вязкости раствора константа  $k_{\text{ТИСТ}}$  уменьшается, что приводит к возрастанию квантового выхода флуоресценции.

Таким образом, показано, что производные ТhТ, имеющие большую длину  $\pi$ ,  $\pi$ -сопряжения, также проявляют свойства молекулярных роторов. К тому же, положение их спектров поглощения и флуоресценции в области больших длин волн, чем у ТhТ, является весьма удобным для спектральных исследований. Это позволяет рассматривать новые соединения в качестве перспективных флуоресцентных зондов для изучения агрегации белков, а также механизмов образования и структуры амилоидных фибрилл.

#### Список литературы

1. Voropai, E. S. Spectral properties of thioflavin T and its complexes with amyloid fibrils. / E. S. Voropai [et al.] // Journal of Applied Spectroscopy. – 2003. – Vol. 70. – P. 868–874.
2. 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. Prot. Res. – 2007. – Vol. 6. – P. 1392–1401.
3. Haidekker, M., Theodorakis, E. Environment-sensitive behavior of fluorescent molecular rotors / M. Haidekker, E. Theodorakis // J. Biol. Engineering. – 2010. – Vol. 4. – P. 1–4.

The photophysical properties of new thioflavin T derivatives with longer  $\pi$ ,  $\pi$ -conjugated system are described. Based on the quantum-chemical calculations results and spectral research have been shown that new compounds can be classified as molecular rotors.

Лавыш Андрей Валентинович, аспирант 2-го года обучения, кафедры общей физики, физико-технический факультет, ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь, andrewlavys@mail.ru.

Научный руководитель – *Маскевич Александр Александрович*, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры общей физики, ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь, amaskevich@grsu.by.

УДК 628.4.038:675.043.84:663.933

А. Н. ЛЕСУН, В. А. КОЧЕРОВА.

## ПЕРЕРАБОТКА ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

Исследованы эксплуатационные характеристики политетрафторэтилена, содержащего регенерат его промышленных отходов.

Политетрафторэтилен (ПТФЭ), обладая рядом уникальных свойств, находит применение во многих отраслях экономики. Вместе с тем имеется ряд факторов, ограничивающих широкое применение ПТФЭ, в частности высокая стоимость сырья, значительная трудоемкость, высокий уровень энергетических затрат производства изделий на его основе, а также высокая доля отходов, образующихся в процессе сопутствующей механической обработки полуфабрикатов в изделия. Постоянно ведется активный поиск способов снижения издержек производства изделий из ПТФЭ [1]. Одним из способов снижения себестоимости изделий на основе ПТФЭ является возврат регенерированных компонентов в цикл производства при условии сохранения необходимых эксплуатационных характеристик композитов в допустимых пределах.

Известны различные способы переработки промышленных отходов фторопласта-4, в том числе заключающиеся в механическом дроблении, измельчении в среде жидкого азота, прессовании, выдержке под давлением, спеканием в свободном состоянии и дополнительным вальцеванием. Кроме того, переработка отходов ПТФЭ во вторичные изделия предполагает пиролиз материала. В данном методе процесс пиролиза отходов предполагает последующую полимеризацию мономера с получением порошка ПТФЭ [3]. В работе [4] предложен способ утилизации отходов ПТФЭ, представляющий собой последовательность процессов термодеструкции, сублимации продуктов разложения и последующей конденсации, что позволяет получить дисперсный порошок с выходом более 60 % и достаточной адгезионной способностью. Выше указанные способы требуют значительных затрат времени и энергии для получения высококачественного сырья.

Целью данного исследования является установления особенностей фракционного состава регенерированного ПТФЭ, полученного при измельчении отходов механической обработки полуфабрикатов, а также влияния содержания вторичного ПТФЭ в исходной матрице на эксплуатационные свойства изделий. Объектом исследования являются изделия на основе ПТФЭ (Ф-4ПН) содержанием его регенерата в количестве 10, 20 и 30 масс. %, полученные по традиционной технологии.

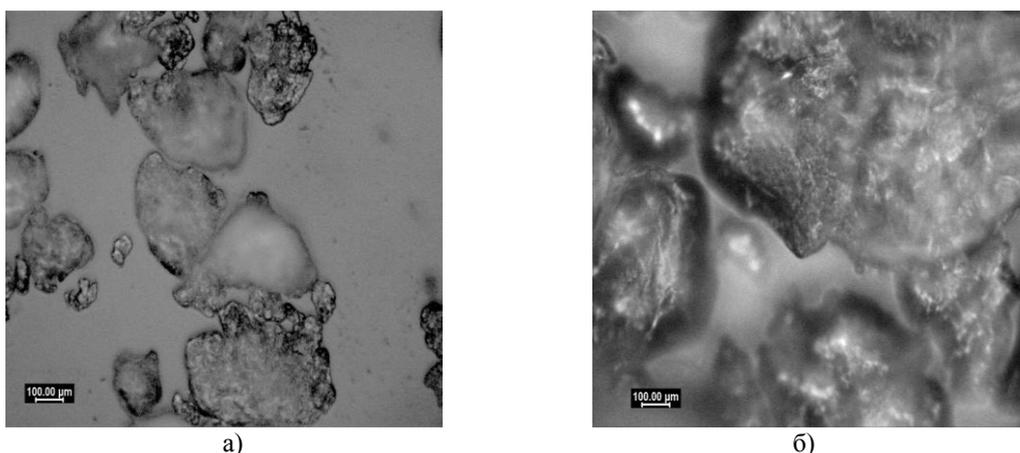
Оценивали физико-химические свойства полученных образцов: твердость по Шору (ГОСТ 263-75); эластичность по отскоку (ГОСТ 27110-86); максимальное контактное усилие; максимальное внедрение индентора. Также была исследована морфология поверхности частиц вторичного ПТФЭ.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что твердость по Шору А при увеличении содержания регенерата в диапазоне 10–30 масс. % последовательно уменьшается в пределах 3-5 единиц. При этом эластичность по отскоку для исходного образца составляет 9,4 % и при увеличении содержания регенерата происходит снижение эластичности смесевых составов. Одновременно снижаются и значения контактных усилий на поверхности исследуемых образцов.

Максимальное внедрение индентора характерно для исходного образца и составляет 66,5 мкм. Для образцов, содержащих отходы ПТФЭ, максимальное внедрение индентора увеличивается, т. к. твердость по Шору А у данных образцов ниже, чем у исходного ПТФЭ.

Исследования морфологии поверхности частиц регенерата указывают на то, что в отличие от частиц первичного ПТФЭ, характеризующихся более округлой формой поверхности, частицы регенерата имеют преимущественно неправильную форму с более развитой поверхностью (рисунок 1).

Таким образом, проведенные исследования указывают на возможность использования регенерированных отходов механической обработки ПТФЭ при производстве изделий, что не ухудшает характеристик исходного сырья и приводит к снижению себестоимости материальных затрат при сохранении применяемых технологий переработки ПТФЭ в изделия.



а) исходный ПТФЭ; б) регенерат ПТФЭ

**Рисунок 1 – Морфология поверхности частиц ПТФЭ при общем увеличении  $\times 250$ :**

#### Список литературы

1. Бузник, В. М. Структура ультрадисперсных порошков политетрафторэтилена, полученных гидротермальным способом из промышленных отходов / В. М. Бузник [и др.] // Химия в интересах устойчивого развития. – 2010. – №18 – С. 33–39.
2. Способ получения изделий из вторичного спеченного фторпласта-4: пат. 441807 СССР, МПК C08f29/16 B29c29/00 / В. М. Холодова, К. В. Воеводин, Н. И. Холодов, С. А. Назаров, А. М. Гуськов, А. Л. Партанский, М. А. Скребков; заявитель – ; заявл. 12.02.73 1881617/23-5; опубл. 05.08.75 // Бюл. № 29 / Государственный комитет Совета Министров СССР по делам изобретений и открытий.
3. Способ переработки отходов политетрафторэтилена: пат. 1680723 СССР, МПК C08J11/10 / С. М. Гоглев, Б. П. Романов, В. Н. Ефремов; заявитель Институт физики прочности и материаловедения СО АН СССР; заявл. 26.06.89 4710347/05; опубл. 30.09.91 // Бюл. № 36 / Государственный комитет по изобретениям и открытиям при ГКНТ СССР.
4. Способ переработки отходов политетрафторэтилена: пат. 2437901 Российская Федерация, МПК C08J 11/16, C08L 27/18, D29D 17/04 / А. С. Кантаев, В. М. Бузник, А. Н. Дьяченко; заявитель: ГОУ ВПО «Нац. исследоват. Томский политехн. университет»; заявл. 01.07.2010 20100127070; опубл. 27.12.12 // Бюл. № 36 / Федер. служба по интелект. собственности, патентам и товарным знакам РФ.

Operational characteristics of polytetrafluoroethylene, containing it regenerate of industrial wastes are investigated.

*Лесун Александр Николаевич*, аспирант, ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь, lesun\_an@grsu.by.

*Кочерова Виктория Александровна*, студентка 5 курса факультета инновационных технологий машиностроения ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь, Kocherova\_VA\_10@student.grsu.by.

Научный руководитель – *Скаскевич Александр Александрович*, доцент, кандидат технических наук, ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь, askas@grsu.by.

УДК 539.21

Д. В. ЛИТВИН, В. И. ШИМАНСКИЙ

### **ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ВОЛЬФРАМА, ПОДВЕРГНУТОГО ВОЗДЕЙСТВИЮ ВЫСОКОИНТЕНСИВНЫХ ПУЧКОВ ИОНОВ УГЛЕРОДА**

В работе исследован фазовый и элементный состав вольфрама, подвергнутого воздействию мощных ионных пучков углерода. Показано, что в приповерхностном модифицированном слое происходит формирование карбида вольфрама WC.

Одним из перспективных методов обработки металлов и сплавов является воздействие на них высокоинтенсивными короткоимпульсными (мощными) ионными пучками (МИП), применение которых позволяет получить одновременно механическое и термическое воздействие на материал, изменяя при этом его физико-механические свойства [1].

В данной работе воздействию мощными ионными пучками углерода был подвергнут вольфрам. Известно [1], что такая обработка вольфрама может сопровождаться образованием карбидных фаз, которые являются основой для изготовления инструментов, требующих высокой твёрдости и коррозионной стойкости. Этот материал находит применение в изготовлении различных резцов, абразивных дисков, свёрл, фрез, долот для

бурения и другого режущего инструмента. В связи с этим целью данной работы являлось формирование карбидных фаз в вольфраме с помощью воздействия мощными ионными пучками углерода.

Обработка образца вольфрама производилась на ускорителе ТЕМР-4 в импульсном режиме, причем длительность каждого импульса составляла около 100 нс, а плотность поглощенной энергии 0,3 Дж/см<sup>2</sup>. Обработка осуществлялась 300 импульсами. Элементный состав приповерхностного слоя вольфрама после ионного воздействия определялся с помощью Оже-электронной спектроскопии. Фазовый состав исследовался на основе рентгеноструктурного анализа на дифрактометре Rigaku Ultima IV в медном излучении ( $\lambda=0,15406$  нм) в скользящей геометрии (угол падения 5°).

Образец вольфрама был подвергнут воздействию мощными ионными пучками углерода. Известно, что при легировании вольфрама углеродом, могут образовываться карбиды  $W_2C$  и  $WC$ . При невысоких концентрациях углерода происходит формирование твердых растворов типа замещения, так как атомы углерода, имея малый атомный радиус, располагаются в междоузлиях металлической решетки [2].

В результате воздействия МИП был сформирован приповерхностный слой в вольфраме, легированный углеродом, о чем свидетельствуют результаты Оже-электронной спектроскопии (рисунок. 1). Концентрация углерода в приповерхностном слоя составляет около 20 ат. %.

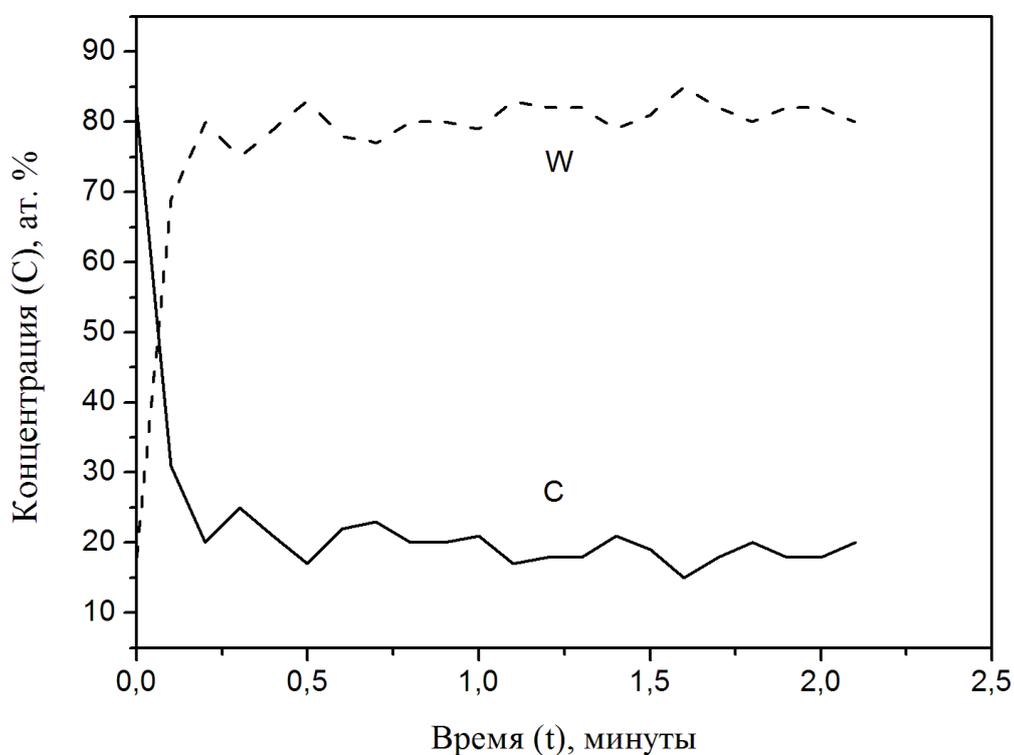


Рисунок 1 – Профили распределения углерода и вольфрама, полученные с помощью Оже-электронной спектроскопии

Для определения фазового состава вольфрама, обработанного МИП, был применен метод рентгеноструктурного анализа (рисунок. 2).

Исходя из рисунка. 2, можно заметить, что после воздействия МИП на образец вольфрама образуется стехиометрический карбид  $WC$ , характеризующийся гексагональной кристаллической структурой. Параметры решетки карбида  $WC$ , определенные с помощью рентгеноструктурного анализа, составляют 0,2495 нм ( $a$ ) и 0,2885 нм ( $c$ ). Также в области малых углов появляются дифракционные максимумы, которые соответствуют оксиду  $WO_2$ . Заметно, что ширина дифракционных пиков фазы вольфрама после воздействия МИП уменьшается по сравнению с шириной максимумов вольфрама до обработки МИП. Результаты рентгеноструктурного анализа позволили установить, что параметр решетки вольфрама после воздействия на него МИП составляет 0,3179 нм и практически не изменяется по сравнению с исходным образцом (0,3182 нм). Это позволяет заключить, что преимущественно весь имплантированный углерода входит в состав образующегося карбида  $WC$ .

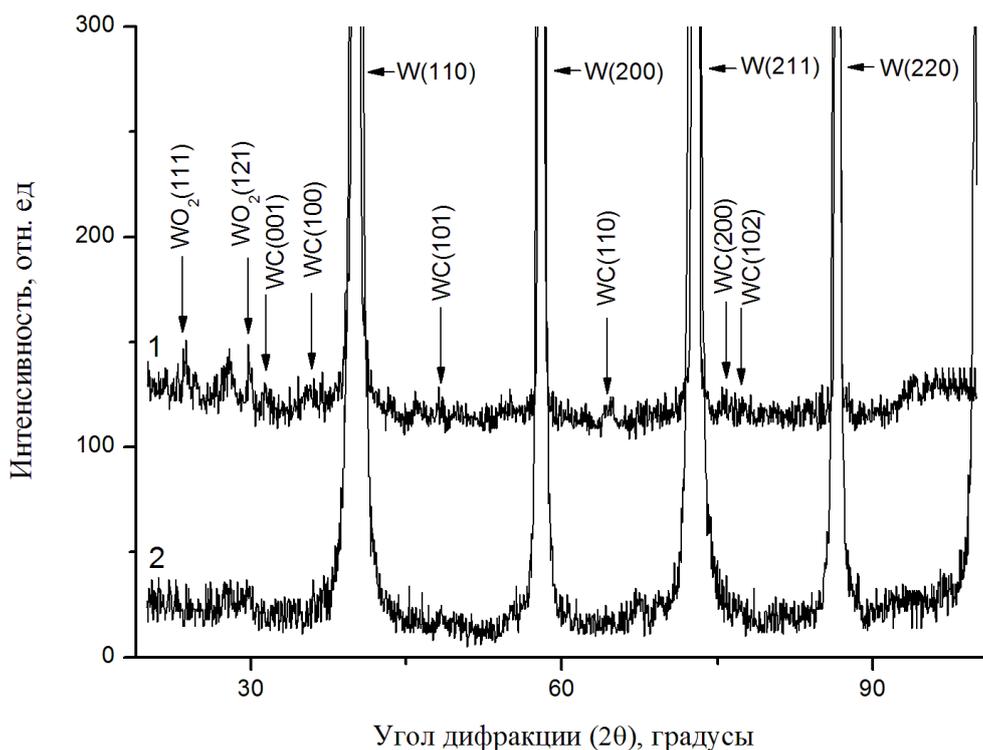


Рисунок 2 – Участки рентгенограмм вольфрама (1-после воздействия МИП, 2-до воздействия МИП)

Таким образом, результаты проведенных исследований показали, что воздействие на вольфрам мощных пучков ионов углерода позволяет сформировать в приповерхностном слое карбид вольфрама WC.

*Список литературы:*

1. Косолапова, Т. Я. Карбиды / Т. Я. Косолапова. – М.: Металлургия, 1968. – 300 с.
2. Зеликман, А. Н. Вольфрам / А. Н. Зеликман, Л. С. Никитина. – М.: Металлургия, 1978. – 272 с.

The elemental and phase composition of the tungsten treated by high-intense short-pulsed ion beams of carbon were investigated. It was shown WC tungsten carbide formation in the modified layer.

*Литвин Дмитрий Васильевич*, студент 4 курса БГУ, Минск, Беларусь, chermanderX@yandex.ru.

Научный руководитель – *Шиманский Виталий Игоревич*, кандидат физико-математических наук, доцент, Минск, Беларусь, e-mail: shymanskiv@mail.ru.

УДК 669.(6-8):539.2

Н. А. ЛЮБОЧКО

### СТРУКТУРА И СВОЙСТВА БЫСТРОЗАТВЕРДЕВШИХ ФОЛЬГ СПЛАВА НЬЮТОНА

Изучены и исследованы структура и свойства быстрозатвердевших фольг сплава Ньютона. Представлены результаты измерений полюсных плотностей дифракционных линий и микротвердости исследуемого сплава, а также зависимость микротвердости от времени выдержки при комнатной температуре.

Актуальной проблемой современного металловедения является исследование свойств быстрозатвердевших сплавов, которые находят широкое применение в различных областях техники. Сплавы, полученные методами сверхбыстрой закалки из расплава, характеризуются образованием микрокристаллической структуры, расширением области растворимости легирующих элементов, измельчением или отсутствием зеренной структуры и выделений фаз. Это приводит к появлению совершенно нового класса конструкционных материалов, которые невозможно получить традиционными методами. Исследуемый сплав Ньютона относится к легкоплавким припоям, которым характерна стойкость к воздействию окружающей среды, повышенная механическая прочность (в твердом состоянии). Быстрозатвердевшие фольги сплава Ньютона могут быть использованы в качестве припоев при пайке тонкостенных и длинных изделий, а также

коммутационных материалов. В связи с этим были исследованы структура и свойства быстрозатвердевших фольг сплава Ньютона, имеющего состав: Bi-50 мас. %, Sn-19 мас. %, Pb-31 мас. %.

Фольги сплава Ньютона были получены высокоскоростной кристаллизацией капли расплава на внутреннюю полированную поверхность быстровращающегося медного цилиндра. В результате чего были получены быстрозатвердевшие фольги, толщиной 30–80 мкм. Скорость охлаждения составляла не менее  $10^5$  K/c [1]. Сторона, прилегающая к кристаллизатору, имела гладкую зеркальную, а противоположная сторона – матовую бугристую поверхность.

Изображение микроструктуры поперечного сечения фольг сплава Ньютона, полученного с помощью растрового электронного микроскопа LEO1455VP, приведено на рисунке 1. Определение элементного состава быстрозатвердевшей фольги проводилось с помощью рентгеноспектрального микроанализа. Соответствующие черные области на изображении микроструктуры соответствуют олову, серые – висмуту, неоднородно белые соответствуют  $\epsilon$ -фазе ( $Pb_2Bi$ ), содержащие дисперсные частицы олова и висмута.

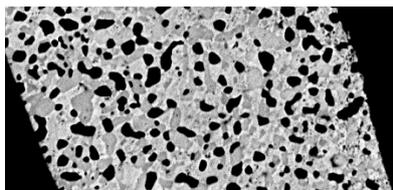


Рисунок 1 – Микроструктура сплава Ньютона

Текстура фольг сплава Ньютона изучалась с помощью метода «обратных» полюсных фигур» [2]. Для вычисления полюсных плотностей  $P_{hkl}$  измерялась интегральная интенсивность дифракционных линий на рентгенограмме, до отжига и после отжига при температурах 60, 80, 90 °С в течение 2 ч. и при температуре 90 °С в течение 13 ч. Значения полюсных плоскостей исследуемых образцов представлены в таблице 1. Наблюдаются: фаза висмута (Bi), имеющая текстуру  $(10\bar{1}2)$ , фаза олова (Sn) – (100) и  $\epsilon$ -фаза –  $(10\bar{1}0)+(11\bar{2}0)$ . Так же заметно, что с увеличением времени отжига текстуры висмута и олова убывают, а  $\epsilon$ -фазы ( $Pb_2Bi$ ) – остается неизменной в пределах погрешности.

Таблица 1 – Полюсные плотности дифракционных линий висмута, олова и  $\epsilon$ -фазы в быстрозатвердевших фольгах сплава Ньютона.

	Длина линий	Температура отжига/время (°C/ч)				
		исх. обр.	60/2	80/2	90/2	90/13
Bi	$10\bar{1}2$	3,5	3,4	3,4	3,2	2,7
	$10\bar{1}4$	0,8	0,9	0,9	1,0	1,0
	$11\bar{2}0$	0,8	0,7	0,6	0,7	0,8
	$20\bar{2}0$	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7
	$20\bar{2}2$	0,5	0,4	0,4	0,4	0,6
	$21\bar{3}0$	0,8	0,8	0,8	0,9	0,8
	$21\bar{3}2$	0,8	0,8	0,8	0,9	0,7
	$00\bar{0}9$	0,6	0,6	0,6	0,6	0,7
Sn	200	4,2	4,1	3,8	3,7	3,1
	101	0,4	0,5	0,6	0,6	0,6
	220	0,4	0,5	0,5	0,4	0,4
	211	0,1	0,2	0,1	0,1	0,2
	301	0,4	0,4	0,5	0,7	1,0
	112	0,5	0,4	0,5	0,6	0,7
$\epsilon$ -фаза	$10\bar{1}0$	2,8	2,9	2,9	2,8	3,0
	$00\bar{0}2$	1,0	0,8	0,9	0,8	0,7
	$10\bar{1}1$	1,1	1,1	1,0	0,9	0,9
	$10\bar{1}2$	0,3	0,3	0,4	0,3	0,3
	$11\bar{2}0$	1,8	1,8	1,9	1,8	2,0
	$10\bar{1}3$	0,2	0,2	0,2	0,3	0,2
	$11\bar{2}2$	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3
	$20\bar{2}1$	0,5	0,6	0,5	0,7	0,6

Микротвердость фольг измерялась с помощью микротвердомера ПМТ-3 с использованием нагрузки 5 г. Зависимость микротвердости от времени выдержки образцов представлена на рисунке 2.

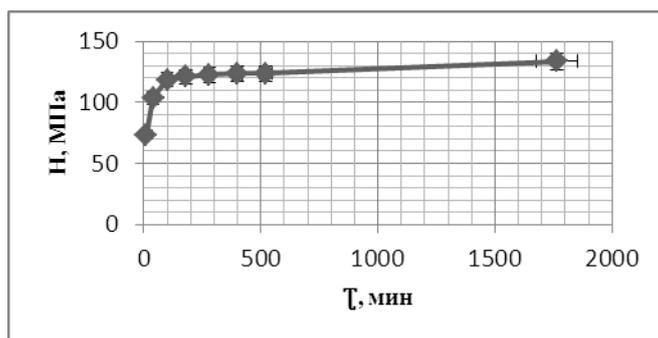


Рисунок 2 – Зависимость микротвердости от времени выдержки при комнатной температуре

Микротвердость быстрозатвердевших фольг возрастает со временем выдержки при комнатной температуре в течение первых 2 часов, а затем не изменяется. Увеличение микротвердости в течение первых 2 часов объясняется улучшением структуры межфазных границ в поверхностном слое фольги.

Быстрозатвердевшие фольги сплава Ньютона, полученные методом сверхбыстрой закалки из расплава являются трехфазными: выявлены фазы Bi, Sn и ε-фазы (Pb<sub>2</sub>Bi). Фольги имеют микрокристаллическую структуру и текстуру (10 $\bar{1}$ 2) Bi, (10 $\bar{1}$ 0) + (11 $\bar{2}$ 0) ε-фазы и (100) Sn. Текстура ε-фазы устойчива к отжигу, а текстуры Bi и Sn ослабевают с увеличением времени отжига.

*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.

The structure and properties of rapidly solidified foils Newton's alloy was studied and investigated. The results of pole density and microhardness measurements of this alloy were shown. Also the dependence of the microhardness on time at room temperature was established.

Любочко Надежда Александровна, студентка 5 курса физического факультета БГУ, Минск, Беларусь, n\_lubochko@mail.ru.

Научный руководитель – Шепелевич Василий Григорьевич, доктор физико-математических наук, профессор кафедры физики твердого тела, физический факультет, БГУ, Минск, Беларусь, shepelevich@bsu.by.

УДК 535.391

В. Г. МАНЦЕВИЧ

### РАЗВИТИЕ ПАРОПЛАЗМЕННОГО ОБЛАКА В ХОДЕ ЛАЗЕРНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ПРОЗРАЧНЫЙ ДИЭЛЕКТРИК

С помощью скоростной интерференционной кино съемки исследована динамика развития приповерхностного пароплазменного образования при воздействии лазерного излучения с плотностями потока до 10<sup>7</sup> Вт/см<sup>2</sup> и длительностью импульса ~ 1 мс на образцы из полиметилметакрилата толщиной до 1 см. Экспериментально показано, что развитие зоны лазерного разрушения объясняется, в основном, тепловым механизмом.

Изучению процесса разрушения прозрачных твердых тел под действием лазерного излучения (ЛИ) посвящено большое количество экспериментальных и теоретических работ. Это объясняется тем, что прозрачные твердые тела широко используются в лазерной технике (активные элементы, системы транспортировки и формирования пучков ЛИ, нелинейные преобразователи). Большие успехи достигнуты в использовании полиметилметакрилата (ПММА) для изготовления полимерных матриц, используемых в качестве лазерных активных элементов.

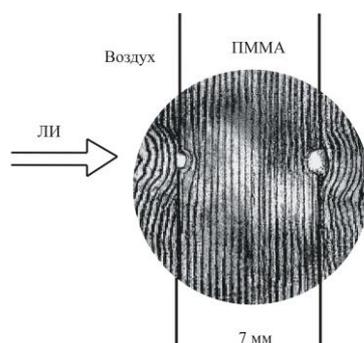
Большой интерес вызывает изучение процессов в образующимся у поверхности облучаемого образца пароплазменном облаке, т. к. они самым существенным образом влияют на ход обработки материала, его структуру, химические, механические, термодинамические и другие характеристики обрабатываемого вещества.

Целью данной работы явилось исследование динамики формирования зоны разрушения при различных условиях лазерного воздействия на ПММА, а также таких сопутствующих приповерхностных процессов как разлет жидкокапельной фазы, образование и развитие пароплазменного облака.

Схема экспериментальной установки, использовавшейся в работе, была следующей [1]. Излучение рубинового лазера ГОР-100М, работавшего в режиме свободной генерации (длительность импульса  $\tau \sim 1,2$  мс,  $\lambda = 0,694$  мкм), пройдя через фокусирующую систему, направлялось на образец. Образец располагался в воздухе при давлении  $10^5$  Па. Диаметр  $D$  полученного таким образом пятна излучения с резкими краями варьировался в ходе экспериментов от 1 до 2 мм.

Часть ( $\sim 4\%$ ) лазерного излучения (далее – ЛИ) направлялась передней гранью стеклянного клина в измеритель энергии ИМО-2Н. Энергия лазерных импульсов  $E_0$  варьировалась в пределах от 5 до 60 Дж. Коаксиальный фотоэлемент ФЭК-14, сигнал с которого подавался на вход осциллографа С8-13, использовался для регистрации временной формы лазерного импульса.

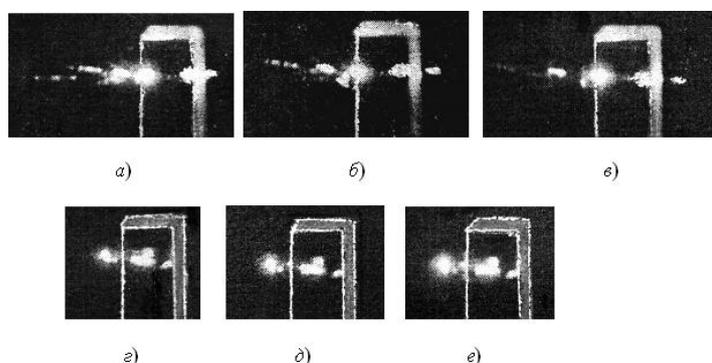
Для изучения пространственной и временной эволюции лазерного факела в ходе воздействия ЛИ на образец использовался метод скоростной голографической кино съемки. Межэлектродный промежуток помещался в одно из плеч интерферометра Маха-Цендера. Интерферометр освещался излучением рубинового лазера ( $\lambda = 0,694$  мкм), работавшего в режиме свободной генерации. Длительность импульса излучения зондирующего лазера составляла  $\sim 400$  мкс. Селекция поперечных мод зондирующего лазера осуществлялась диафрагмой, помещенной внутрь резонатора, а продольных – эталоном Фабри-Перо, использовавшимся в качестве выходного зеркала. Зондирующее излучение направлялось в коллиматор, позволявший получать параллельный световой пучок диаметром до 3 см, что позволило наблюдать за развитием пароплазменного облака.



**Рисунок 1 – Интерференграмма процесса воздействия ЛИ на ПММА в момент времени  $t = 50$  мкс относительно начала воздействия ЛИ**

Интерферометр был состыкован со скоростной фоторегистрирующей камерой СФР-1М, плоскость фотопленки в которой была сопряжена с меридиональным сечением воздействующего на образец лазерного луча при помощи объектива. Скоростная камера работала в режиме лупы времени. Описанная схема позволяла регистрировать развернутые во времени голограммы сфокусированного изображения лазерного факела. Полученные отдельные кадры голограмм обеспечивали временное разрешение не хуже 1 мкс (время экспозиции одного кадра) и пространственное разрешение по полю объекта  $\approx 50$  мкм.

При фокусировке ЛИ в объем мишени, разрушение, начинаясь из точки фокусировки, переходило к передней грани с дальнейшим выносом жидко-капельной фазы из области разрушения в направлении к источнику воздействующего излучения. Причем, размер вылетевшей фазы был почти в 2 раза крупнее, чем при фокусировке на поверхности мишени (рисунки 1, 2). Это может объясняться возникающим тепловым взрывом поглощающего включения в объеме образца и, как следствие выноса большой массы под действием возникшего давления.



**Рисунок 2 – Теневые картины процесса воздействия на образец при фокусировке на тыльную сторону (а – в) и в объем (г – е) образца из ПММА**

При воздействии ЛИ на мишень толщиной  $l = 1$  мм кратеры образовывались как на передней, так и на тыльной стороне образца, т. к. размеры фокальной области (области каустики) фокусирующей системы превышали толщину образца.

Вылет жидко-капельной фазы начинается  $\sim 10$  мкс после начала лазерного воздействия. Максимальный размер капель на начальной фазе их образования (в момент отрыва от мишени) приблизительно равен размеру пятна фокусировки ЛИ. Затем капли дробятся в поле лазерного луча. Начальная скорость вылета, определенная по теневым картинкам (рисунок 4), составляла  $\approx 100$  м/с. Вылет капель с некоторой периодичностью наблюдался на протяжении всего времени воздействия ЛИ. Периодичность вылета возможна по следующей причине. ЛИ нагревает поверхность ПММА, приводя к испарению части материала мишени, разогревает его до образования плазмы. Плазма диагностируется на интерферограммах (рисунок 2). В образовавшейся приповерхностной плазме происходит интенсивное поглощение падающего ЛИ, а также его дефокусировка. В результате интенсивность излучения на поверхности образца падает, и, как следствие прекращается поступление материала мишени в плазму. Пароплазменное образование разрушается, экранировка мишени уменьшается и процесс повторяется вновь.

Проведенные исследования показали, что из-за экранировки мишени плазменным факелом, рассеяния излучения на жидко-капельной фазе, а также невозможностью реализации гидродинамического механизма в органических соединениях подобных ПММА, развитие зоны лазерного разрушения объясняется в основном действием механизма теплового нагрева поглощающих включений в объеме образца.

#### Список литературы

1. Васильев, С. В. Комплексная диагностика динамики лазерной плазмы / С. В. Васильев, А. Ю. Иванов, В. И. Недолугов // Proceedings of the IX Belarusian-Serbian symposium Physics and diagnostics of laboratory and astrophysical plasmas (PDP – 9), Minsk, Belarus, September 16 – 21, 2012. – Minsk, 2012. – P. 94–97.

The purpose of the given work is the research of surface processes with the help of high-speed interferometry filming, such as the dynamics of the laser destruction zone formation, scattering drop-liquid phases, distribution of acoustic waves in a sample, formation and development of plasma clouds during the laser influence on polymethylmetacrylate.

*Манцевич Вячеслав Геннадьевич*, студент физико-технического факультета ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь, s.vasilijev@grsu.by.

Научный руководитель – *Васильев Сергей Валерьевич*, кандидат физико-математических наук, доцент, доцент кафедры электротехники и энергетического оборудования физико-технического факультета ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь, s.vasilijev@grsu.by.

УДК 535.36

Е. В. МАТУК, А. О. МОЙСЕЕВА

### ГРАДИЕНТНАЯ СИЛА НА МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ НАНОЧАСТИЦЫ В СФОКУСИРОВАННОМ ЛАЗЕРНОМ ЛУЧЕ

В работе рассматривается градиентная сила светового давления, действующая на металлические и диэлектрические наночастицы, находящиеся в водной среде в сфокусированном лазерном луче. Показаны численные расчеты градиентной силы как функции зависимости от смещения наночастиц вдоль лазерного луча.

В последние годы в научном мире обсуждается вопрос об управлении движением малых частиц, находящихся в поле лазерного излучения. Сильно сфокусированный лазерный пучок обладает возможностью захватывать, удерживать и манипулировать движением атомов, молекул, частиц нанометровых и микрометровых размеров. Устройство, позволяющее перемещать малые металлические и диэлектрические частицы без их повреждения с помощью лазера, получило название «лазерный пинцет» [1].

В общем случае силу светового давления, действующую на наночастицу, можно разложить на две составляющие [2,3]: градиентную силу ( $F_{grad}$ ) и силу рассеяния ( $F_{scat}$ ). Градиентная сила действует по направлению градиента интенсивности падающего поля, что заставляет частицу смещаться в сторону увеличения или уменьшения интенсивности, в зависимости от ее поляризуемости. Сила рассеяния направлена вдоль направления вектора Пойнтинга [2]. Таким образом, силу светового давления можно представить виде [4,5]:

$$F = F_{grad} + F_{scat} \cdot \quad (1)$$

В данной работе рассматривается градиентная сила, действующая на металлические и диэлектрические наночастицы в жидкости в сфокусированном лазерном луче гауссовской формы, поэтому будем рассматривать следующее выражение для градиентной силы:

$$F_{grad} = \frac{2\pi m_m \alpha}{c} \nabla I, \quad \alpha = R^3 \left( \frac{n_p^2 - n_m^2}{n_p^2 + 2n_m^2} \right) \quad (2)$$

где  $I$  – интенсивность излучения, действующего на наночастицу,  $\nabla$  – оператор градиента,  $n_m$  – показатель преломления данной среды,  $c$  – скорость света в вакууме,  $\alpha$  – поляризуемость наночастицы (для металлической частицы берется действительная часть комплексной поляризуемости),  $R$  – радиус наночастицы,  $n_p$  – показатель преломления материала наночастицы.

Интенсивность падающего излучения в декартовой системе координат  $(x, y, z)$  в плоскости  $z=0$  можно представить в виде [6]:

$$I = \frac{I_0}{\left(1 - \frac{z}{f}\right)^2 + \left(\frac{z}{k\rho_0^2}\right)^2} \cdot e^{-\frac{x^2 + y^2}{\rho_0^2 \left[ \left(1 - \frac{z}{f}\right)^2 + \left(\frac{z}{k\rho_0^2}\right)^2 \right]}} \quad (3)$$

где  $\rho_0$  – радиус исходного пучка,  $f$  – фокус линзы,  $k=2\pi n_m/\lambda$  – волновое число,  $\lambda$  – длина волны в вакууме,  $I_0$  – исходная интенсивность лазерного излучения.

Подставив выражение (3) в формулу для градиентной силы (2), получим:

$$F_{grad} = \frac{4\pi m_m \alpha I_0 \left( \frac{1}{f} - \left( \frac{z}{f^2} + \frac{z}{(k\rho_0^2)^2} \right) \right)}{c \left[ \left(1 - \frac{z}{f}\right)^2 + \left(\frac{z}{k\rho_0^2}\right)^2 \right]^2} \cdot \left[ 1 - \frac{x^2 + y^2}{\rho_0^2 \left[ \left(1 - \frac{z}{f}\right)^2 + \left(\frac{z}{k\rho_0^2}\right)^2 \right]} \right] \cdot e^{-\frac{x^2 + y^2}{\rho_0^2 \left[ \left(1 - \frac{z}{f}\right)^2 + \left(\frac{z}{k\rho_0^2}\right)^2 \right]}} \quad (4)$$

Для численного решения уравнений (2) и (4) рассмотрим наночастицу радиусом 50 нм, на которую действует излучение YAG:Nd лазера с диодной накачкой на длине волны 532 нм с мощностью  $38 \cdot 10^3$  Вт/м<sup>2</sup>; шейка лазерного пучка имеет радиус 0,5 мм; фокусное расстояние линзы 0,1 м. И детально исследуем следующие два случая. В первом – наночастица изготовлена из полистирола ( $n_p = 1,7$ ), во втором – наночастица изготовлена из серебра ( $n_p = 0,11 + i2,94$ ) [7]. И в обоих случаях частицы расположены в водной среде ( $n_m = 1,33$ ).

На рисунке 1 показана зависимость градиентной силы от величины смещения наночастиц из серебра и полистирола вдоль сфокусированного лазерного луча. Для упрощения расчетов был взят случай, когда наночастица расположена на небольшом расстоянии от центра лазерного луча равном радиусу частицы.

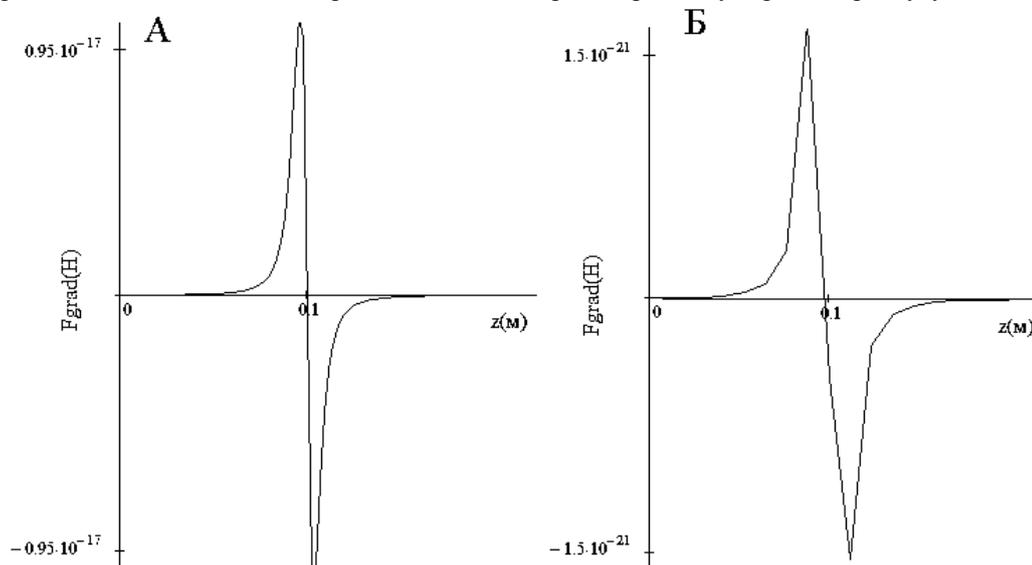


Рисунок 1 – Зависимость градиентной силы от смещения наночастиц из серебра (А) и полистирола (В) вдоль сфокусированного лазерного луча

Вид кривых объясняется следующим. По мере приближения наночастиц к точке, где лазерный луч сфокусирован градиентная сила увеличивается по экспоненте, т. к. увеличивается интенсивность. Затем на расстоянии 0,1 м в точке перетяжки лазерного луча (область с нулевой интенсивностью) градиентная сила меняет знак на противоположный. Далее по мере увеличения интенсивности, градиентная сила с противоположным знаком достигает максимального значения и постепенно уменьшается. На расстоянии нескольких миллиметров за точкой перетяжки лазерного луча принимает значение близкое к нулю.

Так же необходимо отметить, что абсолютные значения градиентной силы светового давления в случае металлической наночастицы превышает абсолютные значения аналогичной силы для диэлектрической наночастицы примерно в  $10^4$  раз и да же более. Такое увеличение связано с большим значением поляризуемости металлической наночастицы по сравнению с диэлектрической.

Результаты работы могут быть использованы при исследовании действия силы светового давления на наночастицы в биологических тканях, в случае если частицы находятся в поле сфокусированного лазерного луча.

*Список литературы.*

1. Ashkin, A. Acceleration and trapping of particles by radiation pressure / A. Ashkin // Phys. Rev. Lett. – 1970. – V. 24. – P. 156–159.
2. Chaumet, P. C. Time-averaged total force on a dipolar sphere in an electromagnetic field / P. C. Chaumet, M. Nieto-Vesperinas // Opt. Lett. – 2000. – Vol. 25, No. 15. – P. 1065–1067.
3. Эшкин, А. Давление лазерного излучения / А. Эшкин // УФН. – 1973. – Т. 110, № 1. – С. 101–116.
4. Кац, А. В. Радиационная сила, действующая на частицу в электромагнитном поле при произвольном соотношении между размером частицы и длиной волны / А. В. Кац // Изв. вузов: Радифизика. – 1975. – Т. 28, № 4. – С. 566–575.
5. Гузатов, Д. В. Теоретическое исследование силы светового давления, действующей на сферические наночастицы в поле лазерного излучения / Д. В. Гузатов, Л. С. Гайда // Вестн. БГУ: Серия 1. – 2010. – № 3. – С. 29–33.
6. Ахманов, С. А. Физическая оптика / С. А. Ахманов, С. Ю. Никитин. – М.: Наука, 2004. – 654 с.
7. Таблицы физических величин / под ред. И. К. Кикоина. – М.: Атомиздат, 1976. – 1006 с.

In work the gradient force of light pressure operating on the metal and dielectric nanoparticles which are in the water environment in the focused laser beam is considered. Numerical calculations of gradient force as functions of dependence on shift of nanoparticles along a laser beam are shown.

*Матук Евгениюш Веславович*, аспирант физико-технического факультета ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь, eugeniusz91@mail.ru.

*Моисеева Аlesia Олеговна*, магистрант физико-технического факультета ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь, alesia.moiseeva@gmail.com

Научный руководитель – *Гайда Леонид Станиславович*, доктор физико-математических наук, профессор, кафедра лазерной физики и спектроскопии, ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь, gls@grsu.by.

УДК 620.022 (075.8)

А. Ч. МАТЮКЕВИЧ

### АНАЛИЗ ЭНТРОПИИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСПЛАВОВ

Используется метод молекулярной статистики, для расчета степени кластеризации металлических расплавов. Основное внимание обращено на минимизацию энтропического вклада в энергию расплава.

В кластерных жидкостях, например в металлических расплавах, обозначим  $N$  – число атомов,  $n$  – число кластеров,  $m$  – среднее число атомов в кластере. Монокристаллы металлов из их расплавов вырастить очень трудно, потому что эти объекты являются кластерными. Под кластерными объектами мы понимаем жидкие среды в которых есть области с атомным молекулярным упорядочением более высоким чем среднее по объему. Для этой системы применимо условие:

$$F = K + P - TS, \quad (1)$$

где  $F$  – свободная энергия,  $K$ ,  $P$  – кинетическая и потенциальная энергия атомов соответственно,  $T$  – температура,  $S$  – энтропия.

Энтропийная составляющая энергии имеет вид:

$$TS = kT \ln \Omega, \quad (2)$$

где  $k$  – постоянная Больцмана,  $\Omega$  – число состояний.

$\Omega$  – определяется произведением:  $\omega_1, \omega_2, \omega_3, \omega_4$ , где  $\omega_1$  – число вариантов вхождения атомов в кластеры,  $\omega_2$  – число вариантов вхождения атомов в кластерные состояния,  $\omega_3$  – число вариантов образования кластеров,  $\omega_4$  – число вариантов распределения атомов в кластере.

Таким образом,  $\Omega$  равно:

$$\Omega = \omega_1 \cdot \omega_2 \cdot \omega_3 \cdot \omega_4 = \frac{N!(mn)!}{(mn)!(N-mn)!m!} \cdot \frac{n!m!}{(\omega n - n)!} = \frac{N!n!}{(N-mn)!(mn-n)!} \quad (3)$$

Учитывая формулу Стирлинга, получим:

$$S = k\{N(\ln N - 1) + n(\ln n - 1) - [(N - mn)(\ln(N - mn) - 1)] - [(mn - m)(\ln(mn - m) - 1)]\} \quad (4)$$

Формула (2) с учетом кинетической, потенциальной энергии и формулы (4) имеет вид:

$$F = 3NkT - \frac{mn}{2}U^0 - kT\{N(\ln N - 1) + n(\ln n - 1) - [(N - mn)(\ln(N - mn) - 1)] - [(mn - m)(\ln(mn - m) - 1)]\} \quad (5)$$

Введем обозначения для слагаемых, независимых от  $m$ ,  $n$ .  $A = 3NkT$ ,  $B = \frac{1}{2}U^0$ ,  $C = N(\ln N - 1)$ . В этом случае формула (5) примет вид:

$$F = A - mnB - kT\{C + n(\ln n - 1) - [(N - mn)(\ln(N - mn) - 1)] - [(mn - m)(\ln(mn - m) - 1)]\} \quad (6)$$

Из условия равновесия следует:

$$\frac{\partial F}{\partial n} = \frac{\partial F}{\partial m} = 0 \quad (7)$$

Рассмотрим  $\partial F / \partial n$ . Из (6) и (7) следует:

$$\frac{\partial F}{\partial n} = -Bm - kT\{\ln n + m \ln(N - mn) - ((m - 1)(\ln(mn - m)))\} = 0 \quad (8)$$

Путем преобразований и с учетом  $q = \frac{mn}{N}$  получим:

$$-\frac{B}{kT} = \ln \frac{1 - q}{q} \quad (9)$$

Рассмотрим  $\partial F / \partial m$ . Из (1) и (7) следует:

$$\frac{\partial F}{\partial m} = -\frac{Bn}{kT} - n \ln(N - mn) + n \ln(mn - n) = 0 \quad (10)$$

В результате преобразования получим:

$$-\frac{Bn}{kT} = \ln \frac{N - mn}{mn} = \ln \frac{1 - q}{q} \quad (11)$$

Полученная формула полностью совпадает с выражением (9), что говорит о непротиворечивости рассматриваемой модели.

Связь между степенью кластеризации  $q$ , энергией межатомного взаимодействия и температурой расплава имеет вид:

$$\frac{1 - q}{q} = \exp\left(-\frac{U^0}{2kT}\right) \quad (12)$$

или

$$q = \frac{1}{1 + \exp\left(-\frac{U^0}{2kT}\right)} \quad (13)$$

Из этой формулы следует, что наибольшая степень кластеризации наблюдается при  $T$  близких к  $T_C$ , а наименьшее при  $T \approx T_V$ .

#### Список литературы

1. Исихара, А. Статистическая физика / А. Исихара; пер. с. англ. под ред. Д. Н. Зубарева, А. Г. Башкирова. – М.: Мир, 1973. – 472 с.
2. Гей, С. Л. Особенности процесса кристаллизации расплавов металлов / С. Л. Гей, В. Г. Сорокин, С. И. Саросек, В. А. Лиопо, В. А. Струк // Вестн. Гродн. гос. ун-та им. Я. Купалы. Сер. 6. Техніка. – 2012. – № 2 (133). – С. 36–43
3. Войтович, А. П. Диффузия радиационных дефектов в кристаллах и нанокристаллах фторида лития / А. П. Войнович // ФТТ – 2011: Актуальные проблемы физики твердого тела: материалы конф., Минск, 18–21 окт. 2011 г. – Минск, 2011. – 15 с.
4. Сидоров, Л. Н. Газовые кластеры и фуллерены / Л. Н. Сидоров // Соросовский образовательный журнал. – 1988. – № 3 – С. 65–71
5. Шульце, Г. Металлофизика / Г. Шульце. – М.: Мир, 1971. – 503 с.

The method of molecular statistics to calculate the degree of clustering of metal melts . The focus is on minimizing the entropic contribution to the energy of the melt

Матюкевич Анжелика Чеславовна, студентка физико-технического факультета, ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь, 15051992007@mail.ru.

Научный руководитель – *Лиупо Валерий Александрович*, доктор физико-математических наук, профессор, профессор кафедры теор. физики ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь.

УДК 537.226 (078.8)

А. А. МУЛЯРЧИК

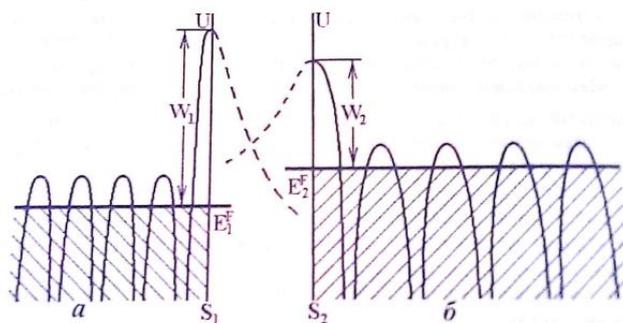
### ВОЗНИКНОВЕНИЯ АКТИВНЫХ ЗАРЯДОВЫХ ЦЕНТРОВ НА НАНОЧАСТИЦАХ

Рассмотрены причины появления зарядовой мозаики на поверхности кристаллов. Её причинами являются барьерный эффект в области разрушения, различие уровней Ферми контактирующих частиц. Наночастицы имеют электрический заряд в следствие статистического распределения электронов при диспергировании исходных кристаллов.

Распределение зарядов на поверхности кристалла зависит от множества факторов: морфологии поверхности, блочности кристалла, наличия в нем дефектов различных типов, а также от того, какой кристаллографической плоскости соответствует поверхность кристалла.

Электроны могут выйти из кристалла и перейти из внутренних областей в приповерхностные слои только за счет затрат энергии

Две разделенных бесконечно большим промежутком естественные, то есть без вторичных поверхностных слоев, кристаллофизически различные поверхности приведены на рисунке 1. Для внутренних областей принята модель МТ-потенциала (Muffin-tin). На рис. 3 показаны изменения потенциала только в первом поверхностном внутреннем атомном слое, но это не нарушает общности анализа. Различие поверхностей  $S_1$  и  $S_2$  проявляется в разных высотах уровней Ферми  $E_j^F$  ( $j=1;2$ ), а также в том, что работы выхода электронов с этих поверхностей тоже различны, как и расстояние между атомными слоями.



$S_1$  и  $S_2$  – положения поверхностей а и б. Пунктир – изменение потенциала во внешнем приповерхностном слое.

Расстояние между поверхностями бесконечно велико

**Рисунок 1 – Приграничные потенциалы двух кристаллофизически различных поверхностей**

При контакте этих двух поверхностей между ними возникает разность потенциалов, которая приведёт к перемещению электронов из области с более высоким уровнем Ферми ( $E_2^F$  на рисунке 1) в область с более низким  $E_1^F$ . В диэлектриках заряды отсутствуют. Однако и на их ювенильных поверхностях электростатическая мозаика наблюдается экспериментально.

Появление электрически заряженных областей на ювенильных поверхностях диэлектриков (электростатическая мозаика) может быть объяснено разницей дефектности структур кристалла по обе стороны от плоскости раскола. При расщеплении кристаллов слоистых силикатов происходит перераспределение катионов по вновь образованным поверхностям. В этом случае область раскола в начальный момент рассматривается как потенциальный барьер, по обе стороны от которого находятся прилегающие к нему различные по высоте энергетические уровни, если с обеих сторон барьера потенциалы одинаковы, то вероятность прохождения частицы через барьер одинаково для обоих направлений. В этом случае атомы распределяются статистически не создавая ячеек электростатической мозаики. В том случае, если концентрация дефектов не одинакова в блоках, близких к расколу, то потенциалы будут различными. Пространство между вновь образованными ювенильными поверхностями является потенциальным барьером, высота которого увеличивается со временем, но в начальный момент раскола энергетическую диаграмму можно представить схемой, приведённой на рисунке 2

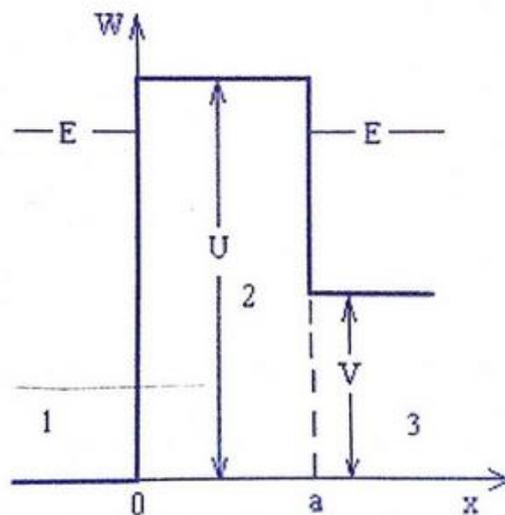


Рисунок 2 – Потенциальный барьер на плоскости раскола в начальный момент времени

Следовательно, можно считать, что энергетические состояния 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.

При диспергировании крупных полуфабрикатов или при выращивании наночастиц путем конденсации из газовой среды невозможно добиться, чтобы наночастицы были электрически нейтральными. На металлических наночастицах в силу статистических процессов дробления на этих частицах могут находиться избыточные электроны или возникать их недостаток. В первом случае заряд частицы отрицательный, во-втором – положительный. Частицы становятся электростатически сильными, так как действуют не только друг на друга, но и на вещество основы, если частицы являются наномодификаторами. Для частиц с другими типами межатомных связей на наночастицах будет избыток или недостаток ионов, у которых при диспергировании не могут разделяться по двум ювенильным поверхностям, а переходят на одну из них. даже в случае ковалентных связей на поверхности наночастиц создаются нескомпенсированные связи. Их взаимодействие с молекулами, прилегающими к поверхности наночастицы, также носят электростатический характер. Для иллюстрации количественных характеристик электростатических сил заряженных наночастиц рассмотрим упрощенную модель. Предположим, что в полимерном композите объемная концентрация наномодификатора равна  $C$  частицы модификатора имеют форму сфер с радиусом  $r$ . Допустим, что частицы распределены равномерно в объеме композита. Появление зарядов в металлах обусловлено различием уровней Ферми в контактирующих гранях кристаллитов. В диалектике электрические заряды наночастицы присутствуют вследствие барьерного эффекта, обуславливающего неравномерность переходов носителей заряда на ювенильные поверхности.

Появление электрически заряженных частиц объясняется еще и статистическим распределением зарядов при получении наночастицы как «сверху» (диспергированием), так и «снизу» (выращиванием).

#### Список литературы

1. Ашкрофт, Н. Физика твердого тела. В 2 т. / Н. Ашкрофт, Н. Мермин. – М.: Мир, 1979. – Т. 1. – 399 с.
2. Крекнел, А. Поверхность Ферми (понятие поверхности Ферми. Ее определение и использование в физике металлов) / А. Крекнел, К. Уонг. – М.: Атомиздат, 1978. – 352 с.
3. Лиопо, В. А. Зарядовая мозаика на поверхности металлических поликристаллов / В. А. Лиопо, В. А. Струк, А. Н. Сенько // Вести НАНБ. Сер. физ.-тех. наук. – 2009. – Л'9 4. – С. 10–15.

Considers the reasons the appearance of the charge mosaic on the surface of the crystals. It's causes include a barrier effect in the field of destruction, the difference of the Fermi levels of the contacting particles. Nanoparticles have an electric charge in the investigation of the statistical distribution of electrons by dispersing the original crystals.

Мулярчик Андрей Анатольевич, студент 5 курса ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь, life1993.93@mail.ru.

Научный руководитель – Лиопо Валерий Александрович, доктор физико-математических наук, профессор, профессор кафедры теоретической физики, ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь, liopo@grsu.by.

УДК 535.015

И. И. ОЛЕНСКАЯ, О. С. КАБАНОВА, Е. А. МЕЛЬНИКОВА

### СОЗДАНИЕ ПЕРЕКЛЮЧАТЕЛЯ ОРТОГОНАЛЬНЫХ МОД НА ОСНОВЕ НЕМАТИЧЕСКОГО ЖИДКОГО КРИСТАЛЛА

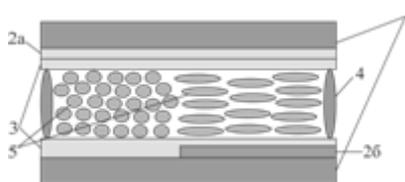
Проанализированы особенности распространения линейно поляризованных световых пучков через рефрактивную границу в нематическом жидком кристалле (ЖК) с ортогональной ориентацией директора ЖК молекул. Экспериментально продемонстрирован эффект полного внутреннего отражения, возможность пространственного разделения, а также переключения ортогонально поляризованных световых пучков на рефрактивной границе раздела двух областей НЖК.

Широкий интерес к исследованию нематических жидких кристаллов (НЖК) обусловлен перспективой их использования в качестве функциональных сред в устройствах управления характеристиками электромагнитного излучения и отображения информации в связи с проявлением в НЖК аномально высокой оптической анизотропии и возможностью управления ею посредством низких рабочих напряжений порядка 10 В. Кроме того, перспектива разработок анизотропных НЖК устройств, контролирующих поляризационное и пространственное состояние электромагнитного излучения определяется дешевизной их изготовления, компактностью и простой использования.

В настоящей работе исследуются процессы распространения, отражения и переключения световых пучков в тонких жидкокристаллических слоях, в которых сформирована рефрактивная граница раздела двух областей НЖК. Основное внимание уделяется анализу пространственного распределения светового поля в зависимости от поляризации лазерного излучения и величины управляющего напряжения.

В работе были разработаны и изготовлены жидкокристаллические (ЖК) ячейки с управляемой границей раздела двух областей НЖК с ортогональным направлением ориентации директора в смежных областях [1]. Реализация границы производилась при помощи частичного травления хромированного электрода с поверхности подложки. Ортогональная ориентация директора в смежных областях обеспечивалась в двух геометриях: в плоскости ЖК-слоя (планар-планарная ориентация) и в объеме ЖК-слоя (гомеотропная-планарная ориентация директора).

Схема ЖК элемента представлена на рисунке 1. Корпус ячейки составляют две стеклянные подложки 1. На нижнюю подложку методом лазерной литографии наносился электропроводящий слой хрома 2б. Далее, при помощи центрифугирования, подложка покрывалась слоем фоторезиста и засвечивалась под маской, закрывающей половину подложки, УФ излучением. Затем последовательно проводилось стравливание незасвеченного фоторезиста и электрода в растворе соляной кислоты. Для последующей визуализации пространственного распределения светового поля внутри ЖК ячейки на верхнюю пластину наносился прозрачный электропроводящий слой из окисла индия (ITO) 2а. Начальная планарная ориентация директора ЖК молекул в двух взаимно ортогональных направлениях задавалась с помощью метода фотоориентации слоя азо красителя 3 [2] поляризованным УФ излучением в два этапа: вначале происходило однородное экспонирование в плоскости ячейки, затем образец переворачивался на  $180^\circ$  с вращением на  $90^\circ$  и, далее, – повторное экспонирование через маску (роль которой выполнял сохранившийся электрод), закрывающую половину ячейки с электродом. Подготовленные подложки впоследствии склеивались с использованием спейсеров 4, при этом толщина ЖК слоя в ячейке составляла 20 мкм. В работе использовался положительный НЖК 1289 5 (разработка НИО ПИК).



1 – стеклянные подложки, 2а – прозрачный электрод (ITO), 2б – непрозрачный электрод (хром), 3 – азо краситель, 4 – спейсеры, 5 – ЖК молекулы

**Рисунок 1 – Принципиальная схема ЖК ячейки**

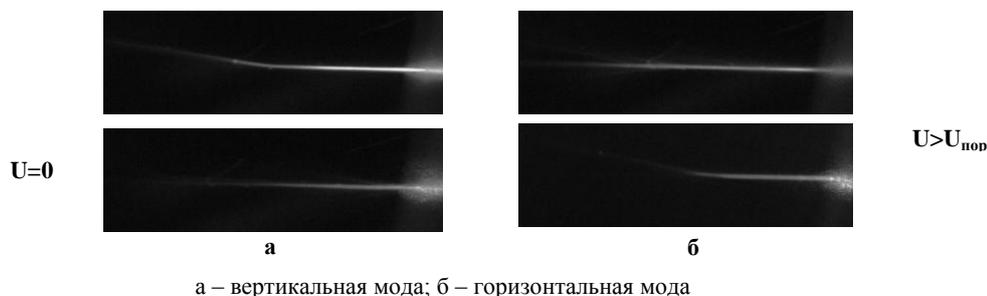
Принцип формирования границы раздела следующий: при выключенном напряжении градиент показателей преломления для линейно поляризованного лазерного излучения создается за счет изменения направления ориентации директора в планарном ЖК-слое (рисунок 1). В области ЖК слоя, где направление директора ЖК молекул совпадает с направлением поляризации возбуждающего излучения (горизонтальная составляющая лазерного излучения), формируется необыкновенная волна, показатель преломления для которой  $n_e=1,67$ . В области ЖК слоя, где направление директора ЖК молекул перпендикулярно вектору поляризации входящего луча, возбуждается обыкновенная волна  $n_o=1,49$ . Таким образом, в отсутствии внешнего электрического поля, для горизонтальной компоненты поляризации лазерного луча может выполняться условие

полного внутреннего отражения (ПВО) от границы, поскольку луч падает из области с большим показателем преломления (возбуждена необыкновенная волна) в область его меньшего значения (возбуждена обыкновенная волна).

При включении внешнего электрического поля, в результате перехода Фредерикса, происходит переориентация директора молекул жидкого кристалла в половине ячейки с электродом (гомеотропная ориентация), для вертикальной поляризационной моды электрический вектор световой волны совпадает по направлению с оптической осью ЖК и возбуждается необыкновенная волна ( $n_e=1,67$ ). В области, где электрод отсутствует, и директор ЖК сохраняет первоначальную планарную ориентацию, показатель преломления определяется показателем преломления для обыкновенной волны ( $n_o=1,49$ ). В данном случае (при включенном внешнем поле) условие ПВО от границы выполняется для вертикальной компоненты поляризации лазерного луча.

В зависимости от геометрии эксперимента для горизонтальной (в отсутствие поля) либо вертикальной (при включенном поле) компоненты поляризации лазерного луча, может выполняться условие полного внутреннего отражения от границы. Вторая поляризационная мода (вертикальная – в отсутствие поля, горизонтальная – при наличии поля) проходит границу, не изменяя направления, поскольку является обыкновенной волной в обеих областях ЖК ячейки.

Картина распространения лазерного излучения в таком ЖК элементе представлена на рисунке 2. Из фотографий видно, что при напряжении, превышающем пороговое, происходит отражение вертикальной моды (рисунок 2а,  $U > U_{\text{пор}}$ ), горизонтальная мода (рисунок 2б,  $U > U_{\text{пор}}$ ) проходит через границу, не изменяя направления. При выключении поля вертикальная мода более не претерпевает отражения и проходит границу, не меняя направления (рисунок 2а,  $U=0$ ), а для горизонтальной моды (рисунок 2б,  $U=0$ ) в данном случае выполняется условие ПВО. Таким образом, подавая на элемент напряжение, происходит отражение одной моды, выключая напряжение – другой моды.



**Рисунок 2 – Полное внутреннее отражение линейно поляризованного лазерного излучения**

В работе экспериментально исследован эффект полного внутреннего отражения линейно поляризованного лазерного излучения на рефрактивной границе в НЖК. В условиях отсутствия внешнего поля формирование рефрактивной границы в НЖК происходит за счет исходной ортогональной ориентации директора ЖК молекул в смежных областях. Для данной геометрии эксперимента происходит полное внутреннее отражение горизонтальной моды излучения, в то время как вертикальная мода распространяется прямолинейно. При подаче внешнего управляющего напряжения происходит переориентация ЖК молекул в половине ЖК ячейки с электродом и условие для полного внутреннего отражения будет выполняться уже для вертикальной моды. Проведенные экспериментальные исследования продемонстрировали возможность создания ЖК-переключателя ортогональных мод лазерного излучения. Также, используя указанную зависимость, можно реализовать разделение световых пучков с ортогональными поляризациями и создать малогабаритный ЖК поляризатор.

#### Список литературы

1. Кабанова, О. С. Электрически управляемые волноводные жидкокристаллические элементы / О. С. Кабанова, Е. А. Мельникова, И. И. Оленская, А. Л. Толстик // Письма в ЖТФ. – 2014. – Т. 40, № 14. – С. 30–35.
2. Mikulich, V. Waterproof material for liquid crystals photoalignment based on azo dyes / V. Mikulich, A. Murauski, A. Muravsky, V. Agabekov, V. Bezruchenko. – J. Soc. Inf. Displ. 2015. DOI: 10.1002/jsid.238.

Features of propagation of linearly polarized light beams through the refractive boundary in nematic liquid crystal with an orthogonal orientation of the director of LC molecules were studied. The effect of total internal reflection, the possibility of spatial separation, as well as switching orthogonally polarized light beams on the refractive boundary between two areas of the NLC were experimentally demonstrated.

*Оленская Ирина Ивановна*, аспирант физического факультета БГУ, Минск, Беларусь, Irina.olenskaya@gmail.com.  
*Кабанова Ольга Сергеевна*, аспирант физического факультета БГУ, Минск, Беларусь. KabanovaOS@bsu.by.

Научный руководитель – Мельникова Елена Александровна, кандидат физико-математических наук, доцент, БГУ, Минск, Беларусь, Melnikova@bsu.by.

УДК 537.311.322

Д. М. ПИЛЕЦКАЯ

### ВЛИЯНИЕ ИЗОВАЛЕНТНОЙ ПРИМЕСИ КРЕМНИЯ НА ОБРАЗОВАНИЕ РАДИАЦИОННЫХ ДЕФЕКТОВ В ГЕРМАНИИ

Методом нестационарной емкостной спектроскопии глубоких уровней исследовался энергетический спектр и сечения захвата электронов радиационными дефектами в твердых растворах  $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$  и кристаллах чистого Ge, облученных высокоэнергетическими электронами и ионами водорода. Установлено, что примесь кремния и внедренные при имплантации атомы водорода не влияют на процессы радиационного дефектообразования в германии.

В связи с актуальностью проблемы повышения быстродействия приборов микроэлектроники была высказана идея о замене кремния другим полупроводниковым материалом, обладающим более высокой подвижностью. Оказалось, что наиболее подходящим материалом является германий. Кроме того, германий образует непрерывный ряд твердых растворов с кремнием и при создании КМОП транзисторов на основе Ge в значительной степени может быть использована кремниевая технология [1]. Однако по сравнению с кремнием электрофизические свойства германия значительно менее изучены. В связи с этим в настоящей работе исследуются особенности радиационного дефектообразования в германии с изовалентной примесью кремния.

Исследования были проведены на образцах твердых растворов  $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$  ( $0 \leq x \leq 0,031$ ), выращенных модифицированным методом Чохральского с низким ( $< 10^{15} \text{ см}^{-3}$ ) содержанием кислорода. Для сравнения использовались также кристаллы чистого германия. Кристаллы  $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$  были легированы фосфором, а кристаллы Ge сурьмой. Удельное сопротивление обоих типов кристаллов  $\rho \approx 1 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ . Для измерений были изготовлены диоды Шоттки путем напыления золота через маску на полированную поверхность кристаллов. Толщина слоя золота составляла 200 нм. Образцы  $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$  были имплантированы ионами водорода, а Ge облучены быстрыми электронами с энергией 6 МэВ дозой  $1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ . Параметры радиационных дефектов определялись из измерений нестационарной емкостной спектроскопии глубоких уровней (DLTS).

На рисунке 1 представлены спектры DLTS для  $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$  ( $x=0.012$ ) (a) и Ge (b) при одинаковых значениях окон регистрации  $t_r = 2 \cdot 10^{-4} \text{ с}$ .

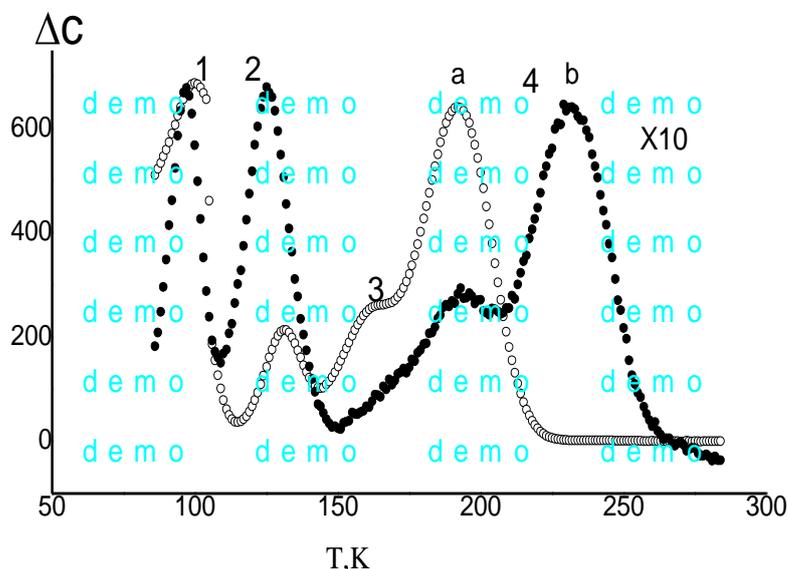


Рисунок 1 – Спектры DLTS для  $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$  ( $x=0.012$ ) (a) и Ge (b) при одинаковых значениях окон регистрации  $t_r = 2 \cdot 10^{-4} \text{ с}$

Из анализа полученных данных следует, что максимумы пиков DLTS в основном практически совпадают, а самых высокотемпературных существенно отличаются. Измерения спектров при различных значениях окон регистрации позволили из смещения максимумов пиков на основе зависимостей Аррениуса определить

энергию  $E$  и сечение  $\sigma$  ионизации радиационных дефектов для обоих типов образцов. Данные приведены в таблице.

Таблица 1 – Параметры радиационных дефектов в  $Ge_{1-x}Si_x$  ( $x=0.012$ ), облучённом ионами, электронами, и Ge, имплантированным ионами водорода

Пик 1	Пик 2	Пик 3	Пик 4	Тип образца	Вид облучения
$E_I=0.15$ эВ $\sigma=1.5 \cdot 10^{-14}$ см <sup>2</sup>	$E_{II}=0.22$ эВ $\sigma=1.1 \cdot 10^{-14}$ см <sup>2</sup>	$E_{III}=0.32$ эВ $\sigma=6,6 \cdot 10^{-14}$ см <sup>2</sup>	$E_{IV}=0.4$ эВ $\sigma=6.6 \cdot 10^{-14}$ см <sup>2</sup>	Ge	электроны
$E_I=0.15$ эВ $\sigma=1.5 \cdot 10^{-14}$ см <sup>2</sup>	$E_{II}=0.22$ эВ $\sigma=3.8 \cdot 10^{-16}$ см <sup>2</sup>	$E_{III}=0.21$ эВ $\sigma=4,2 \cdot 10^{-14}$ см <sup>2</sup>	$E_{IV}=0.3$ эВ $\sigma=1.6 \cdot 10^{-16}$ см <sup>2</sup>	$Ge_{1-x}$ $Si_x$	ионы водорода

Таким образом, существенное различие параметров дефекта  $E_I$  может быть связано с примесью Si или водорода, внедренного в  $Ge_{1-x}Si_x$  при имплантации. Однако анализ литературных данных [1] позволил установить, что дефект  $E_I$  является комплексом донор-вакансия, так называемым E-центром, энергия ионизации которого зависит от природы атома донора. Действительно, согласно [1], энергия ионизации комплекса V-P составляет  $E_I=0.293$  эВ, а V-Sb –  $E_I=0.38$  эВ.

Следовательно, на основании проведенных исследований можно заключить: примесь кремния и внедренные при имплантации атомы водорода не влияют на процессы радиационного дефектообразования в германии.

#### Список литературы

1. Vacancy-group-V-impurity atom pairs in Ge crystals with doped P, As, Sb and Bi. / V. P. Markevich, I. D. Howkins, A. R. Pieker, K. V. Emtsev, V. V. Litvinov, L. I. Murin, L. Dobaczewski. // Phys. Rev. B, 70, 2004. – 235213(1–7).

Electric range and capture cross section of radiation defects in solid solutions  $Ge_{1-x}Si_x$  and in crystals of pure Ge, irradiated by high-energy electrons and hydrogen ions, were studied by applying the method of deep-level transient spectroscopy. It was concluded that admixture of silicon and hydrogen atoms that have been introduced during implantation do not influence radiation defects formation processes in germanium.

*Пилецкая Дарья Михайловна*, студентка физического факультета БГУ, Минск, Беларусь, dariapilezkaya25@gmail.com

Научный руководитель – *Покотило Юрий Мефодьевич*, кандидат физико-математических наук, доцент, доцент кафедры атомной физики и физической информатики, БГУ, Физический факультет, Минск, Беларусь, pokotilo@bsu.by.

УДК535.37

П. М. ПРАНОВИЧ

### СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ИНФРАКРАСНОГО ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

В работе приведены результаты изучения спектральных свойств нового индотрикарбозианинового красителя в водно-спиртовых растворах и кинетика изменения его спектральных характеристик в растворах со временем.

Цианиновые (полиметиновые) красители являются уникальными преобразователями световой энергии в видимой и ближней ИК-области спектра. Они способны усиливать и ослаблять излучение, изменять его длину волны, сенсibilизировать и десенсibilизировать различные фотопроцессы, что способствует их широкому применению в различных областях науки и техники [1]. Среди этих областей выделяют перспективное применение полиметиновых красителей (ПК) в качестве фотосенсибилизаторов (ФС) для фотодинамической терапии рака и оптической диагностики локализации опухолей [2, 3].

В данной работе исследован краситель, который удовлетворяет современным требованиям к ФС [4], однако обладает существенным недостатком – низкой растворимостью в водных средах. Тем не менее представляет интерес изучить спектральные свойства данного красителя в водном окружении. В связи с этим исследования проводились в водно-спиртовых растворах, что позволило обеспечить достаточную растворимость красителя.

В этаноле спектр поглощения исследованного полиметинового красителя имеет типичную форму для соединений данного класса. Спектр поглощения состоит из интенсивной длинноволновой полосы поглощения с колебательным плечом на ее коротковолновом краю и ряда малоинтенсивных полос в коротковолновой области спектра [5]. В этаноле молекулы ПК полностью диссоциированы [6]. В водных растворах ПК происходит образование димеров и агрегатов с более сложной организацией. Спектры поглощения агрегатов ПК значительно отличаются от спектров мономеров [7].

Установлено, что водно-спиртовые растворы красителя нестабильны, т. е. изменяется форма со временем после приготовления. В спектрах устанавливается квазиравновесное состояние по прошествии примерно 60–100 минут (рисунки 1, 2). В спектре поглощения исследованного красителя в воде в присутствии 5 % этанола, измеренном непосредственно после приготовления раствора, идентифицируется широкая полоса в диапазоне 550–800 нм с максимумом  $\lambda=645$  нм (рисунок 1). На длинноволновом краю этой полосы проявляется плечо при  $\lambda \sim (710-730)$  нм. Спектры флуоресценции, полученные при возбуждении в пределах широкой полосы поглощения, не изменяют своей формы, что свидетельствует о наличии одной флуоресцирующей компоненты. Кроме того, проведены измерения спектров поглощения в водно-спиртовых растворах в квазиравновесном состоянии (60 минут) при концентрациях этанола 5 %, 13 %, 20 %, 43 %. В присутствии 5 % этанола спектр поглощения претерпевает существенные изменения: снижается интегральная интенсивность широкой полосы в диапазоне 550–800 нм и в коротковолновой области появляется узкая спектральная полоса с полушириной 22 нм и максимумом на  $\lambda=514$  нм. При переходе к растворам с большими концентрациями этанола наблюдается существенное изменение формы длинноволновой полосы: снижение интенсивности экстремума при  $\lambda=645$  нм и его исчезновение при 20 % концентрации этанола. При этом происходит проявление нового пика при  $\lambda=710$  нм. Кроме того наблюдается снижение интенсивности коротковолновой полосы при  $\lambda=514$  нм вплоть до ее исчезновения при 43 % концентрации этанола.

Кинетика изменения спектра поглощения исследованного красителя в воде в присутствии 5 % этанола показывает снижение интегральной интенсивности длинноволновой полосы и возрастание интенсивности коротковолновой полосы со временем (рисунок 2). Кроме того в растворе наблюдалось выпадение осадка. При возбуждении в пределах полосы на  $\lambda=514$  нм не проявляется флуоресценция. Можно предположить, что в водно-спиртовом растворе со временем происходит образование нового поглощающего центра, что проявляется в возникновении узкой полосы при  $\lambda=514$  нм. Поведение длинноволновой полосы поглощения красителя связано с образованием Н-агрегатов, что согласуется с данными работы [8], в соответствии с которой Н-агрегация ПК проявляется в виде гипсохромного сдвига и уширения данной полосы. Природа узкой полосы поглощения изучена недостаточно. В работе [9] для двух тиакробоцианинов в воде удалось зарегистрировать схожую узкую полосу поглощения, которую идентифицировали как Н\*-агрегаты. Авторы [9] интерпретируют эти агрегаты как ассоциацию линейных агрегатов в агрегатную структуру, по крайней мере, размерности 2. Данные структуры представляют собой предмет отдельного исследования. В работе [1] указано, что катионные ПК склоны к образованию в водных средах нелюминесцирующих агрегатов Н-типа. Установлено, что компоненте при  $\lambda=645$  нм соответствует нефлуоресцирующие димеры, а компоненте при  $\lambda \sim (710-730)$  нм – мономеры.

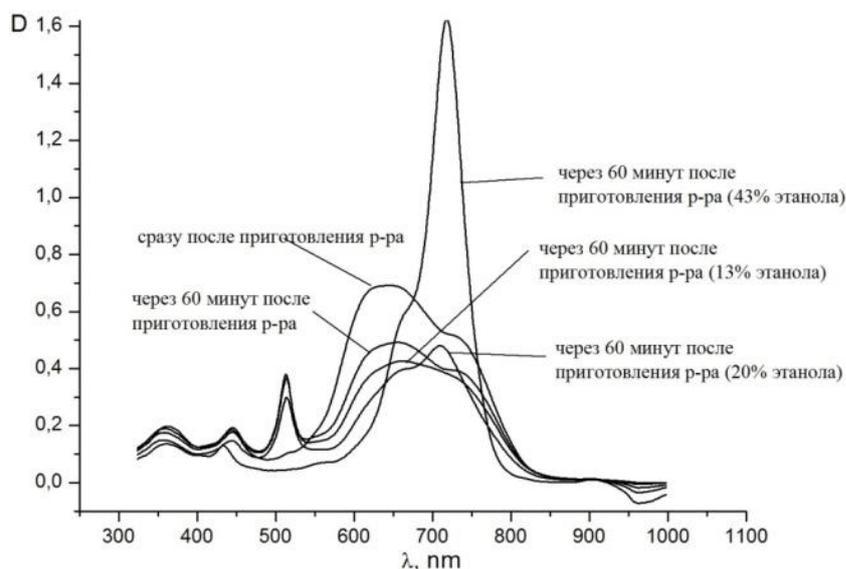
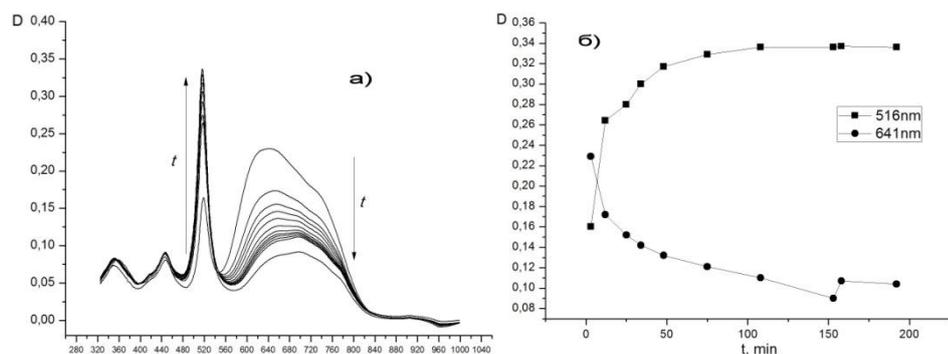


Рисунок 1 – Спектры поглощения исследованного красителя в водно-спиртовых растворах при различных концентрациях этанола



**Рисунок 2 – а) кинетика изменения формы спектров поглощения в 5 %-м водно-спиртовом растворе исследованного красителя (спектры поглощения измерялись через 3, 12, 25, 34, 48, 75, 108, 133, 158, 192, 252, 1560 минут после приготовления раствора), б) кинетика изменения оптической плотности на  $\lambda=516$  нм и  $\lambda=641$  нм исследованного красителя в 5 %-м водно-спиртовом растворе**

*Список литературы:*

1. Ищенко, А. А. Структура и спектрально-люминесцентные свойства полиметиновых красителей / А. А. Ищенко // Успехи химии. – 60.8 (1991): 1708–1743.
2. Istomin Y. P. et al. // *Experimental oncology*. 2006. Vol. 28, № 1. P. 80–82.
3. Rao J. et. al. // *Curr. Opin. in Biotechnol.* 2007. Vol. 18. P. 17–25.
4. Brian C. Wilson, Michael S. Patterson (2008) *The physics, biophysics and technology of photodynamic therapy*.
5. Гордон, П. Органическая химия красителей / П. Гордон, П. Грегори; под ред. Г. Н. Ворожцова. – М.: Мир, 1987.– 344 с.
6. Авдеева, В. И. Ионные равновесия цианиновых красителей в органических растворителях / В. И. Авдеева, М. А. Альперович // Успехи науч. фотографии.– 1984.– Т. 22.– С. 84–90.
7. Levitus M., Ranjit S. "Cyanine dyes in biophysical research: the photophysics of polymethine fluorescent dyes in biomolecular environments" *Quarterly reviews of biophysics* 44.01 (2011): 123-151.
8. Shapiro, Boris I. "Molecular assemblies of polymethine dyes" *Russian Chemical Reviews* 75.5 (2006): 433.
9. W. West, S. Lovel, W. Cooper. *Photogr. Sci. Eng.* 14 52 (1970).

Results of a study of the spectral properties of the new indotricarbocyanine dye in water-alcohol solutions and the kinetics of changing its spectral characteristics in water-alcohol solutions with time are presented in this work.

*Пранович Павел Михайлович*, студент 5 курса физического факультета БГУ, Минск, Беларусь, paulpranovic@gmail.com.

Научный руководитель – *Самцов Михаил Петрович*, доктор физико-математических наук, доцент, НИИФФП БГУ им. Севченко, БГУ, Минск, Беларусь, samtsov@bsu.by.

УДК 535.391

С. М. РЫБАК

## РАЗВИТИЕ ЗОНЫ ЛАЗЕРНОГО РАЗРУШЕНИЯ В ПРОЗРАЧНОМ ДИЭЛЕКТРИКЕ

С помощью скоростной интерференционной кино съемки исследована динамика развития зоны лазерного разрушения при воздействии лазерного излучения с плотностями потока до  $10^7$  Вт/см<sup>2</sup> и длительностью импульса  $\sim 1$  мс на образцы из полиметилметакрилата толщиной до 1 см. Экспериментально показано, что развитие зоны лазерного разрушения объясняется, в основном, тепловым механизмом.

Выявление особенностей разрушения прозрачных полимеров при различных режимах лазерного воздействия является актуальным. Исследование воздействия лазерных импульсов со сложной временной формой длительностью  $\sim 1$  мс, плотностями потока  $\sim 10^6$ – $10^7$  Вт/см<sup>2</sup> на образцы из ПММА представляет интерес еще и по той причине, что ЛИ именно с такими параметрами обуславливало не только разрушение мишени, но и изменение атомно-молекулярной структуры образца. Целью данной работы явилось исследование динамики формирования зоны разрушения при различных условиях лазерного воздействия на ПММА.

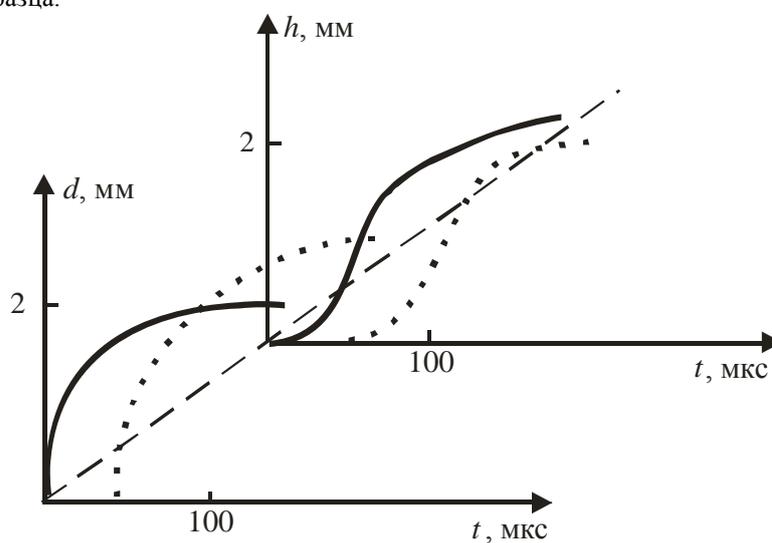
Схема экспериментальной установки, использовавшейся в работе была следующей [1]. Излучение рубинового лазера ГОР-100М, работавшего в режиме свободной генерации (длительность импульса  $\tau \sim 1,2$  мс,  $\lambda = 0,694$  мкм), пройдя через фокусирующую систему, направлялось на образец. Образец располагался в воздухе при давлении  $10^5$  Па. Диаметр  $D$  полученного таким образом пятна излучения с резкими краями варьировался в ходе экспериментов от 1 до 2 мм.

Часть (~ 4 %) лазерного излучения (далее – ЛИ) направлялась передней гранью стеклянного клина в измеритель энергии ИМО-2Н. Энергия лазерных импульсов  $E_0$  варьировалась в пределах от 5 до 60 Дж. Коаксиальный фотоэлемент ФЭК-14, сигнал с которого подавался на вход осциллографа С8-13, использовался для регистрации временной формы лазерного импульса.

Для изучения пространственной и временной эволюции лазерного факела в ходе воздействия ЛИ на образец использовался метод скоростной голографической кино съемки. Межэлектродный промежуток помещался в одно из плеч интерферометра Маха-Цендера. Интерферометр освещался излучением рубинового лазера ( $\lambda = 0,694$  мкм), работавшего в режиме свободной генерации. Длительность импульса излучения зондирующего лазера составляла ~ 400 мкс. Селекция поперечных мод зондирующего лазера осуществлялась диафрагмой, помещенной внутри резонатора, а продольных – эталоном Фабри-Перо, использовавшимся в качестве выходного зеркала. Зондирующее излучение направлялось в коллиматор, позволявший получать параллельный световой пучок диаметром до 3 см.

Интерферометр был состыкован со скоростной фоторегистрирующей камерой СФР-1М, плоскость фотопленки в которой была сопряжена с меридиональным сечением воздействующего на образец лазерного луча при помощи объектива. Скоростная камера работала в режиме лупы времени. Описанная схема позволяла регистрировать развернутые во времени голограммы сфокусированного изображения лазерного факела. Полученные отдельные кадры голограмм обеспечивали временное разрешение не хуже 1 мкс (время экспозиции одного кадра) и пространственное разрешение по полю объекта  $\approx 50$  мкм.

При воздействии ЛИ на мишень толщиной  $l = 1$  мм кратеры образовывались как на передней, так и на тыльной стороне образца, т. к. размеры фокальной области (области каустики) фокусирующей системы превышали толщину образца.



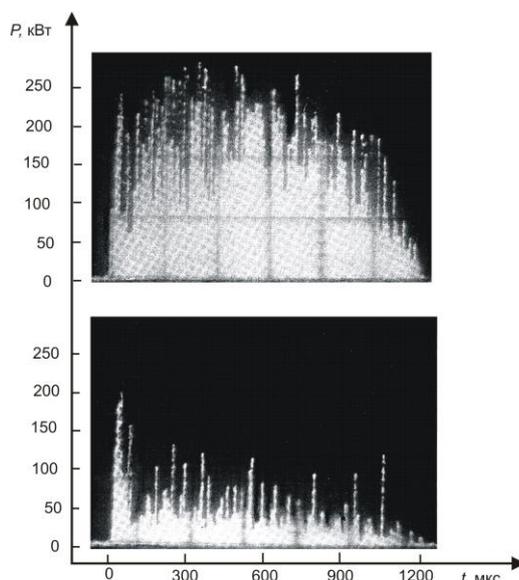
**Рисунок 1 – Зависимости диаметра  $d$  и глубины  $h$  кратера от времени при  $E_0 = 30$  Дж,  $D = 1$  мм и  $l = 7$  мм (сплошная линия – параметры кратера на тыльной стороне мишени, штриховая – на фронтальной)**

При фокусировке ЛИ на фронтальную сторону образца  $l = 3$  мм и более кратеры образовывались лишь на передней стороне мишени.

Иная картина наблюдалась при фокусировке ЛИ на тыльную сторону мишени. В моменты времени  $\leq 20$  мкс кратер образовывался лишь на тыльной стороне, затем он также возник и на фронтальной. Графики роста обоих кратеров приведены на рисунке 1.

Динамика роста кратеров на обеих сторонах мишени приблизительно одинакова. Первоначальный рост кратера на тыльной стороне объясняется поглощением сфокусированного ЛИ на поверхности ПММА.

Затем, приблизительно через 50 мкс значительную роль в поглощении ЛИ начинает играть уже прогретая фронтальная поверхность – граница раздела двух сред, к тому же обладающая большей неоднородностью по сравнению с внутренним объемом образца. Образование кратера на фронтальной стороне и приповерхностное пароплазменное образование препятствует прохождению излучения, хотя часть излучения и попадает на тыльную часть мишени, и даже проходит через нее (рисунок 2). Кратер на тыльной стороне несколько вытянут вдоль оси распространения ЛИ, поскольку после образования кратера большая часть энергии излучения начинает поглощаться его поверхностью, обращенной к излучению.



**Рисунок 2 – Осциллограммы лазерного импульса до и после прохождения образца из ПММА толщиной 7 мм**

Проведенные исследования показали, что эффективный рост кратера, возникающего при действии лазерного импульса длительностью  $\sim 1$  мс на поверхность прозрачного диэлектрика, продолжается не более 100 мкс. При этом сначала увеличивается площадь кратера, и после того, как она более чем в два раза превысит размеры пятна фокусировки излучения, начинается трёхмерный рост области разрушения. Динамика роста кратера определяется в течение первых 100 мкс в основном испарительным механизмом. После этого, из-за экранировки мишени плазменным факелом, рассеяния излучения на жидко-капельной фазе, а также невозможности реализации гидродинамического механизма в органических соединениях подобных ПММА, рост кратера существенно замедляется.

#### *Список литературы*

1. Васильев, С. В. Комплексная диагностика динамики лазерной плазмы / С. В. Васильев, А. Ю. Иванов, В. И. Недолугов // Proceedings of the IX Belarusian-Serbian symposium Physics and diagnostics of laboratory and astrophysical plasmas (PDP – 9), Minsk, Belarus, September 16 – 21, 2012. – Minsk, 2012. – P. 94–97.

The purpose of the given work is the research of surface processes with the help of high-speed interferometry filming, such as the dynamics of the laser destruction zone formation on polymethylmetacrylate.

*Рыбак Сергей Марьянович*, студент физико-технического факультета ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь, s.vasilijev@grsu.by.

Научный руководитель – *Васильев Сергей Валерьевич*, доцент, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры электротехники и энергетического оборудования физико-технического факультета ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь, s.vasilijev@grsu.by.

УДК 534.614.8: 591.111.4

Р. О. САЕНКО, В. К. ВОЗНЫЙ

### **ВЯЗКОУПРУГИЕ СВОЙСТВА СЫВОРОТКИ КРОВИ**

В работе представлены результаты исследования плотности, вязкости, амплитудного коэффициента поглощения и скорости распространения звука в сыворотке крови поросят. На основании полученных данных проведены расчеты энтальпии, энтропии и свободной энергии активации вязкого течения. Рассчитаны величины классического поглощения и адиабатической сжимаемости. Установлено наличие релаксационного процесса в диапазоне частот  $10^6$ – $10^8$  МГц.

Для изучения механизмов неравновесных процессов, протекающих в жидкостях и различного рода жидкостных системах, широко применяются спектроскопические методы. Среди всех существующих методов особое место принадлежит акустической спектроскопии, позволяющей регистрировать и изучать быстрые и сверхбыстрые процессы с характерными временами  $10^{-6}$ – $10^{-12}$  с [1]. Применение методов неравновесной термодинамики при анализе акустических спектров позволяет определять кинетические и термодинамические параметры динамических процессов, происходящих при тепловом движении, установить связь между строением, теплофизическими и кинетическими свойствами жидкостей и жидкостных систем.

Ранее [2] проводились исследования сыворотки крови людей с онкологическими заболеваниями желудка. Данное исследование посвящено изучению акустических и вязкоупругих свойств сыворотки крови животных, не имеющих каких-либо явных заболеваний и отклонений в развитии. Его целью является поиск общих физических закономерностей в поведении параметров акустической релаксации в сыворотке крови живых организмов.

В качестве объекта исследования была взята сыворотка крови поросят 8 месяцев жизни. Забор крови производился ветеринарным врачом. Отобранные образцы выдерживались на протяжении 6 часов при температуре  $5 \div 6^\circ\text{C}$ . Сыворотка отделялась от осевших форменных элементов крови, после чего дальнейшее устранение не осевших частиц проводили в центрифуге ОПН 8 при 2000 об/мин на протяжении 45 минут.

Нами проведены измерения плотности  $\rho$ , вязкости  $\eta_s$ , амплитудного коэффициента поглощения  $\alpha/f^2$  и скорости распространения звука  $c$  в сыворотке крови поросят в интервале температур  $283 \div 313 \text{ K}$ .

Измерения плотности проводили пикнометрическим методом с погрешностью 0,5 %, кинематическую вязкость измеряли с помощью капиллярного вискозиметра с погрешностью  $0,5 \div 2$  % согласно методик, описанных в [3]. Измерения акустических параметров проводили импульсно-фазовым методом переменного расстояния. Амплитудный коэффициент поглощения определяли в интервале частот  $10 \div 100 \text{ МГц}$  с погрешностью  $2 \div 10$  %, а скорость распространения звука с погрешностью 0,5 %. Методика исследований детально описана в [4]. Температуру поддерживали с точностью 0,1 К при помощи жидкостного ультратермостата УТ 15. Все необходимые взвешивания выполнялись на аналитических весах ВЛА 200М.

Результаты экспериментальных исследований плотности, вязкости и скорости распространения звука в сыворотке крови представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Плотность, вязкость, скорость распространения звука, величина классического поглощения и адиабатическая сжимаемость сыворотки крови поросят в зависимости от температуры

T, K	$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	$\eta$ , мПа·с	c, м/с	$\beta_s$ , $10^{-10} \text{ Па}^{-1}$	$\alpha_{\text{cl}} f^{-2}$ , $10^{-15} \text{ м}^{-2} \cdot \text{с}$
283	1028,4	2,19	1477	4,46	17,5
293	1026,5	1,71	1512	4,26	12,6
303	1022,9	1,34	1539	4,13	9,4
313	1019,2	1,09	1554	4,06	7,5

Плотность сыворотки крови уменьшается при повышении температуры. Уменьшение плотности происходит не линейно, а имеет квадратичную зависимость. Вязкость уменьшается при повышении температуры по экспоненциальному закону. Скорость звука в сыворотке, в исследованном интервале температур, возрастает, подобное поведение характерно для воды и большинства водных растворов.

Зная значения плотности, кинематической вязкости и скорости распространения ультразвука, нами были рассчитаны значения классического поглощения и адиабатической сжимаемости при помощи соотношений [5]:

$$\alpha_{\text{cl}} \cdot f^{-2} = 26.3 \eta_s / \rho c_0^3 \text{ и } \beta_s = 1 / \rho c_0^2 . \quad (1)$$

Полученные результаты представлены в таблице 1.

Известно, что для описания температурной зависимости коэффициента динамической вязкости, а также расчёта термодинамических характеристик вязкого течения используется теория Эйринга [7], согласно которой:

$$\eta_s = h N_a \exp \Delta G_\eta^\ddagger / RT \quad \chi = h N_a \exp -\Delta S_\eta^\ddagger / R \exp \Delta H_\eta^\ddagger / RT \quad (2)$$

где  $h$  – постоянная Планка,  $N_a$  – постоянная Авогадро,  $\chi$  – трансмиссионный коэффициент, значение которого неизвестно, поэтому принимается равным единице,  $V_m$  – молярный объём раствора,  $\Delta G_\eta^\ddagger$  – свободная энергия активации вязкого течения,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $\Delta S_\eta^\ddagger$  и  $\Delta H_\eta^\ddagger$  – энтропия и энтальпия активации вязкого течения соответственно.

Для определения величины свободной энергии активации вязкого течения предыдущее уравнение преобразуют к виду:

$$G_\eta^\ddagger = RT \ln \eta_s V_m / h N_a = RT \ln \chi \mu / h N_a . \quad (3)$$

Для определения величины энтальпии  $\Delta H_\eta^\ddagger$  пользуются экспериментальными данными о температурной зависимости кинематической вязкости. Если зависимость логарифма кинематической вязкости от обратной температуры носит линейный характер, то энтальпию можно рассчитать по тангенсу угла наклона прямой  $\ln(\nu)$  к оси  $(T^{-1})$  согласно формуле [1, 7]:

$$\Delta H_\eta^\ddagger = R \partial \ln(\nu) / \partial (T^{-1}) . \quad (4)$$

Величину энтропии рассчитывают по формуле  $\Delta S_\eta^\ddagger = \Delta H_\eta^\ddagger - \Delta G_\eta^\ddagger / T$ .

Для величин энтальпии, энтропии и свободной энергии активации вязкого течения мы получили следующие значения:  $\Delta H_{\eta}^{\ddagger} = 17,0 \text{ кДж/моль}$ ,  $\Delta S_{\eta}^{\ddagger} = 10,0 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$ ,  $G_{\eta}^{\ddagger} = 21,2 \text{ кДж/моль}$

Следует отметить, что величины энтропии и свободной энергии активации при таком подходе называют эмпирическими [7], поскольку они зависят от трансмиссионного коэффициента  $\chi$ , значение которого неизвестно. По этой причине пока что невозможно определить значения истинных величин энтропии и свободной энергии активации вязкого течения сыворотки крови.

Во всех исследованных образцах сыворотки крови наблюдалась зависимость величины поглощения звука от частоты – акустическая релаксация. Зависимость величин  $\alpha f^{-2}$  описывается уравнением с одним временем релаксации [4, 5]:

$$\alpha \cdot f^{-2} = (A_1 / (1 + f/f_{1p})^2) + B. \quad (5)$$

По экспериментальным данным проведены расчёты параметров  $A_1$  и  $B$  акустической релаксации, а также времени релаксации  $f_{1p}$ . Полученные нами значения соответственно равны  $84 \cdot 10^{-15} \text{ м}^{-1}\text{с}^2$ ;  $39,4 \cdot 10^{-15} \text{ м}^{-1}\text{с}^2$  и  $27,1 \text{ МГц}$ .

Выполненные нами расчёты показали, что значение высокочастотной области релаксации  $B$  больше, чем поглощение, обусловленное сдвиговой вязкостью, то есть  $B > \alpha_{\text{сдв}} f^{-2}$ . Это свидетельствует о том, что релаксационный процесс, который мы наблюдаем, не охватывает области изменения всей объёмной вязкости и в области более высоких частот, существует другой или другие процессы, обусловленные релаксацией как объёмной, так и сдвиговой вязкости.

#### Список литературы

1. Шахпаронов, М. И. Механизмы быстрых процессов в жидкостях / М. И. Шахпаронов. – М.: Высш. шк., 1980. – 352 с.
2. Москаленко, О. В. Синдром ендогенної інтоксикації та акустичні методи його реєстрації / О. В. Москаленко, В. М. Заливчий, В. К. Калаптурівський, О. В. Саєнко // Проблеми екології та медицини. – 1999. – Т. 3, № 5. – С. 75–78.
3. Чолпан, П. Ф. Экспериментальные методы определения плотности и вязкости жидкостей: метод. рекоменд. для студентов физических специальностей вузов / П. Ф. Чолпан, Л. Н. Гаркуша. – К.: Высш. шк., 1987. – 20 с.
4. Руденко, О. П. Експериментальні методи визначення поглинання звуку в рідинах: методичні рекомендації для студ. фізичн. спеціальностей / О. П. Руденко, В. С. Сперкач. – Полтава, 1992. – 68 с.
5. Михайлов, И. Г. Основы молекулярной акустики / И. Г. Михайлов, В. А. Соловьев, Ю. П. Сырников. – М.: Наука, 1964. – 516 с.
6. Глестон, С. Теория абсолютных скоростей реакций / С. Глестон, К. Лейдер, Г. Эйринг. – М.: ИЛ., 1948. – 581 с.
7. Шахпаронов, М. И. О механизмах теплового движения молекул в жидких спиртах / М. И. Шахпаронов, Е. П. Асташенко // Журнал физической химии. – 1979. – Т. LIII, № 5. – С. 1098–1102.

The paper presents the results of an experimental study of density, viscosity, the amplitude of the absorption coefficient and the ultrasound propagation velocity in the blood serum of piglets. Based on these data, the calculation of enthalpy, entropy and free energy of activation of viscous flow was held. We have calculated the magnitude of the classical absorption and adiabatic compressibility. It was also established the presence of the relaxation process in the frequency range of 10–100 MHz.

*Саєнко Роман Олегович*, аспірант Полтавського національного педагогічного університету ім. В. Г. Короленко, Полтава, Україна, roman-saenko89@mail.ru.

*Возный Василий Константинович*, студент 1 курса Полтавской государственной аграрной академии, Полтава, Украина.

Научный руководитель – *Руденко Александр Пантелеймонович*, доктор физико-математических наук, профессор, академик АН ВО Украины, Полтавский национальный педагогический университет им. В. Г. Короленко, Полтава, Украина, fizika\_rudenko@meta.ua.

УДК 539.2

Е. Е. САРОСЕК

### ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА КРИТАЛЛИТА НА ПЛАЗМОННЫЕ И ФОНОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Исследованы спектры фононов и плазмонов кристаллитов с размерами в наномасштабном диапазоне. Обнаружено, что при переходе размерной границы между макро- и наносостоянием наблюдается изменение фононных и плазмонных спектров.

Одним из открытий 20 века стало определение наличия влияния размера кристалла на его физические свойства. Это показало, что на его свойства могут влиять не только различные структурно-химические факторы а также дефекты структуры и среды, в которой находится кристалл. Было установлено, что если размер кристалла  $l$  будет иметь значение меньше некоторой величины  $L$ , то есть  $l < L$ , то тогда численные значения

параметров физических свойств начнут меняться. Из этого был сделан вывод, что  $L$  является размерной границей между нано- и макросостоянием, а  $L_0$  имеет наноразмерный порядок – определяет границу между нано- и макросостоянием.

Кристаллитом (иногда употребляется термин кристаллическое зерно) называется минимальный объём кристалла, окруженный высокодефектными высокоугловыми границами, в поликристаллическом материале – материале из агрегата мелких кристаллов какого-либо вещества. Многие материалы естественного и искусственного происхождения (минералы, металлы, сплавы, керамики и т. д.) являются поликристаллами.

Размер кристаллитов зачастую определяется при помощи рентгеновской дифракции, различных микроскопических методик, таких как просвечивающая и растровая электронная микроскопия, а также картирование с использованием дифракции отраженных электронов.

При малых размерах кристаллитов, когда они ориентированы хаотически, поликристалл не проявляет анизотропию. Если в поликристалле есть преимущественно кристаллографическая ориентировка зерен, то он обладает анизотропическими свойствами.

Рассмотрим кристаллит как однородный монокристалл с минимальным объемом.

Для кристаллов существует понятие дебаевской длины волны  $\lambda_D$ , которая была введена на основании анализа температуры Дебая  $\Theta_D$ . Этот количественный параметр является табулированным для различных веществ.

Дебаевская температура является температурной границей при изучении теплоемкости веществ. При  $T > \Theta_D$  и при постоянном давлении  $P$  теплоемкость  $C_V = const$ .

При  $T < \Theta_D$  теплоемкость  $C_V$  является функцией температуры  $f(T)$ , а при температуре  $T \rightarrow 0$  теплоемкость  $C_V \rightarrow 0$ .

П. Дебаем и А. Эйнштейном было показано что при низких температурах для описания процесса теплопередачи необходимо использовать квантовую статистику. При  $T > \Theta_D$  постоянство теплоемкости  $C_V$  объяснено на основе классической статистики Гиббса – Максвелла – Больцмана.

Характер изменения параметров физических свойств в зависимости от размеров кристалла носит тот же вид что и  $C_V = f(T)$ . Это позволяет считать что  $L$  и  $\Theta_D$  взаимосвязанные параметры. Дебаевская энергия  $E_D$ , дебаевская частота  $\omega_D$ , дебаевская температура  $T_D$ , дебаевский импульс  $p_D$ , и дебаевская длина связаны соотношением:

$$E_D = \hbar\omega_D = k\Theta_D = \frac{p_D^2}{2m} = \frac{h^2}{2mk\lambda_D^2} \quad (1)$$

Теплопередача связана с прохождением волны механического возбуждения, то есть относится к группе решеточных свойств, связанных с поведением ядер атомов, их колебаний, смещений ионов со своих позиций (диффузией). Но взаимодействие атомов друг с другом осуществляется посредством взаимодействия их электронных орбиталей. Именно поэтому в формуле (1) фигурируют как электронные параметры  $\lambda_{эл}$ , то есть те, в объяснении которых необходимо учитывать электромагнитные взаимодействия (электропроводность, электрическая теплоемкость, оптические явления и другие), так и характеристики волны механического возбуждения, квантом которой является фонон. Фонон, как и плазмон, является представителем класса квазичастиц – элементарных возбуждений (квантов коллективного колебания) совокупности сильно взаимодействующих частиц. Дебаевская длина волны определяет линейный размер области действия электрона на участке кристалла. То есть при  $l < L_D$  адиабатное одноэлектронное приближение неприменимо. Необходимо применять модель электронного желе. Это означает, что при переходе размера частицы через значение  $L_0$  меняется характер динамических процессов. То есть  $L_0 = \lambda_D$  является границей, выше которой параметры физических свойств от размера не зависят, а при  $L_0 < \lambda_D$  начинает проявляться размерный фактор.

Как пример можно рассмотреть экспериментально установленную еще в первой половине двадцатого столетия зависимость теплоемкости вещества  $C_V$  от размера его частиц. Было установлено, что численные значения параметров самых различных физических свойств веществ остаются постоянными до определенных размеров их частиц  $r = L_0$ . Если размер  $r < L_0$ , то значения параметров  $S = S(r)$ , то есть зависят от размера частицы.

В научной литературе есть указания на то, что дебаевская длина определяет среднюю длину пробега фонона. То есть при  $l < L_0$  в частице возникает состояние «фононного вакуума». Основную роль начинает играть не взаимодействие фонон-фонон фонон-электрон, а его взаимодействие с границей частицы. Для кристаллов с большими размерами, когда анализируется дисперсионное соотношение для фононов и их

энергетическое состояние в обратной решетке приводится к первой зоне Бриллюэна. Граница этой зоны рассматривается как бесконечная тонкая плоскость. В наночастице узел обратной решетки расширяется, следовательно, первая зона Бриллюэна ограничена слоем конечной толщины. Это влияет, например, на изменение процессов переброса фононов. То есть в нанодиапазоне меняется механизм протекания как электронных, так и решеточных процессов по сравнению с аналогичными в макрокристаллах, когда их линейными размерами можно пренебречь.

#### Список литературы

1. Ашкрофт, Н. Физика твердого тела / Н. Ашкрофт, Н. Мермин. – М.: Мир, 1979. – 399 с.
2. Киттель, Ч. Введение в физику твердого тела / Ч. Киттель. – М.: Гос. изд. физ.-мат лит. 1963. – 695 с.
3. Анималу, А. Квантовая теория кристаллических твердых тел / А. Анималу. – М.: Мир. 1981. – 574 с.
4. Каганов, М. И. Квазичастицы. Идеи и принципы квантовой физики твердого тела / М. И. Каганов, И. М. Лифшиц. – М.: Наука, 1976. – 80 с.
5. Лиопо, В. А. Динамическая теория твердого тела / В. А. Лиопо, А. Ю. Иванов. – Гродно: ГрГУ, 2013. – 129 с.

Spectra of phonons and plasmons crystallites with dimensions in the nanoscale range were investigated. It was found that during the transition dimensional boundaries between macro- and nano-state phonon and plasmon spectra are changed.

*Саросек Ежи Ежевич*, студент 5 курса ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь, EzyEzyck@yandex.ru.

Научный руководитель – *Лиопо Валерий Александрович*, доктор физико-математических наук, профессор, профессор кафедры теоретической физики, ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь, liopo@grsu.by.

УДК 539.216.2

А. А. СИМАНЬКОВ, А. П. КОВАЛЕВА

### ФОРМИРОВАНИЕ ПРОЗРАЧНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ НА ПОЛИМЕРНЫХ ПОДЛОЖКАХ ДЛЯ ГИБКИХ ЖК-ДИСПЛЕЕВ

Исследованы процессы формирования прозрачных электродов реактивным ионно-лучевым распылением порошковой мишени из оксидов индия-олова на гибких полимерных подложках. Установлены зависимости удельного поверхностного сопротивления, пропускания и адгезии электродов от состава рабочего газа и температуры подложки.

Для формирования прозрачных электродов на полимерных подложках было использовано реактивное ионно-лучевое распыление порошковой мишени из оксидов индия-олова, на установке вакуумного напыления УРМ 3.279.017. Для подложки применялись стекло и гибкие полимерные подложки из пластика Melinex с нанесённым адгезионным слоем из SiO<sub>2</sub>. На первом этапе проведены исследования по влиянию состава рабочего газа на удельное поверхностное сопротивление и спектры пропускания прозрачных электродов. Толщина пленок составляла около 140 нм. Температура подложки не превышала 35 °С. Ионная очистка подложек не проводилась. На рисунке 1 приведены спектры пропускания образцов, полученных при разных условиях. Режимы нанесения и величина удельного поверхностного сопротивления образцов приведены в таблице 1.

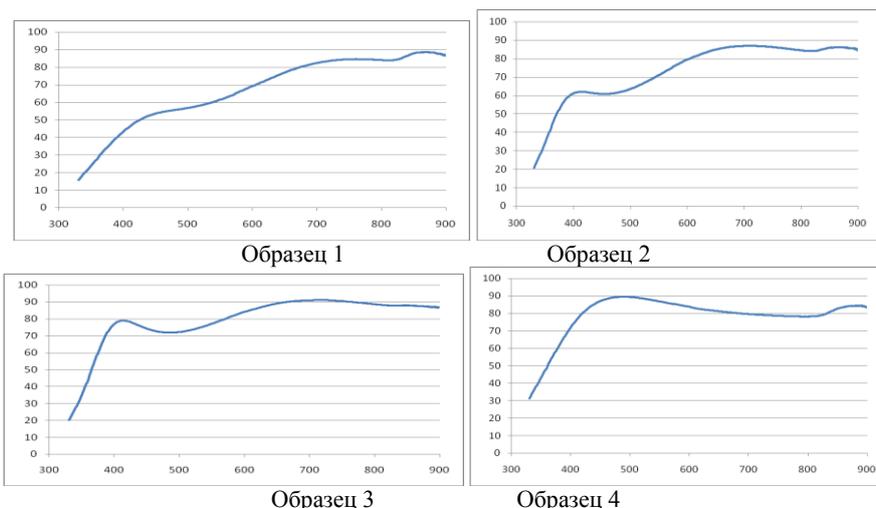


Рисунок 1 – Влияние парциального давления кислорода на спектральные характеристики прозрачных электродов

Анализ спектральных зависимостей показывает, что самое высокое пропускание в видимом диапазоне (85–90 %) у образца №4. Однако удельное поверхностное сопротивление минимально у образца № 3, полученного при парциальном давлении кислорода  $7,0 \cdot 10^{-5}$  мм рт. ст.

Таблица 1 – Результаты исследований влияния состава рабочего газа на удельное поверхностное сопротивление прозрачных электродов

№ обр.	$P_{\text{ост}}$ , мм рт. ст.	$P_{\text{O}_2}$ , мм рт. ст.	$P_{\text{Ar}}$ , мм рт. ст.	$I_m$ , мА	$U_a$ , кВ	$\rho_s$ , Ом/м <sup>2</sup>
1	$3,5 \cdot 10^{-5}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$3,2 \cdot 10^{-4}$	50	3,0	213
2	$3,0 \cdot 10^{-5}$	$6,0 \cdot 10^{-5}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$	50	3,0	83
3	$3,0 \cdot 10^{-5}$	$7,0 \cdot 10^{-5}$	$3,2 \cdot 10^{-4}$	50	3,0	51
4	$3,0 \cdot 10^{-5}$	$8,0 \cdot 10^{-5}$	$3,2 \cdot 10^{-4}$	50	3,0	75

На втором этапе исследований проведено исследование влияния температуры подложки и парциального давления кислорода в рабочем газе на удельное поверхностное сопротивление и на величину пропускания на длине волны 555 нм. На рисунке 2–3 приведены зависимости вышеперечисленных параметров от температуры подложки и парциального давления кислорода.

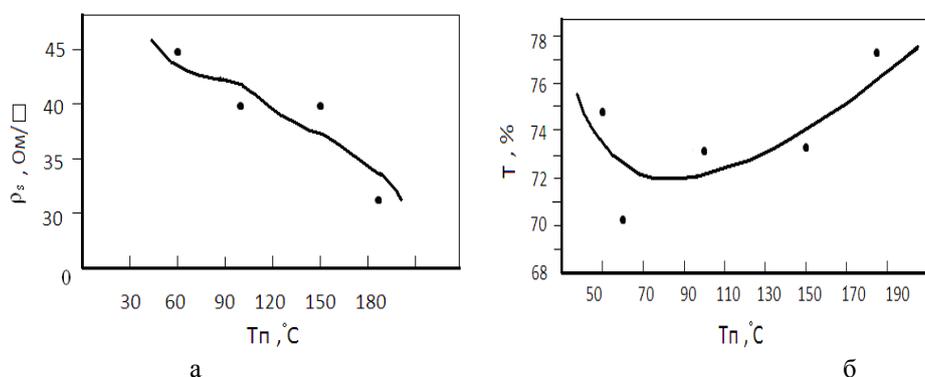


Рисунок 2 – Влияние температуры подложки на удельное поверхностное сопротивление (а) и на пропускание прозрачных электродов (б)

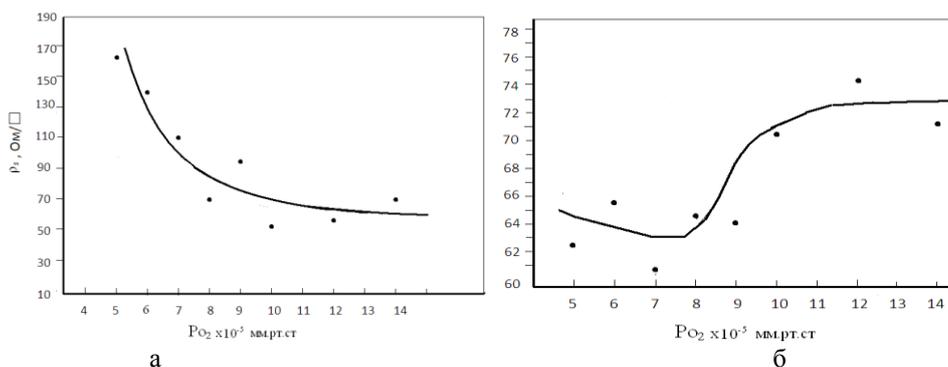


Рисунок 3 – Влияние парциального давления кислорода на удельное поверхностное сопротивление (а) и на пропускание (б) прозрачных электродов

Установлено, что  $\rho_s$  монотонно уменьшается с 45 до 32 Ом/ м<sup>2</sup> при повышении температуры подложки с 50 до 185 °С. Это связано с увеличением подвижности адатомов и уплотнением структуры конденсата. Пропускание электродов на  $\lambda = 555$  нм также имеет тенденцию к увеличению, хотя и не такую значительную по сравнению со снижением  $\rho_s$ . Зависимость  $\rho_s$  от парциального давления кислорода имеет минимум при  $P_{\text{O}_2} = 1,0 \cdot 10^{-4}$  мм рт.ст. (рисунок3, а). Прозрачность электродов возрастает при  $P_{\text{O}_2} > 1,0 \cdot 10^{-4}$  мм рт. ст.

Адгезию покрытий определяли методом нанесения поперечных насечек и последующего отрыва липкой ленты. Исследовалось влияние температуры подложек из пластика Melinex с адгезионным слоем из SiO<sub>2</sub> и ускоряющего напряжения на аноде на величину энергии. Результаты измерений представлены в табл. 2

Таблица 2 – Результаты исследований адгезии прозрачных электродов

№ обр.	U <sub>a</sub> , кВ	I <sub>m</sub> , мА	T <sub>п</sub> , °С	P <sub>O<sub>2</sub></sub> , мм рт. ст.	P <sub>Ar</sub> , мм рт. ст.	Адгезия (ASTM)
1	2,0	40	30	$8,0 \cdot 10^{-5}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$	5B
2	3,1	40	35	$8,0 \cdot 10^{-5}$	$4,3 \cdot 10^{-4}$	5B
3	2,0	40	100	$7,8 \cdot 10^{-5}$	$4,8 \cdot 10^{-4}$	5B
4	2,0	40	135	$8,0 \cdot 10^{-5}$	$4,7 \cdot 10^{-4}$	5B

Установлено, что пленки из оксидов олова-индия имели отличную адгезию для всех режимов нанесения.

Processes of forming of the transparent electrodes by reactive ion-beam sputtering of a powder target of indium-tin oxides on flexible polymeric substrates are explored. Dependences of square resistance, transmission and adhesion of electrodes on composition of working gas and substrate temperature are positioned.

*Симаньков Александр Андреевич*, студент БГУИР, Минск, Беларусь, simankov\_a@mail.ru.

*Ковалева Алина Петровна*, магистрант БГУИР, Минск, Беларусь, kalinaaa1@ya.ru.

Научный руководитель – *Телеш Евгений Владимирович*, старший преподаватель БГУИР, Минск, Беларусь, eteleshe@mail.ru.

УДК 539.12

Н. Г. СИНКЕВИЧ

### ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА МАЙОРАНОВСКОГО НЕЙТРИНО

В рамках лево-правой симметричной модели электрослабых взаимодействий выполнен расчет дипольного магнитного момента майорановского нейтрино. Были учтены вклады от заряженных калибровочных бозонов и смешивание в нейтринном секторе.

Интерес к электромагнитным характеристикам нейтрино обусловлен прежде всего тем, что существует много астрофизических систем с интенсивными магнитными полями и для которых физика нейтрино играет важную роль. Большие магнитные поля  $10^{12} - 10^{14}$  Гаусс могут существовать на поверхности сверхновых, нейтронных звезд, а поля магнетаров могут достигать даже значений  $10^{16}$  Гаусс. Установленная связь между магнитным полем звезды и излучаемым ею потоком частиц позволяет определить эволюцию звезды. Так, излучение нейтрино и характер его взаимодействия с веществом определяет динамику суперновой на всем протяжении ее существования и играет критическую роль при коллапсе. Поведение нейтрино также объясняет огромную скорость вращения пульсаров.

В стандартной модели электрослабых взаимодействий (СМ) нейтрино являются безмассовыми частицами, и как результат, теория не может объяснить наблюдаемые в эксперименте осцилляции нейтринных состояний. Реконструкция нейтринного сектора в СМ обычно достигается введением правостороннего нейтринного синглета, что делает нейтрино массивными дираковскими частицами, но так и не объясняет малость массы нейтрино. При этом предсказываемые теорией магнитные моменты нейтрино настолько малы, что не представляют никакого физического интереса.

Целью данной работы является анализ электромагнитных характеристик нейтрино в рамках модели, основанной на  $SU(2)_L \times SU(2)_R \times U(1)_{B-L}$  калибровочной группе (лево-правая модель – ЛПМ). Поскольку нейтрино является нейтральной частицей, то её полный лагранжиан не содержит никаких электромагнитных моментов. Появление этих моментов обусловлено взаимодействием нейтрино с вакуумом, структура которого определяется выбором модели электрослабого взаимодействия. Поскольку ЛПМ предсказывает целый набор дополнительных по отношению к СМ частиц, то они должны оказывать влияние на электромагнитные свойства нейтрино. Рассмотрим поправки к дипольному магнитному моменту (ДММ) нейтрино, вызванные взаимодействием нейтрино с виртуальными заряженными калибровочными бозонами  $W_{1,2}^{\pm}$ . Впервые подобные вклады в ДММ нейтрино были найдены в работе [1]. Однако, в этой, а также в последующих работах, смешивание легких и тяжелых нейтрино внутри поколения во внимание не принималось.

Учитывая смешивание в нейтринном секторе, вычислим в третьем порядке теории возмущений поправки к ДММ нейтрино  $\mu_{if}^{N}$ . Этот момент соответствует переходу  $N_i \rightarrow \nu_f \gamma$  (где  $N_i$  – тяжелое нейтрино, являющиеся партнером по «see-saw» механизму для легкого нейтрино  $\nu$ ). Необходимые для вычисления лагранжианы могут быть найдены в книге [2]. Несложные, но громоздкие вычисления приводят к результату:

$$\begin{aligned} \mu_{if}^{\nu N} = & -\frac{3ig_L^2 m_e (m_\nu + m_N) \mu_B}{64\pi^2} \sum_a \left[ \frac{\cos^2 \xi}{m_{w_1}^2} \varepsilon_a^{(1)} + \frac{\sin^2 \xi}{m_{w_2}^2} \varepsilon_a^{(2)} \right] \times \text{Im} \left[ U_{f+3, \nu a}^* U_{\nu a, i} \right] - \\ & -\frac{3ig_R^2 m_e (m_\nu + m_N) \mu_B}{64\pi^2} \sum_a \left[ \frac{\sin^2 \xi}{m_{w_1}^2} \varepsilon_a^{(1)} + \frac{\cos^2 \xi}{m_{w_2}^2} \varepsilon_a^{(2)} \right] \times \text{Im} \left[ U_{f+3, N a}^* U_{N a, i} \right] \end{aligned} \quad (1)$$

где  $\varepsilon_a^{(i)} = \left( \frac{m_{l_a}}{m_{w_i}} \right)^2$ ,  $m_{l_a}$  – масса лептона ( $a = e, \mu, \eta$ ),  $\mu_B$  – магнетон Бора,  $g_L (g_R)$  – константы  $SU(2)_L (SU(2)_R)$  – калибровочных групп,  $\xi$  – угол смешивания в секторе заряженных калибровочных бозонов  $W_1 = W_L \cos \xi + W_R \sin \xi$ ,  $W_2 = -W_L \sin \xi + W_R \cos \xi$  и  $U_{i,k}$  – матрица смешивания в секторе нейтрино.

Оценим полученное выражение для переходного ДММ нейтрино  $\mu_{if}^{\nu N}$ .

Прежде всего, отметим, что, как было показано в работе [3], даже при выполнении «see-saw» соотношения  $m_{\nu_a} m_{N_a} \simeq m_{l_a}$  углы смешивания между легким и тяжелым нейтрино  $\theta_{ii}$ , принадлежащие одному и тому же поколению, могут достигать значений  $3 \times 10^{-2}$ . При этом необходимо, чтобы вакуумное среднее от левостороннего триплета полей Хиггса  $V_L$  было бы отлично от нуля. Сделаем упрощающее предположение:

$$\begin{aligned} \text{Im} \left[ U_{f, N a}^* U_{\nu a, i+3} \right] & \simeq \text{Im} \left[ U_{f+3, \nu a}^* U_{N a, i} \right] \simeq \text{Im} \left[ U_{f+3, \nu a}^* U_{N a, i} \right] \simeq \sin \theta_{ii} \theta_{ff}, \\ \text{Im} \left[ U_{f+3, N a}^* U_{\nu a, i+3} \right] & \simeq \text{Im} \left[ U_{f, N a}^* U_{N a, i+3} \right] \simeq \text{Im} \left[ U_{f, \nu a}^* U_{N a, i} \right] \simeq \sin \theta_{ff} \end{aligned} \quad (2)$$

и подставляя  $m_{w_1} = 80$  ГэВ,  $m_{w_2} = 4$  ТэВ, получаем  $\mu_{if}^{\nu N} \simeq 2 \times 10^{-3} \mu_B$  (3).

Итак, вклад в переходный ДММ нейтрино от заряженных калибровочных бозонов не является доминирующим. Вклады в  $\mu_{if}^{\nu N}$  от однократно-заряженных бозонов Хиггса оказываются намного больше [4].

#### Список литературы

1. Shrock, R. E. Neutrino magnetic moment / R. E. Shrock // Nucl. Phys. B, V. – 206. – 1982. – P. 359–368.
2. Boyarkin, O. M. Advanced Particle Physics / O. M. Boyarkin. – London-New York: Taylor and Francis, 2011. – 655 p.
3. Boyarkina, G. G. Higgs bosons in the left-right model / G. G. Boyarkina, O. M. Boyarkin. // Eur. Phys. J. C., V. – 13. – 2000. – P. 99–112.
4. Boyarkin, O. M. Detecting the neutrino magnetic moment at hadron colliders / O. M. Boyarkin, G. G. Boyarkina. // Phys. Rev. D, V. – 90. – 2014. – P. 105021–105029.

Within the left-right symmetric model of the electroweak interactions the dipole magnetic moment of Majorana neutrino has been calculated. Contributions coming from the charged gauge bosons and the mixing in the neutrino sector have been taken into account.

*Синкевич Наталья Геннадьевна*, студентка БГПУ им. М. Танка, Минск, Беларусь, natashka...1991@mail.ru.

Научный руководитель – *Бояркин Олег Михайлович*, доктор физико-математических наук, профессор, БГПУ им. М. Танка, профессор кафедры общей физики, Минск, Беларусь, oboyarkin@tut.by.

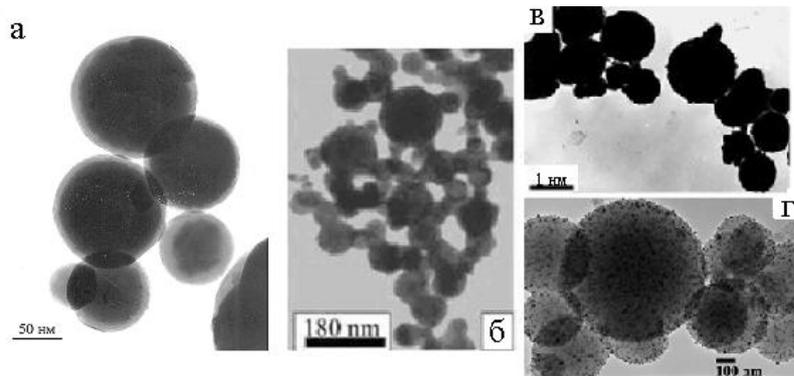
УДК 620.022 (075.8)

А. Л. СИТКЕВИЧ

### КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ КЛАСТЕРНЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Установлена общая схема зависимости степени кластеризации от температуры расплава и потенциала межатомного взаимодействия. Выводы работы могут быть использованы специалистами в области физики конденсированного состояния, а также специалистами, деятельность которых связана с получением материалов с определенными свойствами.

Для описания кластерных систем рассмотрим следующие параметры. Число атомов в единице объема обозначим  $N$ , среднее число атомов в кластере равно  $m$ , а число кластеров в единице объема равно  $n$ . На рисунке 1 приведены примеры микрофотографий металлических и полупроводниковых закристаллизованных пленок.



а – сферические частицы металлического висмута, б – частицы меди, в – порошок оксида алюминия, г – однородные наночастицы серебра

**Рисунок 1 – Электронно-микроскопические фотографии**

Используя статистическую модель, можно рассчитать зависимость степени кластеризации ( $q$ ) от температуры и параметров межатомного взаимодействия. Коэффициент  $q$  определяется из условия:

$$q = \frac{m \cdot n}{N}. \quad (1)$$

Рассмотрим кластерную жидкость, то есть  $T_c \leq T \leq T_v$ , где  $T_c$ ,  $T_v$  – температуры кристаллизации и испарения (кипения) жидкости. Если  $E$  – свободная энергия единицы объема кластерной системы,  $F$  – внутренняя энергия,  $T$  – температура объекта,  $S$  – энтропия системы, то для анализируемой АМС применимо уравнение:

$$E = F - TS. \quad (2)$$

Рассмотрим наиболее, на наш взгляд, сложный параметр – энтропию, которая определяется условием [1]

$$S = k \ln \Omega, \quad (3)$$

где  $k$  – постоянная Больцмана,  $\Omega = \frac{N!n!}{N-mn!mn-m!}$  – общее число состояний системы.

Следовательно (см. (3)), энтропия равна

$$S = k \ln \frac{N!n!}{N-mn!mn-m!} = k N \ln N - 1 + n \ln n - 1 - [N-mn \ln N-mn - 1] - [mn-m \ln mn-m - 1] \quad (4)$$

Так как кинетическая энергия атома в кластерном расплаве равна  $3kT$ , то:

$$K = 3NkT. \quad (5)$$

Потенциальная энергия определяется потенциалом парного взаимодействия между атомами в кластере ( $U^0$ ), потому что для атомов, находящихся в некластерном состоянии кинетическая энергия превышает потенциал взаимодействия. Кроме того учтем, что потенциал взаимодействия имеет знаки «минус». То есть при использовании модуля  $U^0$  внутренняя энергия системы [2]:

$$F = 3NkT = \frac{i}{2} mnU^0. \quad (6)$$

Формула (2) с учетом (4–6) примет вид:

$$F = 3NkT - \frac{mn}{2} U^0 - kT N \ln N - 1 + n \ln n - 1 - [N-mn \ln N-mn - 1] - [mn-n \ln mn-n - 1] \quad (7)$$

Введем обозначения для слагаемых, не зависящих от  $m$ ,  $n$ .  $A = 3NkT$ ,  $B = \frac{1}{2} U^0$ ,  $C = N \ln N - 1$ . В этом случае формула (7) примет вид:

$$F = A - mnB - kT C + n \ln n - 1 - [N-mn \ln N-mn - 1] - [mn-n \ln mn-n - 1] \quad (8)$$

При фиксированной температуре равновесие системы достигается вследствие вариации параметров  $m$ ,  $n$ . Следовательно, для равновесного расплава выполняется соотношение (при  $T = \text{const}$ )

$$\frac{\partial F}{\partial n} = \frac{\partial T}{\partial m} = 0. \quad (18)$$

Вычислив приведенные производные и сделав соответствующие подстановки, с учетом (1) получим:

$$-\frac{B}{kT} = \ln \frac{1-q}{q}. \quad (21)$$

Итак, связь между степенью кластеризации  $q$ , энергией межатомного взаимодействия и температурой расплава имеет вид

$$\frac{1-q}{q} = \exp\left(-\frac{U^0}{2kT}\right) \text{ или } q = \frac{1}{1 + \exp\left(-\frac{U^0}{2kT}\right)}.$$

Из этой формулы следует, что наибольшая степень кластеризации наблюдается при  $T$  близких к  $T_C$ , а наименьшее при  $T \approx T_V$ . Изменения  $q = q(T)$  носят монотонный характер и схемы изменений указанной функции приведена на рисунке 2.

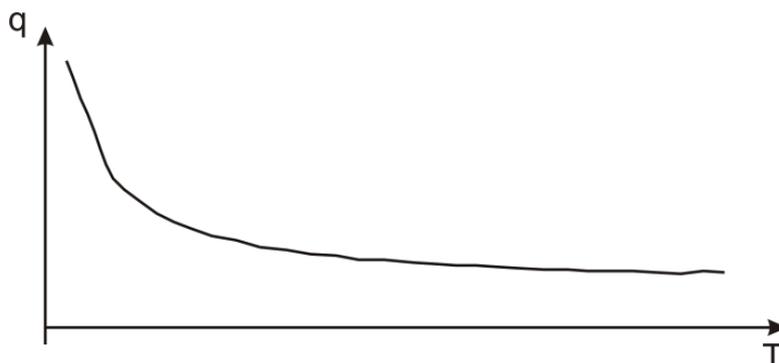


Рисунок 2 – Схема функции  $q(T)$

Предложенная статистическая модель расчета изменения степени кластеризации ( $q$ ) может быть использована для анализа любых кластерных жидкостей. Модель позволяет найти максимальное и минимальное значения  $q$ , выбрать наиболее оптимальную температуру расплава для получения объектов методом резкого охлаждения и объясняет, почему при таких методах можно получить квазикристаллические объекты.

#### Список литературы

1. Исихара, А. Статистическая физика / А. Исихара; пер. с. англ. под ред. Д. Н. Зубарева, А. Г. Башкирова. – М.: Мир, 1973. – 472 с.
2. Гей, С. Л. Особенности процесса кристаллизации расплавов металлов / С. Л. Гей, В. Г. Сорокин, С. И. Саросек, В. А. Лиопо, В. А. Струк // Веснік ГрДУ імя Я. Купалы Сер. 6. Тэхніка. – 2012. – № 2 (133). – С. 36–43

It was investigated the proses of creating atomic clusters in temperature interval ( $T$ ) between  $T$  vaporing and  $T$  melting. The coefficient of clusterization depend on melt temperature and energy relation between atoms.

*Ситкевич Анастасия Леонидовна*, аспирант физико-технического факультета ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь, [gotkevich\\_al@grsu.by](mailto:gotkevich_al@grsu.by).

Научный руководитель – *Лиопо Валерий Александрович*, доктор физико-математических наук, профессор, профессор кафедры теоретической физики, ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь, [liopo@grsu.by](mailto:liopo@grsu.by).

УДК 538.951+538.953

А. Л. СИТКЕВИЧ

#### «ПАРАДОКС» ДЕБАЯ

В работе рассмотрены два способа определения температуры Дебая: либо из эксперимента по кривой  $CV(T)$ , либо расчетным методом. Цель работы заключается в сравнении численного и экспериментального значений температуры Дебая. Результаты работы могут быть использованы при анализе изменений параметров физических свойств кристаллов при изменении температуры, а также при расчете размерной границы между макро- и наносостояниями.

Экспериментальные исследования зависимости теплоемкости кристаллов при постоянном объеме от температуры объекта позволили установить, что  $C_v = \text{const}$  при  $T > \theta_D$  и уменьшается вплоть до нуля при  $T$  стремящемся к нулю. Величина  $\theta_D$  называется температурой Дебая и является границей между двумя способами описания термодинамических процессов в кристаллах. При  $T > \theta_D$  низкие частоты «выгорают», а при  $T < \theta_D$  высокие частоты «вымерзают». Чем сильнее указанные неравенства, тем точнее «работают» классическое или квантовое приближение.

Дебаевская температура может быть определена двумя способами. Во-первых,  $\theta_D$  можно определить непосредственно по функции  $C_v(T)$ . Во-вторых, она определяется исходя из дебаевской частоты:

$$\theta_D = \frac{\hbar \omega_D}{k_B} = \frac{\hbar}{k_B} \nu \cdot 6\pi^2 n^{1/3} \quad (1)$$

Заметим, что для расчета  $\theta_D$  в работе [1] рассматриваются формулы на основе  $T_{пл}$  и атомных параметров. Однако эти формулы требуют более глубокого обоснования. В работе [2] указано, что температуры Дебая, полученные из эксперимента по измерениям теплоемкости и по измерению скорости звука, совпадают. Но, к сожалению, там не указано, каким именно образом была получена скорость звука. Мы же в своей работе использовали имеющиеся в литературе необходимые данные.

В правой части формулы (1) стоят табличные значения, соответственно, открывается возможность сравнить экспериментальные (значения взяты из справочников)  $\theta_D^3$  и рассчитанные по формуле  $\theta_D^p$  значения температуры Дебая.

В качестве примера были рассмотрены некоторые одноэлементные объекты, для которых

$$n = \frac{\rho}{\mu \cdot (\text{а.е.м.})} = \frac{\gamma}{V} \quad (2)$$

где  $\rho$  – плотность вещества,  $\mu$  – атомная масса в углеродных единицах, (а.е.м.) – атомная единица массы,  $\gamma$  – число атомов в ячейке,  $V$  – объем ячейки.

В таблице 1 представлены все необходимые для расчета  $\theta_D$  величины. В этой таблице приведены  $\nu_t$  – табличные значения скорости звука, полученные различными авторами [4–7], а также рассчитанная скорость

$$\nu_p = \theta_D^3 \cdot 6\pi^2 n^{-1/3} \frac{k}{\hbar}$$

Таблица 1 – Температура Дебая для некоторых элементов

Элемент	$\theta_D^3$	$\nu_t$ [4]	$\nu_t$ [5]	$\nu_t$ [6]	$\nu_t$ [7]	$n$ , $\times 10^{28}$	$\omega_D$ , $\times 10^{13}$	$\theta_D^p$	$\nu_p$
Алюминий	394	5080	5100-6250	5240	5200	6,03	7,76	593	3375
Вольфрам	310	4310		3168		6,31	6,69	511	2616
Железо	420	5170	5130	5170	5000-5200	8,49	8,86	677	3210
Золото	170	2030	3240		2030	5,9	3,08	235	1467
Магний	318	4900			4600-4970	4,31	6,7	511	3047
Медь	315	3710	3560	3790	3842	8,46	6,35	485	2411
Никель	375	4785		4810	4785-4970	9,14	8,4	642	2797
Серебро	225	2802		2802	2680	5,86	4,24	324	1859

В таблице 2 приведено сравнение экспериментальных и вычисленных значений  $\theta_D$ . В этой таблице приведены результаты, которые получены на основании известных теорий, и, отметим, при построении которой мы не внесли никаких дополнений, гипотез, изменений и, тем не менее, получили результаты, из которых следует, что  $\theta_D^3$  и  $\theta_D^p$  отличаются друг от друга на величины, превышающие погрешности эксперимента.

Определение температуры Дебая может быть выполнено на основе анализа кривых  $C_v = f(T)$ , а так же по формуле расчета дебаевской частоты. В обоих этих методах имеются допущения для определения  $\theta_D$ .

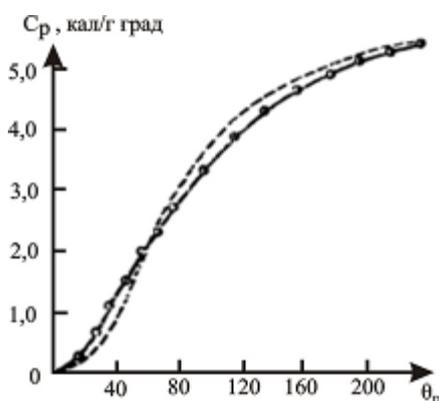
По кривым  $C_v(T)$  температура Дебая определяется в температурной точке, когда  $C_v$  начинает уменьшаться. Выбор этой точки не определен никаким алгоритмом и в литературе  $\theta_D$  определяется явно не в требуемой точке. При температурах выше  $\theta_D$ ,  $C_v \neq \text{const}$ .

Определения  $\theta_D$  через частоту Дебая так же сопряжено с появлением вариаций этой характеристики. Скорость звука в веществе в общем случае анизотропная величина. В таблицах приводятся разные значения этого параметра, потому что применяются различные методы для ее определения.

Таблица 2 – Сравнение температуры Дебая для некоторых элементов

элемент	$\theta_D^э$	$\theta_D^р$			Погрешность, %
		min	среднее	max	
Алюминий	394	595	662	730	68
Вольфрам	310	375	443	511	43
Железо	420	654	667	680	59
Золото	170	235	316	396	86
Магний	318	480	499	519	57
Медь	315	465	484	502	54
Никель	375	642	654	666	74
Серебро	225	310	317	324	41

На несовпадение  $\theta_D^э$  и  $\theta_D^р$  указывалось в работе [8] (рисунок 1).



Пунктир – изменение теплоемкости по закону Дебая, сплошная линия – эксперимент

**Рисунок 1 – Зависимость удельной теплоемкости от температуры для германия**

Мы предлагаем, что при определении температуры Дебая необходимо использовать дебаевскую частоту с обязательным указанием методики определения скорости звука. Наиболее эффективную и воспроизводимую следует взять в качестве стандартной.

#### Список литературы

1. Позин, М. Е. Физико-химические основы неорганической технологии: учеб. пособие для вузов / М. Е. Позин, Р. Ю. Зинюк. – Л.: Химия, 1985. – С. 29.
2. Синеговский, С. И. Статистическая физика равновесных систем: учеб. пособие / С. И. Синеговский. – Иркутск: Иркут. ун-т, 1999. – С. 87–88.
3. Анималу, А. Квантовая теория кристаллических твердых тел / А. Анималу; пер. с англ. Е. Л. Ивченко, А. Л. Эфрос. – М.: Мир, 1981. – 574 с.
4. Механизм формирования структуры нанокomпозиционных материалов на основе полимерных и олигомерных матриц / В. А. Лиопо [и др.] // Прогрессивные машиностроительные технологии. Т. 2. – М.: Изд. дом «Спектр», – 2012. – С. 159–248.
5. Физический справочник Звук. Ультразвук. Скорость звука в газах, жидкостях и твердых телах [Электронный ресурс] // DPVA.info Инженерный справочник. – Режим доступа: <http://www.dpva.info/Guide/GuidePhysics/Sound/SoundSpeedTable1/>. – Дата доступа: 13.01.2015.
6. Назаров, П. А. Справочник по физическим величинам: учеб. пособие / П. А. Назаров. – Томск: ТГУ, 2006. – С. 24.
7. Скорость звука // Физическая энциклопедия. Под. ред. А. М. Прохорова. – М.: Советская энциклопедия, 1988. – Т. 4. – 3456 с.
8. Сирота, Н. Н. Химическая связь в полупроводниках: сб. / Науч. совет по полупроводникам АН СССР, Ин-т физики твердого тела и полупроводников АН БССР; ред. Н. Н. Сирота. – Минск: Наука и техника, 1969. – С. 152.

The paper discusses two ways to determine the Debye temperature of either of the experimental curve  $C_V(T)$ , or by calculation. Aim of this work is to compare the numerical and experimental values of the Debye temperature. The results can be used to analyze changes in the parameters of the physical properties of crystals when the temperature changes, as well as the calculation of the border between the macro- and nanosized.

*Ситкевич Анастасия Леонидовна*, аспирант физико-технического факультета ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь, [rotkevich\\_al@grsu.by](mailto:rotkevich_al@grsu.by).

Научный руководитель – *Лиоро Валерий Александрович*, доктор физико-математических наук, профессор, профессор кафедры теоретической физики, ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь, [lioro@grsu.by](mailto:lioro@grsu.by).

УДК 539.21-022.532

Ф. А. СИТКЕВИЧ

### СИСТЕМАТИЗАЦИЯ СИЛИКАТНЫХ МИНЕРАЛОВ

Объектом исследования являются природные слоистые каркасные силикаты. Цель исследования заключалась в выборе наиболее эффективной систематизации, отражающей изоморфизм природных силикатных минералов. Показано, что все природные силикатные минералы в основе своих кристаллохимических структур имеют кремнекислородные тетраэдры и металло-кислородные октаэдры. Из всех имеющихся классификаций силикатов в качестве наиболее эффективной рассматривается систематизация, разработанная А. А. Кашаевым и Н. А. Фроловой, которая с некоторыми дополнениями приведена в статье.

Среди большого числа силикатов наиболее часто встречающимися являются слоистые силикаты. Одной из первых классификаций силикатов являлась построенная на анализе слоистых силикатов (таблица 1) [1].

Таблица 1 – Минералы слоистых силикатов

Минерал	Химическая формула	d 001	Минерал	Химическая формула	d 001
Пирофиллит	$Al_2 Si_4 O_{10} OH_2$	9,97	Лепидолит	$KLi_2 Al Si_4 O_{10} F, OH_2$	9,88
Тальк	$Mg_3 Si_4 O_{10} OH_2$	9,41	Циннвальдит	$KLiFeAl AlSi_3 O_{10} F, OH_2$	9,90
Мусковит	$KAl_2 AlSi_3 O_{10} OH_2$	9,94	Маргарит	$CaAl_2 Al_2 Si_2 O_{10} OH_2$	10,08
Парагонит	$NaAl_2 AlSi_3 O_{10} OH_2$	9,92	Зейбертит	$Ca Mg, Al_3 Si, Al_4 O_{10} OH_2$	10,02
Флогопит	$KMg_3 AlSi_3 O_{10} OH_2$	10,08	Общая формула	$Mg, Al, Fe_6 Si, Al_4 O_{10} OH_8$	7,00
Биотит	$K Mg, Fe_3 AlSi_3 O_{10} OH_2$	10,05	Вермикулит	$Mg, Fe, Al_3 Si, Al_4 O_{10} OH_2 \cdot 4H_2O$	

Приведенная классификация описывает идеальные в кристаллохимическом отношении составы. Однако силикаты – это кристаллы, склонные к изоморфизму, поэтому приведенная таблица, конечно, содержит очень важную информацию, но ее трудно соотнести к реальным образцам.

На наш взгляд, наиболее полная и, главное, с логически обоснованной последовательностью таблица слоистых минералов приведена в работе А. А. Кашаева и Н. А. Фроловой [2]. Так как эта работа издана очень небольшим тиражом и малоизвестна специалистам, мы считаем необходимым с нашими дополнениями привести данную классификацию (таблица 2). В таблице каркасные структуры обозначены (к), слоистые (с), двойники (д). Подавляющее большинство минералов таблицы склонны к изоморфизму. При увеличении числа разновидностей рассматриваются кристаллы только одного состава. Если в кристалле возможно сосуществование локальных структур к- или с-типов, причем их объем не превысил объем нескольких ячеек, то символ структуры не приводится.

Силикатные минералы лежат в основе земной коры и их количество определяется несколькими десятками названий. Все слоистые силикаты очень склонны к изоморфизму, что обуславливает вариацию их свойств. Не смотря на различие кристаллохимических особенностей все силикаты включают два основных структурные полиэдры: кремнекислородные тетраэдры и метал-кислородные октаэдры. Из всех имеющихся систем классификации силикатных минералов наиболее адекватной является классификация, разработанная А. А. Кашаевым и Н. А. Фроловой, которая с незначительными дополнениями приведена в статье. Проанализированы полиморфные разновидности природных кристаллов  $SiO_2$ , используемых при получении строительных и машиностроительных композитов.

Таблица 2 – Основные минералогические типы силикатов

№	Название формула	Число разновидностей	Структура
Слюдоподобный мотив			
1	Бериллонит, $\text{NaBe}(\text{PO}_4)$	1	С
2	гр. Вермикулита, $(\text{Mg,Fe,Al})_3(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	3	С
3	гр. галлуазита $\text{Al}_2(\text{SiO}_5)(\text{OH})_4$	2	С
4	Каменит $\text{NaH}(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$	1	С
5	гр. каолинита $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$	3	С
6	Кимрит $\text{Ba}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)(4\text{H}_2\text{O})$	1	СД
7	Кристаллит $\text{SiO}_2$	1	К
8	гр. монтмориллонита $\text{Na}(\text{Al,Fe,Mg})_4(\text{Si}_8\text{O}_{20})(\text{OH})_4n\text{H}_2\text{O}$	4	С
9	гр. нефелина $\text{KNa}_3\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{16}$	4	К
10	Пентагонит $\text{CaV}(\text{SiO}_6)\text{OH}_2\text{O}$	1	С
11	Петалит $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$	1	С
12	Рейерит $(\text{Na,K})_2\text{Ca}_{14}(\text{Si,Al})_{24}\text{O}_{60}(\text{OH})_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1	СД
13	Санборнит $\text{BaSi}_2\text{O}_5$	1	С
14	гр. Сапонита $(0,5\text{Ca,Na})_{0,33}(\text{Mg,Fe})_3(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	5	С
15	гр. Сепиолита $\text{Mg}_4(\text{Si}_2\text{O}_5)_3(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	4	С
16	гр. Серпентина $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	9	С
17	гр. Слюд $(\text{K,Na,Ca,Al} \dots)_2\text{-}3(\text{Al,Si})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	27	С
18	гр. Тридимита $\text{SiO}_2$	2	К
19	Тяньшанит $\text{KNa}_9\text{Ca}_2\text{Ba}_6(\text{Mn,Fe})_6(\text{Ti,Nb,Ta})_6\text{Si}_{36}\text{B}_{12}\text{O}_{123}(\text{OH})_2$	1	С
20	Федорит $(\text{K,Na})_{2,5}(\text{Ca,Na})_7(\text{Si,Al})_{16}\text{O}_{38}(\text{OH,F})_2$	1	СД
21	гр. Хлорита	19	С

*Примечание.* Таблица приведена не в полном объеме.

#### Список литературы

1. Рентгенография основных типов породообразующих минералов (слоистые и каркасные силикаты) / под ред. В. А. Франк-Каменецкого. – Л.: Недра, 1983. – 213 с.
2. Кашаев, А. А. Основные типы структур силикатов и их аналогов со сложными тетраэдрическими радикалами – ленточными, слоистыми, каркасными. / А. А. Кашаев, Н. А. Фролова. – Иркутск: Изд-во. Иркутск. пед. ин-та, 1994. – 25 с.
3. Полимер-силикатные машиностроительные материалы: физико-химия, технология, применение / В. А. Струк [и др.]; под ред. В. А. Струка, В. Я. Щербы. – Минск: Тэхналогія, 2007. – 431 с.

The object of study is a natural layered framework silicate. The aim of the study was to select the most effective organizing, reflecting isomorphism natural silicate minerals. Of all the classifications of silicates is considered the most effective systematization developed Kashaeva A. A. and N. A. Frolov, who, with some additions, see the article.

Ситкевич Филипп Александрович, аспирант физико-технического факультета ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь, fillhome@mail.ru.

Научный руководитель – Лиоро Валерий Александрович, доктор физико-математических наук, профессор, профессор кафедры теоретической физики, ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь, lioro@grsu.by.

УДК 671.327.1

И. А. СИЦКО

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ТОНКИХ ПЛЁНОК ТЕЛЛУРА

К новым материалам, которые используются в накопителях информации, относятся пленки халькогенидных стеклообразных полупроводников (ХСП), в состав которых входит теллур. Для прогнозирования параметров ЭСППЗУ с накопителем на ХСП, необходимо исследовать электрофизические и оптические характеристики пленок теллура.

Рентгеноструктурный анализ пленок теллура проводился на автоматизированной установке «Дрон-3М» в монохроматизированном свете при помощи никелевого фильтра в медном СиК-а излучении.

Как показали рентгеноструктурные исследования, для пленок толщиной  $d=200$  нм и скорости осаждения  $V=0,5$  нм/с на дифрактограммах максимальным был пик 1011. При увеличении скорости осаждения величина пика 1011 сначала ослабевала, проходя через минимум при  $V=2,5$  нм/с, а затем резко усиливалась (рисунок 1). В диапазоне скоростей  $V=2,0\div 3,0$  нм/с уже пик 1010 превалировал над остальными пиками, что говорит о преимущественной ориентации зерен в тонких пленках призматическими плоскостями, параллельными поверхности подложки.

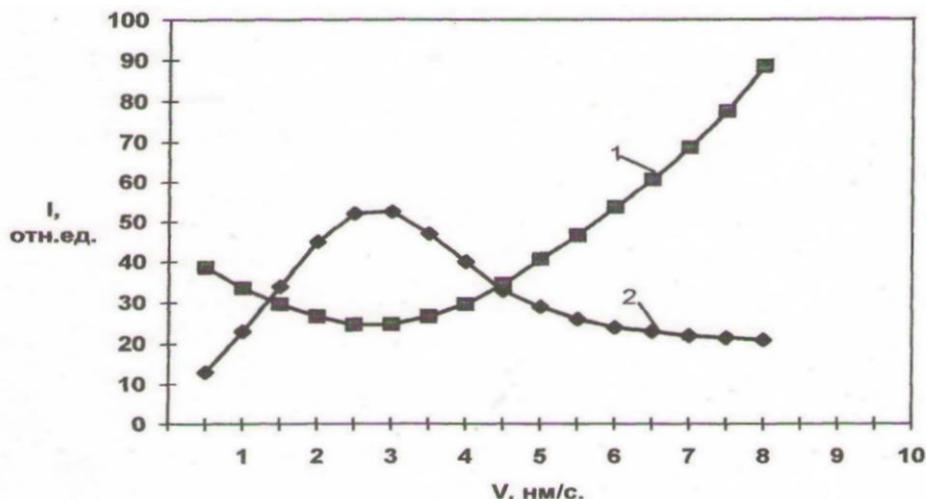


Рисунок 1 – Изменение интенсивностей пиков 1011 (1) и 1010 (2) в зависимости от скорости осаждения для пленок толщиной  $d=200$  нм

Таким образом, исходя из рентгеноструктурных исследований, предварительно можно сделать следующие выводы:

1. На начальной стадии конденсации растут кристаллы без азимутальной ориентации с осью  $C$ , параллельной поверхности подложки. Это говорит о том, что кинетика зарождения пленок на начальной стадии конденсации обусловлена отсутствием центров кристаллизации. Такой текстурный рост обычно характеризуют как кольцевой азимутально неограниченный относительно главной оси.

2. С увеличением толщины пленок наблюдается переход к преимущественному развитию кристаллов, ориентированных главной осью близко к нормали поверхности подложки.

Необходимо отметить, что рентгеноструктурные исследования выявили общую тенденцию роста пленок на ситалловых подложках. Поэтому из анализа снимков, сделанных методом просвечивающей микроскопии, можно констатировать, что за текстуру на начальной стадии роста пленок несут ответственность плоские кристаллы, размер зерен которых увеличивался с ростом скорости осаждения от  $V=0,5$  нм/с до  $V=3,0$  нм/с. При дальнейшем увеличении скорости осаждения ( $V>3,0$  нм/с) размеры зерен уменьшались. Электроннограммы от пленок Те также подтверждают вышеуказанную закономерность роста плоских кристаллов, хотя полная индексация всех линий сложна ввиду присутствия дополнительных отражений от окислов теллура.

Измерение края оптического поглощения проводили на инфракрасном спектрофотометре ИКС-22 с использованием стеклянной призмы Ф1 и призмы NaCl.

Для исследования оптических свойств тонких пленок теллура, их толщиной  $d \approx 50,0$  нм осаждали на пластины из полированного кварца со скоростями  $V=1,0 \dots 10,0$  нм/с.

Из анализа спектральной зависимости оптического поглощения пленок теллура в высокочастотном диапазоне, т. е. там, где происходят межзонные электронные переходы, видно, что величина ширины оптической запрещенной зоны теллура, пленки которого получены в диапазоне скоростей  $V=1,0 \dots 10,0$  нм/с, составляет 0,42 эВ. Край оптического поглощения практически не изменяется с увеличением скорости осаждения. При этом следует отметить, что четко проявляется «размытость» края поглощения у пленок, осажженных со скоростью 10,0 нм/с, т. е. коэффициент поглощения постепенно возрастает в диапазоне энергий 0,5...1,1 эВ (так называемый «край Урбаха»).

Под правилом Урбаха первоначально понимали зависимость, описывающую выражение для спектра межзонного поглощения

$$I(E) \sim \exp[-\sigma(E_g - E)/kT], \quad (1)$$

где  $E$  – разность энергий начального и конечного состояний электронов, которая характеризуется температурной зависимостью спектров электронного поглощения в изоляторе.

Для аморфного же полупроводника кривая хвоста Урбаха от температуры фактически не зависит.

Не вызывает сомнений тот факт, что хвост Урбаха обязан своим происхождением беспорядку. В случае кристаллов – это динамический беспорядок, источником которого выступает обусловленное решеточными колебаниями электрон-фононное взаимодействие. Флуктуации потенциала, вызванные колебаниями решетки, распределены по закону Гаусса. В аморфных полупроводниках распределение флуктуации потенциала, вызванных неупорядоченностью длин и углов между связями, также можно считать нормальным.

Among the new materials, that are used in storage media, are films of chalcogenide glassy semiconductors (CGS), which include tellurium. To predict the parameters of the EEPROM, with a storage device being located at a CGS, one needs to investigate the electrophysical and optical properties of the films of tellurium.

*Сицко Ирина Александровна*, магистрант БГУИР, Минск, Беларусь, irina\_sitsko@mail.ru.

Научный руководитель – *Колосницын Борис Сергеевич*, кандидат технических наук, профессор, факультет радиотехники и электроники, БГУИР, Минск, Беларусь, kafme@bsuir.by.

УДК 533.9; 621.793.6

А. В. СОКОЛОВА

### ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ НА СОСТОЯНИЕ БИОТЫ МИНСКОГО ПРОМЫШЛЕННОГО УЗЛА НА ПРИМЕРЕ АНАЛИЗА ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА КОРЫ ЕЛИ ОБЫКНОВЕННОЙ (*PICEA ABIES*)

Разработаны аналитические методики лазерного атомно-эмиссионного определения послойного содержания Ca, Al, Ti и Fe в растительных объектах при воздействии на поверхность и объем пористых образцов сдвоенными лазерными импульсами. Исследовано послойное содержание элементов в образцах коры, взятых с еловых древостоев в Минске летом и зимой и в Березинском биосферном заповеднике. Показано, что в верхних слоях образцов, взятых в центре Минска, содержание тяжелых металлов значительно выше, чем в образцах из ББЗ.

Загрязнение окружающей среды играет все возрастающую роль среди других антропогенных воздействий в связи с увеличивающимися объемами загрязняющих веществ поступающих в природную среду. В связи с этим возникает необходимость слежения за состоянием биоты под влиянием локального и трансграничного переноса поллютантов; выяснения закономерностей устойчивого развития экосистем с целью обеспечения научных основ сбережения природных комплексов и устойчивого их использования. Из всех видов негативного антропогенного воздействия на лесные экосистемы наибольшую опасность представляет атмосферное загрязнение. На сегодняшний день даже заповедные леса подвержены прямому или косвенному антропогенному воздействию. Особый интерес в этом отношении представляет изучение миграционных циклов химических веществ в структурных частях лесных фитоценозов, испытывающих антропогенные нагрузки [1–3].

За последние десятилетия в Беларуси проделана значительная работа по изучению уровня загрязнения и миграции в природной среде токсичных металлов и серосодержащих соединений на основе фитоиндикации [1, 2].

В городах для биоиндикации чаще всего используются кора и эпифитные лишайники, растущие на коре деревьев. Кора – защитный покров ствола дерева, состоящий из внешнего пробкового и внутреннего лубкового слоев. Это своеобразная кожа дерева, предохраняющая его от воздействия внешней среды, а также участвующая в регуляции дыхания. Кора по элементному химическому составу мало отличается от древесины, но количество минеральных веществ в ней больше, чем в древесине [4].

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 [5, 6].

Цель нашего исследования – определение относительного содержания ряда металлов в коре еловых древостоев минского промышленного узла. В качестве объектов исследования были выбраны образцы коры ели обыкновенной (*Pinus abies*), растущие в центре Минска (пр. Независимости, 4 – образец МпН4), а для сравнения – из Березинского биосферного заповедника (ББЗ), взятые в мае-июне.

Для проведения исследований использовался лазерный многоканальный атомно-эмиссионный спектрометр LSS-1. Спектрометр включает в себя в качестве источника возбуждения плазмы двухимпульсный неодимовый лазер с регулируемой энергией и интервалом между импульсами (модель LS2131 DM). Лазер обладает широкими возможностями как для регулировки энергии импульсов (до 80 мДж), так и временного интервала между двоянными импульсами (0-100 мкс) излучения. Лазер может работать с частотой повторения импульсов до 10 Гц и максимальной энергией излучения каждого из двоянных импульсов до 80 мДж, на длине волны 1064 нм. Длительность импульсов  $\approx 15$  нс. Временной сдвиг между двоянными импульсами может изменяться с шагом 1 мкс. Лазерное излучение фокусировалось на образец с помощью ахроматического конденсора с фокусным расстоянием 100 мм. Размер пятна фокусировки примерно равен 50 мкм. Используя расфокусировку можно увеличить область обработки до 2 мм.

Для проведения экспериментов предварительно были отобраны участки коры ели с преимущественно ровной поверхностью размером  $10 \times 10$  мм<sup>2</sup>, которые наклеивались с помощью двустороннего скотча на поверхность держателя образцов (пластинка из оргстекла), а затем на 15 минут помещались под груз, для наиболее равномерного распределения по поверхности пластинки.

Анализировались суммарные результаты 40 последовательных импульсов из нескольких точек образцов коры. На рис.1 приведены интенсивности линий ряда элементов в образцах коры ели МпН4 при различных энергиях импульсов возбуждения и между импульсным интервале 8 мкс. Как видно из приведенных данных наибольшая интенсивность для указанных линий достигается при  $E_{\text{изл}}=30$  мДж. Интенсивность линий в образцах из ББЗ была близка к фоновой.

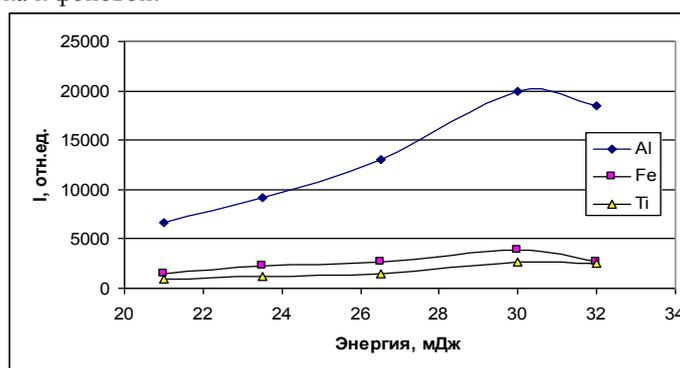


Рисунок 1 – Зависимость интенсивности линий Al (395,989 нм), Fe (381,84 нм), Ti (334,904 нм) от энергии импульсов излучения

Зависимости интенсивности линий в последовательных 10 слоях коры ели образцов МпН4 и ББЗ приведены на рис. 2 (энергия 30 мДж, межимпульсный интервал 8 мкс).

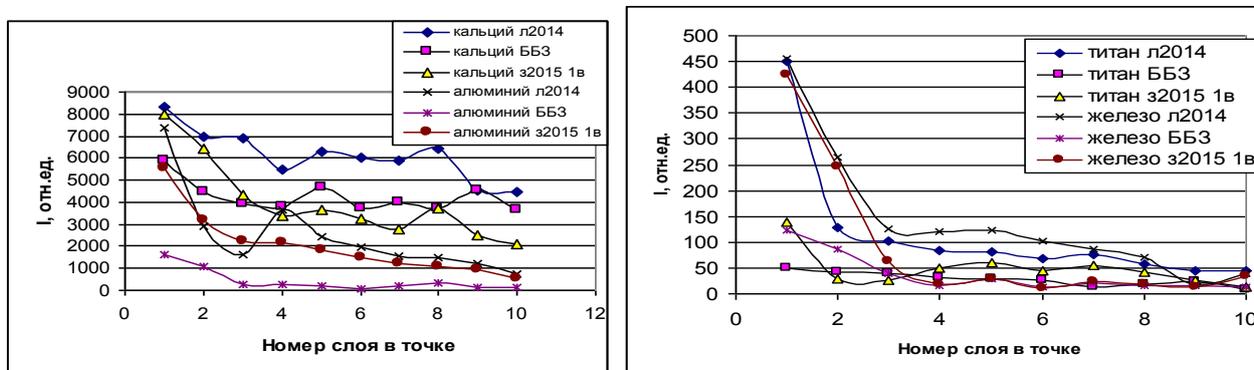


Рисунок 2 – Зависимость интенсивности линий Ca, Al, Fe, Ti в последовательных слоях образцов коры ели

Из анализа экспериментальных результатов видно, что наблюдается явный дисбаланс в питании елей, как растущих в различных по экологической обстановке местностях, так и в различные временные сроки. Так, к примеру, для Минска наблюдается увеличение количества Fe, Ti, Al и магния в верхних слоях коры в 3-4 раза по сравнению с образцами из ББЗ, начиная с сезона борьбы с гололедом. Следует особо отметить, что процесс накопления макроэлементов с наступлением лета увеличился, что свидетельствует об усилении процессов поступления их с тротуара, уложенного плиткой. Одновременно с возрастанием указанных элементов в верхних слоях образца МпН4 появляются и другие металлы.

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, 1995. – 319 с.
2. Сидорович Е. А., Рупасова Ж. А., Бусько Е. Г. // Доклады АН БССР. – 1985.. – Т. XXIX. № 3. – С. 271–274.
3. Замятина Ю. Л., Межибор А. М., Архангельская Т. А., Рихванов Л. П. // Современные проблемы науки и образования – 2009. – № 6. (приложение «Науки о Земле»). – С. 4.
4. Дейнеко И. П., Дейнеко И. В., Белов Л. П. // Химия растительного сырья. – 2007. – № 1. – С. 19–24.
5. Сухов, Л. Т. Лазерный спектральный анализ / Л. Т. Сухов. – Новосибирск, 1990.
6. Патапович М. П., Булойчик Ж. И. // Вестник БГУ. Серия 1. – 2009. – № 3. – С. 14–17.

The methods for layer-by-layer laser atomic-emission analysis of the Ca, Al, Ti, and Fe content in vegetable objects with the use of double laser pulses for exposure of the surface and in-bulk layers of porous samples have been developed. The elemental layer content in the samples of rind from firry stock trees in Minsk taken during the summer and winter periods, and in the Berezinski biospheric forest reserves has been examined. It has been demonstrated that the content of heavy metals in the surface layers of the rind samples taken in Minsk was significantly higher than that in the samples from the forest reserves.

*Соколова Арина Валерьевна*, магистрант факультета естествознания БГПУ им. М. Танка, Минск, Беларусь.

Научный руководитель – *Маверицев В.В.*, кандидат биологических наук, доцент, кафедра экономической географии и охраны природы факультета естествознания БГПУ им. М. Танка, Минск, Беларусь.

УДК 533.9; 621.793.6

А. В. СОКОЛОВА

### РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОСЛОЙНОГО СОДЕРЖАНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ В РАСТИТЕЛЬНЫХ ОБЪЕКТАХ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

Разработана методика послойного спектрального анализа растительных объектов (черника, брусника), позволяющая определять содержание Са при возбуждении спектров сдвоенными лазерными импульсами. Использование данной методики позволяет изучать послойное распределение кальция в растительных объектах и определять режимы питания в течение определенного промежутка времени.

Одним из наиболее перспективных направлений развития лазерной спектроскопии является использование в качестве источника возбуждения спектров сдвоенных лазерных импульсов. При использовании двухимпульсного лазера для анализа растительных образцов процессы пробоподготовки и анализа объединены в едином цикле. Поглощение сфокусированного излучения образцом дозированной энергии первого импульса сопровождается локальным нагревом поверхности до температуры деструкции и частичного разрушения органической основы. При приходе с задержкой второго импульса из серии происходит продвижение фронта деструкции в глубь образца со скоростью, зависящей от плотности облучения и потери энергии, а также расширения зоны поражения за счет релаксационных процессов внутри образца и поглощения излучения газообразными продуктами деструкции в канале пробоя и возбуждение газообразных продуктов [1, 2].

Для проведения исследований использовался лазерный многоканальный атомно-эмиссионный спектрометр LSS-1. Спектрометр включает в себя в качестве источника возбуждения плазмы двухимпульсный неодимовый лазер с регулируемой энергией и интервалом между импульсами (модель LS2131 DM). Лазер обладает широкими возможностями как для регулировки энергии импульсов (до 80 мДж), так и временного интервала между сдвоенными импульсами (0-100 мкс) излучения. Лазер может работать с частотой повторения импульсов до 10 Гц и максимальной энергией излучения каждого из сдвоенных импульсов до 80 мДж, на длине волны 1064 нм. Длительность импульсов  $\approx 15$  нс. Временной сдвиг между сдвоенными импульсами может изменяться с шагом 1 мкс. Лазерное излучение фокусировалось на образец с помощью ахроматического

конденсора с фокусным расстоянием 100 мм. Размер пятна фокусировки примерно равен 50 мкм. Используя расфокусировку, можно увеличить область обработки до 2 мм.

В качестве объектов исследования для разработки методов экспресс-анализа послойного содержания элементов использованы высушенные образцы куста черники миртолистной (*Vaccinium myrtillus* L, семейства *Вересковые* (*Ericaceae*)) и брусники (*Vaccinium vitis-idaea*), взятые на территории учебной географической станции «Западная Березина» Воложинского района Минской области. Образцы для анализа отбирали в летний период. Несмотря на высокую семенную продуктивность, семенное возобновление черники обыкновенной затруднено, так как семена прорастают весной только при наличии строго определенных условий. Растет медленно: за лето примерно на 1 см. В первые годы молодая черника не сбрасывает листьев, вечнозеленой она может быть до 10 лет. Черника не культивируется. Для нее необходимы естественные природные условия, лес. В природных условиях черника размножается преимущественно вегетативным путем с помощью корневищ.

Для черники обыкновенной характерно образование длинных корневищ, из которых формируются новые кусты. Они, в свою очередь, также образуют корневища, на которых появляются кусты следующего порядка, и так далее. Они, в свою очередь, также образуют корневища, на которых появляются кусты следующего порядка, и так далее. Длительность жизни особи черники, состоящей из нескольких поколений вегетативно образовавшихся кустов, может достигать нескольких сотен лет. Такую продолжительность жизни имеют, правда, не отдельные кустики, а целый клон, т. е. многие кустики, соединенные под землей корневищами. Эта своеобразная колония все время обновляется: старые кустики отмирают, новые появляются. Отдельный же кустик живет мало – лет пять-семь, редко больше.

Листья и побеги употребляют при начальных формах диабета, так как содержащийся в них гликозид немиртиллин обладает способностью понижать содержание сахара в крови. Побеги черники (*Cornus Vaccinii myrtilli*) входят в состав противодиабетического сбора «Арфазетин» вместе с крапивой, фасолью и клевером [3].

Так как куст черники растет примерно десять лет, то это должно приводить к послойному накоплению различных концентраций отдельных элементов в разных частях куста. Изучая данные концентрации элементов можно говорить о наиболее благоприятных периодах накопления растением химического элемента. Влияние на количественное содержание также оказывают внешние воздействия (осадки, пыль).

Листья черники живут недолго – всего несколько месяцев, от весны до осени, а затем опадают. У брусники листья сохраняются на растении гораздо дольше – два-три года, несколько раз перезимовывают под снегом, то есть они имеют возможность накапливать и хранить информацию об изменениях экологической обстановки в лесу.

Проведены исследования образцов при различных энергиях и временных интервалах между импульсами.

В качестве примера на рис. 1 приведён график зависимости интенсивности спектральной линии Са (393,239 нм) для десяти последовательных слоев для образцов черники (ствол) и брусники (листья) при энергии импульсов лазерного излучения 30 мДж и временном интервале между ними 8 мкс. Для ствола черники проведены исследования в различных точках по длине ствола, примерно через 0,5 см (примерный временной интервал в полгода).

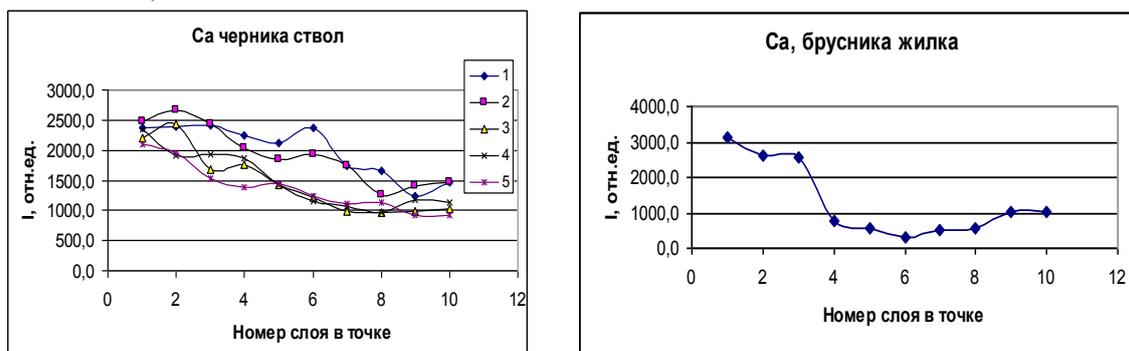


Рисунок 1 – График послойной зависимости интенсивности линии кальция в образцах черники и брусники

Как видно из анализа, наибольшая концентрация кальция наблюдается при этом в первых пяти-шести слоях для точек 1 и 2, соответствующих нижней части ствола куста черники. Лист брусники тонкий, поэтому для анализа была взята центральная жилка, как более толстая часть листа.

Проведенные исследования показали, что наиболее сильными линиями в спектрах образцов являются ионные линии Са II ( $\lambda = 393,367$  нм,  $\lambda = 396,847$  нм). Менее сильными в спектрах проявляются линии Mg II ( $\lambda = 384,824$  нм,  $\lambda = 385,040$  нм).

При определенных условиях проведения эксперимента в спектрах образцов проявляются линии железа Fe I ( $\lambda = 385,99$  нм,  $\lambda = 382,043$  нм) и алюминия Al I (396,153 нм и 394,493 нм).

Следует отметить, что общее количество определяемого элемента мало. Так, при диаметре отверстия порядка 100 мкм общее количество выброшенного в пароплазменное облако Са, Mg будет примерно равно  $10^{-10}$

грамма. Для повышения чувствительности определения на 2–3 порядка можно увеличить количество накоплений по площади образца в соответствующее число раз.

Полученные результаты на качественном уровне можно объяснить следующим образом. При использовании режима сдвоенных импульсов на первичные процессы плазмообразования будут накладываться процессы нагрева и испарения аэрозолей, образовавшихся при воздействии первого импульса, вторым импульсом. Общая черта всех моделей, описывающих пробой в аэродисперсных средах – это нагрев и испарение аэрозольных частиц. Большинство из них рассматривают аэрозольные частицы как фактор, облегчающий пробой за счет развития электронной лавины в продуктах разрушения частиц [5].

Исследование процессов поступления элементов с поверхности пористых тел показало, что природа подобных процессов связана как с отличием физико-химических свойств элементов, так и взаимодействием лазерных импульсов на поверхности и в объеме пористого тела.

Таким образом, выполненные спектроскопические исследования приповерхностной лазерной плазмы, образуемой вблизи поверхности пористого тела, при воздействии на нее двух последовательных импульсов показали возможность определения содержания элементов в жидкостях с хорошей чувствительностью.

Использование данной методики позволяет изучать послойное распределение кальция в растительных объектах и определять режимы питания в течение определенного промежутка времени.

#### Список литературы

1. Сухов, Л. Т. Лазерный спектральный анализ / Л. Т. Сухов. – Новосибирск, 1990.
2. Патапович М. П., Булойчик Ж. И. // Вестник БГУ. Серия 1. – 2009. – № 3. – С. 14–17.
3. Блинова, К. Ф. Ботанико-фармакогностический словарь: справ. пособие / К. Ф. Блинова; под ред. К. Ф. Блиновой, Г. П. Яковлева. – М.: Высш. шк., 1990. – С. 257.

The method of layer-by-layer spectral analysis when spectra are excited by double laser pulses, enabling one to estimate the content of Ca in vegetable objects (bilberries and red bilberries), has been proposed. Besides, this method makes it possible to establish the nourishment regimes during a particular time interval.

*Соколова Арина Валерьевна*, магистрант факультета естествознания БГПУ им. М. Танка, Минск, Беларусь.

Научный руководитель – *Маврищев В. В.*, кандидат биологических наук, доцент, кафедра экономической географии и охраны природы факультета естествознания БГПУ им. М. Танка, Минск, Беларусь.

УДК 538.97; 539.216.2; 539.23

А. В. СТАНЧИК, С. А. БАШКИРОВ

### ПРИМЕНЕНИЕ И ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПЛЕНОК $Pb_xSn_{1-x}S$

Тонкие полупроводниковые пленки  $Pb_xSn_{1-x}S$ , как показал литературный обзор, могут применяться для приборов инфракрасного обнаружения, солнечных элементов, а также в качестве термоэлектрического материала в системах охлаждения. Технология получения полупроводниковых пленок  $Pb_xSn_{1-x}S$  с помощью метода «горячей стенки» показывает высокую эффективность и экономичность.

Анализ современных мировых энергетических проблем показывает, что производство электроэнергии с использованием возобновляемых источников и, в частности, фотоэлектрических солнечных преобразователей (ФСП) должно играть все более важную роль в энергетике в связи с удорожанием традиционных энергоресурсов и экологических проблем [1, 2]. Солнечная энергетика в настоящее время уже демонстрирует свою экономическую жизнеспособность благодаря постоянному улучшению параметров ФСП и в первую очередь преобразователей на основе кристаллического и аморфного кремния. Хотя эффективность кремниевых ФСП уже близка к достижению своего теоретического предела, стоимость их все еще остается достаточно высокой, а сроки окупаемости слишком велики, чтобы эти преобразователи могли конкурировать с традиционными источниками энергии [3]. При использовании тонких пленок прямозонных полупроводников, обладающих высоким коэффициентом оптического поглощения, снижается расход материалов на изготовление ФСП и масса приборов на их основе. В качестве прямозонных полупроводников с высоким коэффициентом поглощения в тонкопленочных элементах используются материалы со структурой халькопирита, такие как  $CuIn_{1-x}Ga_x(Se,S)_2$ , или со структурой сфалерита (CdTe). Лабораторные солнечные элементы, основанные на использовании материалов  $CuIn_{1-x}Ga_x(Se,S)_2$  и CdTe достигают эффективности 20.3 % и 15 %, соответственно [1]. Но, несмотря на успехи, остаются проблемы, т. к. широкое использование этих полупроводников невозможно ввиду необходимости использования редкого в природе элемента индия и высокой токсичности кадмия. Решением данных проблем является использование новых полупроводниковых материалов, одними из которых являются твердые растворы системы  $Pb_xSn_{1-x}S$ .

*Применение.* Сульфиды являются перспективными полупроводниковыми соединениями, которые могут выступать в качестве поглощающего материала в фотоэлектрических устройствах, а также в термоэлектрике.

Сложная кристаллическая структура сульфидов [4] общей формулы  $(Me^+, Me^{2+} \text{ и др.})_x[(Bi, Sb, As)^{3+}, Te^{4+}]_y[(S, Se, Te)^{2-}]_z$  позволяет использовать широкий спектр различных замен, например, Sn на Pb или Bi на Sb. Их структуры основаны на модели SnS и/или PbS.

Как PbS (ширина запрещенной зоны 0.37 эВ) [5], так и SnS (ширина запрещенной зоны 1.3 эВ) [6] широко исследовались многими группами ученых. Однако, соединение  $PbSnS_2$  (teallite), которое проявляет полную совместимость с SnS [5] (и, следовательно, параметры решетки изменяются в зависимости от химического состава), редко описывается в литературе.

Твердые растворы SnS (Herzenbergite)– $PbSnS_2$  (teallite) образуются при взаимных  $Pb^{2+}/Sn^{2+}$  заменах [6]. SnS имеет ромбическую структуру и состоит из двух слоев, слабо связанных друг с другом, в то время как PbS имеет кубическую структуру NaCl-типа. Тонкие пленки SnS обычно являются полупроводниками p-типа с различной шириной запрещенной зоны, значения которой определены в диапазоне 1,07–1,38 эВ [6]. Растворимость PbS в SnS составляет 50 моль %. [7]. Тонкие пленки этих материалов показывают высокий коэффициент поглощения ( $> 10^4 \text{ см}^{-1}$ ) в видимом диапазоне [8], содержат только относительно малотоксичные материалы, устойчивые в среднекислых средах [7] и могут применяться для приборов инфракрасного обнаружения и солнечных элементах, а также в качестве термоэлектрического материала в системах охлаждения [8].

Вышеописанные применения пленок  $Pb_xSn_{1-x}S$  подтверждаются полученными результатами работы [9], которые указывают на перспективность развития работ по применению этих тонкопленочных материалов для создания приборов оптоэлектроники.

*Получение.* Для получения тонких поликристаллических пленок  $Pb_xSn_{1-x}S$  ранее применялся ряд таких методов, как например, сульфидизация [10-11], со-испарение [12], распыление пучком электронов [13], спрей-пиролиз [14] и другие, однако наиболее дешевым и простым в использовании оказался метод термического вакуумного испарения, применение которого для получения пленок описано в работах [15-16]. Среди недостатков данного метода отмечается неоднородность пленок по площади, а также необходимость последующего длительного отжига полученных пленок. В качестве решения указанных проблем предлагается использование метода «горячей стенки» [17].

Метод «горячей стенки» разработан в ходе совершенствования метода термического испарения, и характеризуется высоким качеством получаемых покрытий, а также низкими потерями вещества при испарении. Отличие метода «горячей стенки» от классического термического испарения в том, что в данном случае перенос паров испаряемого вещества происходит внутри нагретой трубки, имеющей температуру равную температуре источника вещества. Данный метод подробно описан в обзоре *A. Lopez-Otero* [17].

Преимущества метода «горячей стенки» обусловлены тем, что при его использовании процессы формирования пленок протекают в условиях приближенных к термодинамическому равновесию. Важной характерной чертой данного метода является то, что он позволяет получать пленки, которые по своим физическим свойствам максимально приближены к объемному материалу.

Кроме того, следует отметить, что температура источника вещества в методе термического испарения обычно не превышает 300–400 °C [15–16], что приводит к недостаточной мобильности молекул пара и, в итоге, условия формирования кристаллической структуры пленки ухудшаются. А также происходят большие потери исходного вещества за счет его конденсации вне подложки, и расхождения в стехиометрии пленки и исходного вещества в связи с неоднородным испарением материала. Все указанные трудности в той или иной мере устраняются при использовании метода «горячей стенки». Высокая температура стенок препятствует конденсации вещества вне подложки, а подбор оптимального соотношения температур подложки и стенок позволяет найти режим равновесной конденсации, что способствует сохранению стехиометрии.

*Выводы.* Тонкие полупроводниковые пленки  $Pb_xSn_{1-x}S$  являются перспективными материалами для создания опто- и микроэлектронных устройств. Технология получения тонких пленок методом «горячей стенки» показала высокую эффективность и экономичность, что обусловлено ростом пленок в условиях, близких к термодинамическому равновесию с минимальной потерей материала мишени.

#### Список литературы

1. Jager-Waldau, A. Progress in chalcopyrite compound semiconductor research for photovoltaic applications and transfer of results into actual solar cell production / A. Jager-Waldau // Solar Energy Materials and Solar cells. – 2011. – Vol. 95. – P. 1509–1517.
2. Coby, S. Tao. Natural resource limitations to terawatt-scale solar cells / S. Tao Coby // Solar Energy Materials and Solar cells. – 2011. – Vol. 95. – P. 3176–3180.
3. Green, M. A. Solar cell efficiency tables (version 39) / M. A. Green // Prog. Photovolt.: Res. and Appl. – 2012. – Vol. 20. – P. 12–20.
4. Lobe, S. Gerald, W. Klaus, B. From SnS and PbS towards complex sulfosalts: thin films growth and properties // Physica Status Solidi. – 2013. – Vol. 10C. – P. 1139–1144.
5. Moëlo, Y. Makovicky, E. Mozgova, N. N. Jambor, J. L. Cook, N. Pring, A. Paar, W. Nickel, E. H. Graeser, S. Balic-Žunic, T. Mumme, W. G. Vurro, F. Topa, D. Bindi, L. Bente, K. Shimizu, M. // Eur. J. Min. – 2008. – Vol. 20. – P. 7.
6. Hayashi, K., Kitakaze, A., Sugaki, A. // Min. Mag. – 2011. – 65. – P. 645–649.

7. Unuchak, D. M., Bente, K., Kloess, G., Schmitz, W., Gremenok, V. F., Ivanov, V. A. // Phys. Status Solidi – 2009. – С. 6. – P. 1191–1194.
8. Devica, O M., Koteeswara, N., Reddy, Ramesh, Gunasekhar, K. R. // Semicond. Sci. Technol. – 2006. – Vol. 21. – P. 1125–1129.
9. Electrical properties of  $\text{Sn}_{1-x}\text{Pb}_x\text{S}$  thin films prepared by hot wall deposition method / D.M. Unuchak [et al.] // Crystal Research and Technology. – 2010. – Vol. 48, № 9. – P. 1–4.
10. Formation of polycrystalline SnS layers by a two-step process / K. T. R. Reddy [et al.] // Thin Solid Films, – 2002. – Vol. 403–404. – P. 116–119.
11. Optical and structural studies on SnS films grown by co-evaporation / C. Cifuentes, [et al.] // Brazilian Journal of Physics, – 2006. – Vol. 36, – P. 1046–1049.
12. Reddy, K. T. R., Reddy, P. P. Structural studies on SnS films grown by a two-stage process // Materials Letters, – 2002 – Vol. 56, – P. 108–111.
13. Tanuševski, A., Poelman, D. Optical and photoconductive properties of SnS thin films prepared by electron beam evaporation // Sol. Energy Mater. Sol. Cells, – 2003. – Vol. 80, – P. 297–303.
14. Structural, optical, and electrical properties of tin sulfide thin films grown by spray pyrolysis / M. Calixto-Rodriguez [et al.] // Thin Solid Films, – 2009. – Vol. 517, – P. 2497–2499.
15. Luque, A. Handbook of Photovoltaic Science and Engineering / A. Luque, A. Marti. – John Wiley and Sons Ltd., Chichester, West Sussex (England), 2003.
16. Loferski, J. J. Theoretical considerations governing the choice of the optimum semiconductor for photovoltaic solar energy conversion // J. Appl. Phys., – 1956. – Vol. 27, – P. 777–785.
17. Lopez-Otero, A. Hot wall epitaxy / A. Lopez- Otero // Thin Solid Films – 1978. – Vol. 49, – P. 3–57.

$\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{S}$  thin films as it was shown by the literature review can be used for infrared detection devices, solar cells and as a thermoelectric material in cooling systems. Technology of production  $\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{S}$  films using the method of hot wall deposition showed high efficiency and economy.

*Станчик Алена Викторовна*, магистрант Института подготовки научных кадров НАН Беларуси, Минск, Беларусь, alena.stanchik@bk.ru.

*Башикиров Семён Александрович*, научный сотрудник Государственного научно-производственного объединения «Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению», Минск, Беларусь, sp-box@yandex.ru.

Научный руководитель – *Гременок Валерий Феликсович*, доктор физико-математических наук, доцент, Государственное научно-производственное объединения «Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению», Минск, Беларусь, gremenok@physics.by.

УДК 534.6

С. А. СТЕЦЕНКО, А. В. ХОРОЛЬСКИЙ, В. В. ПРОКОПЕНКО

### ИССЛЕДОВАНИЕ СКОРОСТИ РАСПРОСТРАНЕНИЯ И ПОГЛОЩЕНИЯ ЗВУКА В АРОМАТИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЯХ

В работе излагаются результаты исследования акустических свойств фенола и о-нитрофенола.

Фенол (гидроксibenзол) – простейший представитель класса фенолов, первый член ряда. Фенол представляет собой бесцветные игольчатые кристаллы, розовеющие на воздухе из-за окисления, приводящего к образованию окрашенных веществ. Кристаллы фенола обладают специфическим запахом (таким, как запах гуаши, т. к. в состав гуаши входит фенол). Фенол умеренно растворим в воде (6 г на 100 г воды), в растворах щелочей, спирте, бензоле, ацетоне; 5 % раствор фенола в воде – антисептическое и дезинфицирующее средство, широко используют в медицине. Применяют его для производства различных фенольных смол (фенолоальдегидных, резольных),  $\epsilon$ -капролактама, адипиновой кислоты, анилина, бисфенола А, алкилфенолов, пестицидов, пластификаторов. Фенол используется в синтезе многих лекарственных средств, например аспирина, салол, фенолфталеина. Он вызывает нарушение функций нервной системы, дыхания и кровообращения, раздражает слизистые оболочки дыхательных путей и глаз, вызывает ожоги при попадании на кожу [1, 2].

О-нитрофенол (2-нитрофенол, гидросинитробензол) – органическое соединение, нитропроизводное фенола. Его получают путем нитрования фенола, а также гидролизом о-нитрохлорбензола. В твердом состоянии 2-нитрофенол – светло-желтые моноклинные кристаллы; растворимость в воде – 0,21 г/100 г (при 20 °С), хорошо растворим в бензоле, ацетоне, диэтиловом эфире, хлороформе; летуч с водяным паром, в отличие от 3- и 4-нитрофенолов. О-нитрофенол применяется в производстве сернистых красителей, взрывчатых веществ, фосфорорганических инсектицидов; как промежуточные продукты органического синтеза; в качестве фунгицидов [1, 2].

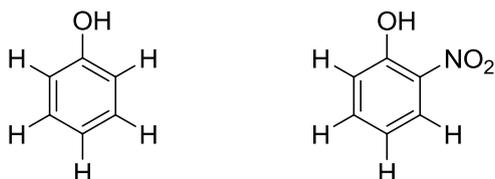


Рисунок 1 – Структурные формулы фенола (слева) и о-нитрофенола (справа)

Скорость распространения звука  $c$  измерялась на частоте 27,5 МГц импульсно-фазовым методом с погрешностью  $\sim 0,1$  %. Поглощение звука  $\alpha_{\text{экс}} \cdot f^{-2}$  исследовалось импульсным методом с погрешностью 3–5 %. Плотность  $\rho$  определялась пикнометрическим методом с погрешностью  $\sim 0,05$  %. Результаты измерений представлены в таблице 1. Акустические параметры измерены согласно методике, описанной в работе [3].

Таблица 1 – Результаты экспериментальных исследований акустических свойств фенола и о-нитрофенола

Вещество	T, К	318	323	333	343	353	363
Фенол $C_6H_6O$	$c, \text{ м} \cdot \text{ с}^{-1}$	1442	1426	1396	1367	1338	1308
	$\alpha_{\text{экс}}/f^2 \cdot 10^{15},$ $\text{ м}^{-1} \cdot \text{ с}^2$	88	83	75	70	64	58
	$\rho, \text{ кг} \cdot \text{ м}^{-3}$	1054,4	1049,7	1040,4	1031,1	1021,6	1012,3
О- нитрофенол $C_6H_5NO_3$	$c, \text{ м} \cdot \text{ с}^{-1}$	1415	1399	1367	1334	1302	1270
	$\alpha_{\text{экс}}/f^2 \cdot 10^{15},$ $\text{ м}^{-1} \cdot \text{ с}^2$	–	84	82	80	78	76
	$\rho, \text{ кг} \cdot \text{ м}^{-3}$	1301,8	1296,3	1285,1	1273,8	1262,5	1251,1

Сопоставление значений плотности  $\rho$ , скорости звука  $c$  и поглощение звука  $\alpha_{\text{экс}} \cdot f^{-2}$  для фенола и о-нитрофенола показывает, что замена атома водорода в феноле на нитрогруппу  $\text{NO}_2$  приводит к увеличению  $\rho$  и  $\alpha_{\text{экс}} \cdot f^{-2}$ , а также к уменьшению  $c$  (табл. 1 и рис. 2). Замещение атома водорода у фенола нитрогруппой  $\text{NO}_2$ , приводит к повышению температуры плавления и кипения полученного о-нитрофенола в сравнении с фенолом. О-нитрофенол хуже, чем фенол растворяется в воде, так как в его молекуле присутствует внутримолекулярная водородная связь.

Анализ экспериментальных данных показал, что температурные зависимости плотности  $\rho = \rho T$  и скорости распространения звука  $c = c T$  носят линейный, убывающий с ростом температуры, характер. Зависимости поглощения звука от температуры имеют куда более сложный вид, особенно это заметно у фенола. Функции, которые определяют зависимость  $\frac{\alpha_{\text{экс}}}{f^2} = \varphi T$ , тоже убывают с ростом температуры (рисунок 2).

Поглощение звука в жидкостях в основном определяется вязкостью (как сдвиговой, так и объёмной). В большинстве жидкостей экспериментальные значения поглощения звука  $\alpha_{\text{экс}} \cdot f^{-2}$  превышают значения,

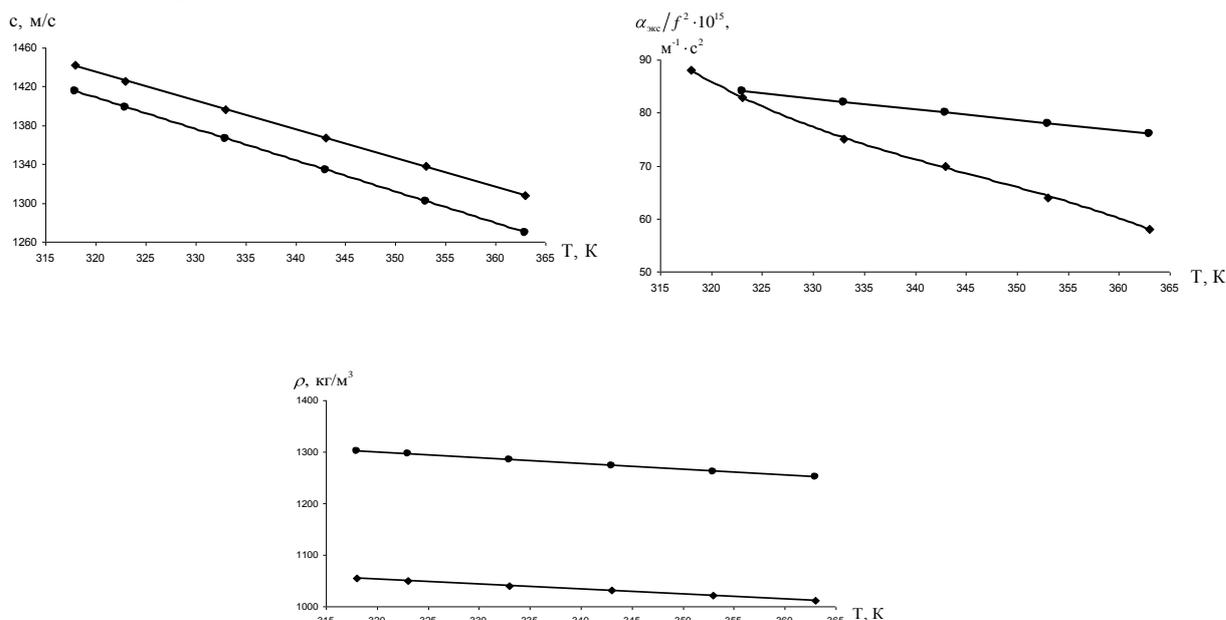
даваемые классической теорией  $\left( \frac{\alpha_{\text{кл}}}{f^2} = \frac{8\pi^2 \eta_s}{3\rho c^3} \right)$ , что свидетельствует о большом вкладе релаксационных

процессов. Релаксационное поглощение в жидкостях может быть обусловлено колебательной релаксацией, структурной релаксацией (ассоциированные жидкости, поведение которых похоже на поведение воды), поворотной-изомерной релаксацией, диссоциацией растворённых веществ в растворах электролитов и пр.

Поскольку для исследуемых веществ в заданном температурном интервале величина  $\alpha_{\text{экс}} \cdot f^{-2}$  убывает с ростом температуры, то можно предположить, что механизм поглощения звука обусловлен структурной релаксацией [4].

Таким образом, нами были исследованы акустические свойства жидкого состояния фенола и о-нитрофенола в температурном интервале от 318 до 363 К. Изучены, проанализированы и представлены графически температурные зависимости  $c = c T$ ,  $\frac{\alpha_{\text{экс}}}{f^2} = \varphi T$  и  $\rho = \rho T$  для фенола и о-нитрофенола

(нитропроизводного фенола).



**Рисунок 2 – Температурная зависимость скорости распространения звука ( $c$ ), экспериментального поглощения звука  $\alpha_{\text{эк}} \cdot f^{-2}$  и плотности  $\rho$  для фенола ( $\blacklozenge$ ) и о-нитрофенола ( $\bullet$ )**

#### Список литературы

1. Харлампович, Г. Д. Фенолы / Г. Д. Харлампович, Ю. В. Чуркин. – М.: Химия, 1974. – 376 с.
2. Химическая энциклопедия: в 5 т. / [Гл. ред. И. Л. Кнунянц (до 1992 г.), Н. С. Зефирова (с 1995 г.)]. – М.: Сов. энцикл.; Большая Рос. энцикл., 1988. – 3 т., 5 т.
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. Михайлов, И. Г. Основы молекулярной акустики / И. Г. Михайлов, В. А. Соловьев, Ю. П. Сырников. – М.: Наука, 1964. – 516 с.

The results of acoustic properties investigation of phenol and 2-nitrophenol are discussed.

*Стеценко Сергей Анатольевич*, аспирант Полтавского национального педагогического университета им. В. Г. Короленко, Полтава, Украина, stetsenko\_sa@ukr.net.

*Хорольский Алексей Викторович*, аспирант Полтавского национального педагогического университета им. В. Г. Короленко, Полтава, Украина.

*Прокопенко Виталий Владимирович*, аспирант Полтавского национального педагогического университета им. В. Г. Короленко, Полтава, Украина.

Научный руководитель – *Руденко Александр Пантелеймонович*, доктор физико-математических наук, профессор, академик АН ВО Украины, Полтавский национальный педагогический университет им. В. Г. Короленко, Полтава, Украина, fizika\_rudenko@meta.ua.

УДК 539.21

А. М. СУВАЛОВ, В. В. УГЛОВ

### ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ФАЗОВОГО СОСТАВА СИСТЕМЫ ZrSiN

Изучено влияния температурного отжига при температурах  $T=800\text{--}1200$  °C на фазовый состав системы ZrSiN, сформированной методом реактивного магнетронного распыления.

Особый интерес для исследователей представляют системы Me-Si-N, где Me=Ti, W, Ta, Zr, Mo и др., которые обладают уникальными физико-механическими свойствами, позволяющими использовать их в качестве защитных материалов при работе в экстремальных условиях, например, высоких термических нагрузках, механических и радиационных воздействиях. Особо перспективной в этом отношении является система ZrSiN, обладающая твердостью около 30 ГПа, повышенной износостойкостью и стойкостью к

окислению [1-2]. Практическое использование системы ZrSiN требует повышенной термической стабильности ее фазового состава, что и было исследовано в данной работе.

Система ZrSiN формировалась в виде тонкопленочных покрытий на кремниевых подложках ориентации (100) методом реактивного магнетронного распыления кремниевой и циркониевой мишеней в атмосфере Ar+N<sub>2</sub> ( $p_N=8,8$  мПа) при температуре 650 °С. Мощности на катодах Zr и Si при этом составляли 300 и 250 Вт, соответственно. Сформированные покрытия ZrSiN отжигались в вакууме при температурах 800–1200 °С.

Элементный состав сформированных покрытий определялся на основе метода резерфордского обратного рассеяния (РОР) на установке High Voltage Engineering tandetron accelerator system с использованием ядер He<sup>+2</sup> с энергией 2 МэВ. Фазовый состав изучался на основе рентгеноструктурного анализа (РСА) на дифрактометре Rigaku Ultima IV в геометрии Брэгга-Брентано с использованием медного излучения ( $\lambda=0,15406$  нм). Структура поперечных сечений сформированных покрытий исследовалась с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе LEO 1455 VP. Структурное состояние кремния определялось на основе метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), используя модернизированный спектрометр ESCALAB MKII, оснащенный двойным анодом XR3 с источником монохроматического рентгеновского излучения Mg-K <sub>$\alpha$</sub>   $h\nu=1253,6$  эВ мощностью 300 Вт.

В результате магнетронного распыления мишеней кремния и циркония были сформированы покрытия ZrSiN, толщина которых, определенная с помощью РЭМ на поперечных сечениях, составляет  $\approx 600$  нм. Количественный элементный анализ, проведенный с помощью метода РОР, показал равномерное распределение элементов по всей толщине покрытия и позволил установить следующие концентрации элементов (в ат. %):  $C_{Zr}=34$ ,  $C_{Si}=22$ ,  $C_N=44$ .

Согласно данным РСА в сформированных покрытиях происходит формирование кубического нитрида циркония ZrN, параметр решетки которого составляет 0,4572 нм (рисунок 1). Однако следует указать на отсутствие дифракционных рефлексов, соответствующих фазам на основе кремния. Согласно [3] при формировании Me-Si-N (где Me= Ti, W, Ta, Zr, Mo и др.) структур при концентрации кремния свыше 7 ат. % он входит в состав аморфной матрицы  $\alpha$ -SiN<sub>x</sub>, которая не регистрируется с помощью РСА. В связи с этим был проведен анализ структурного состояния кремния с помощью РФЭС на основании определения энергии связи его атомов. Полученные результаты измерения (рисунок 2) энергии связи 2р-уровня атомов кремния (101,85 эВ) указывают на возможность формирования нитрида кремния Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (энергия связи 101,7 эВ [3]). Таким образом, есть основания рассматривать сформированную систему ZrSiN в виде нанокompозита, состоящего из рентгеноаморфной матрицы  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> с включенными в нее кристаллическими частицами ZrN.

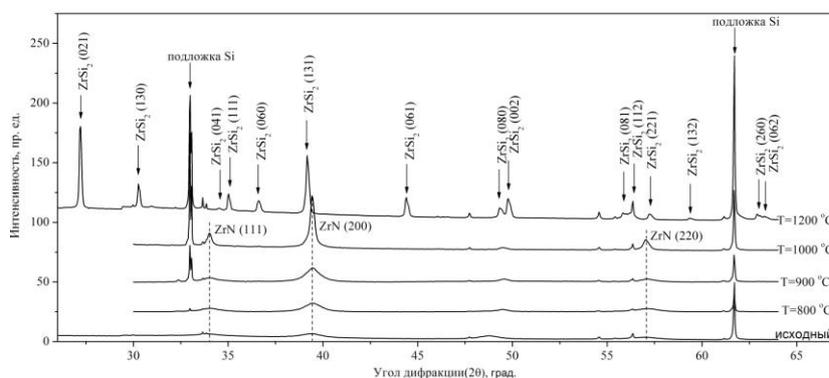


Рисунок 1 – Участки рентгенограмм системы ZrSiN, подвергнутой термическому отжигу при различных температурах

Исследование фазового состава отожженных покрытий ZrSiN показало, что параметр решетки нитрида циркония ZrN не изменяется при термическом воздействии при температурах до 1000 °С, составляя 0,4572 нм, что свидетельствует о термической стабильности данной фазы. Характерной особенностью дифракционных рефлексов ZrN при повышении температуры отжига является уменьшение их ширины на полувысоте (параметр  $\beta$ ), которая для дифракционных линий (200) изменяется от 1,25 до 0,37 ( $T=1000$  °С) радиан. Известно [4], что уменьшение ширины дифракционных линий на их полувысоте может быть обусловлено как увеличением размеров зерен, так и уменьшением микронапряжений в них. Однако, исключая возможность увеличения размеров кристаллитов ZrN при повышении температуры ввиду их разделения аморфной  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> матрицей, можно предположить, что основной причиной уменьшения параметра  $\beta$  является снижение уровня микронапряжений. Это обстоятельство позволяет связать ширину дифракционных линий фазы ZrN в покрытиях, отожженных при температуре 1000 °С, исключительно с размером ( $D$ ) самих кристаллитов ZrN и оценить его по соотношению Дебая-Шеррера [4]:

$$D = \frac{0,94\lambda}{\beta \cdot \cos\theta} . \quad (1)$$

Используя параметр  $\beta$ , определенный из результатов РСА (рисунок 1), размер кристаллитов ZrN составляет 34 нм.

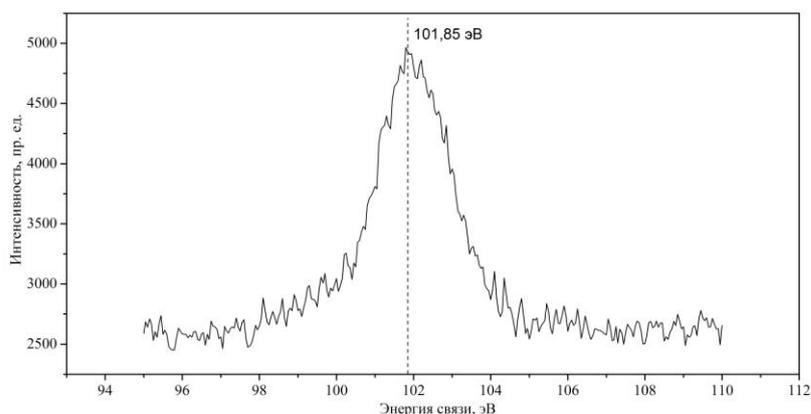


Рисунок 2 – Участок РФЭС-спектра покрытий ZrSiN

При термическом воздействии на покрытия ZrSiN при температуре 1200 °С происходит распад нитрида циркония ZrN с выделением свободного циркония, который вследствие повышенной диффузионной подвижности вступает в реакцию с атомами кремния, образуя при этом дисилицид циркония ZrSi<sub>2</sub>, что подтверждается результатами РСА (рисунок 1).

Таким образом, магнетронное распыление мишеней циркония и кремния позволяет сформировать нанокompозитные системы, состоящие из рентгеноаморфной матрицы  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> с включенными в нее кристаллическими частицами ZrN, фазовый состав которых характеризуется термической стабильностью при температуре до 1000 °С.

#### Список литературы:

1. Structure and properties of magnetron sputtered Zr-Si-N films with a high ( $\geq 25$  at. %) Si content / J. Musil [et al.] // *Thin Solid Films*. – 2005. – V. 478. – P. 238–247.
2. Thermal stability of magnetron sputtered Zr-Si-N films / R. Daniel [et al.] // *Surface and Coatings Technology*. – 2006. – V. 201. – P. 3368–3376.
3. Structural changes in Zr-Si-N films vs. their silicon content / D. Pilloud [et al.] // *Surface and Coatings Technology*. – 2004. – V. 180–181. – P. 352–356.
4. Русаков, А. А. Рентгенография металлов / А. А. Русаков. – М.: Атомиздат, 1977. – 480 с.

The effect of thermal annealing at temperatures of 800-1200 °С on the phase composition of ZrSiN formed by reactive magnetron sputtering has been studied in the present work.

*Сувалов Андрей Михайлович*, студент 3 курса БГУ, Минск, Беларусь, Suvalov.Andrew@gmail.com.

Научный руководитель – *Углов Владимир Васильевич*, доктор физико-математических наук, профессор, БГУ, Минск, Беларусь, Uglov@bsu.by.

УДК 621.382.002

В. М. ТИТОВА

### ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЭНЕРГИИ ВТОРИЧНОГО ИОННОГО ПУЧКА НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОКРЫТИЙ ИЗ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ

Исследовано влияние энергии ионов на характеристики покрытий из SiO<sub>2</sub>, полученных осаждением из ионного пучка. Установлено, что увеличение энергии приводит к уменьшению диэлектрической проницаемости и пропускания покрытий.

Проведено исследование влияния энергии ионов вторичного пучка на структурно-фазовые, электрофизические и оптические характеристики покрытий из диоксида кремния, полученных осаждением из вторичного ионного пучка. Экспериментальные исследования проводили на установке ВУ-1А, оснащенной ионным источником на основе ускорителя с анодным слоем. В качестве рабочих газов использовались смесь моносилана с аргоном (5 % SiH<sub>4</sub>+ 95 % Ar) и кислород. Покрытия из двуокиси кремния наносились на

неподвижные подложки из кремния и стекла. Температура подложек составляла 150–180 °С. Парциальное содержание кислорода составляло  $(1,5–1,8) \cdot 10^{-4}$  мм рт. ст., ускоряющее напряжение – 3,0 кВ, ток разряда – 100 мА, потенциал диафрагмы – 0–190 В. Исследовано влияние энергии ионов на диэлектрическую проницаемость  $\epsilon$ , тангенс угла диэлектрических потерь  $\text{tg}\delta$  и электрическую прочность  $E_{\text{пр}}$ . Величина энергии ионов изменялась путем варьирования напряжения на диафрагме  $U_d$ . Скорость нанесения изменялась в диапазоне 0,28...0,6 нм/с. Результаты измерений электрофизических параметров приведены в табл. 1.

Таблица 1– Результаты измерений электрофизических параметров пленок диоксида кремния при варьировании напряжения на диафрагме

№	$P_{O_2}$ , мм рт. ст.	$P_{SiH_4}$ , мм рт. ст.	$U_d$ , В	$I_p$ , мА	$T_{\text{п}}$ , °С	$\epsilon$	$\text{tg}\delta$	$E_{\text{пр}}$ , В/см
1	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$3,2 \cdot 10^{-4}$	0	100	180	4,55	0,472	$6,3 \cdot 10^4$
2	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-4}$	35	100	150	3,65	0,614	$8,6 \cdot 10^4$
3	$1,65 \cdot 10^{-4}$	$3,3 \cdot 10^{-4}$	100	100	150	1,41	0,718	$6,0 \cdot 10^5$
4	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$3,1 \cdot 10^{-4}$	190	100	150	1,73	0,884	$2,4 \cdot 10^5$

Установлено, что с увеличением  $U_d$  (увеличивается энергия ионов) происходит уменьшение значений  $\epsilon$ . Тангенс угла диэлектрических потерь и электрическая прочность при этом возрастают. Повышение электрической прочности можно связать с увеличением плотности пленок.

Энергия ионов во вторичном пучке зависит также и энергии ионов первичного пучка, которая определяется ускоряющим напряжением на аноде. Были проведены исследования по влиянию ускоряющего напряжения  $U_a$  на свойства пленок диоксида кремния. Покрываются наносились на неподвижные подложки из кремния и стекла. Температура подложек составляла 150–160 °С. Парциальное содержание кислорода составляло  $(1,4–1,8) \cdot 10^{-4}$  мм рт. ст., ток разряда 90–100 мА, потенциал диафрагмы – 0 В. Скорость нанесения находилась в пределах 0,6...2,25 нм/с. Повышение скорости достигалось за счет уменьшения расстояния диафрагма-подложка с 3,2 до 1,4 см. Результаты измерений электрофизических параметров пленок приведены в табл. 2.

Таблица 2 – Результаты измерений электрофизических параметров пленок диоксида кремния при варьировании напряжения на аноде

№	$P_{O_2}$ , мм рт. ст.	$P_{SiH_4}$ , мм рт. ст.	$U_a$ , кВ	$I_p$ , мА	$T_{\text{п}}$ , °С	$\epsilon$	$\text{tg}\delta$	$E_{\text{пр}}$ , В/см
1	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$3,3 \cdot 10^{-4}$	2,2	100	150	3,24	0,16	$1,6 \cdot 10^5$
2	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$3,4 \cdot 10^{-4}$	1,5	100	150	7,90	0,21	$3,0 \cdot 10^5$
3	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-4}$	3,0	100	150	2,43	0,14	$4,92 \cdot 10^4$
4	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-4}$	3,5	90	160	8,42	0,11	$8,15 \cdot 10^4$

Результаты измерений показывают, что повышение  $U_a$  способствует уменьшению диэлектрических потерь и снижению электрической прочности диэлектрика.

Измерение оптических параметров показало, что в видимом диапазоне коэффициент пропускания составлял 0,85–0,90 для пленок, полученных при  $U_d = 0$  В. В то же время при  $U_d = 100$  В пропускание снизилось до 0,73–0,75. На рисунках 1–2 приведены спектры пропускания и поглощения пленок  $SiO_2$ , полученных при разных напряжениях на диафрагме.

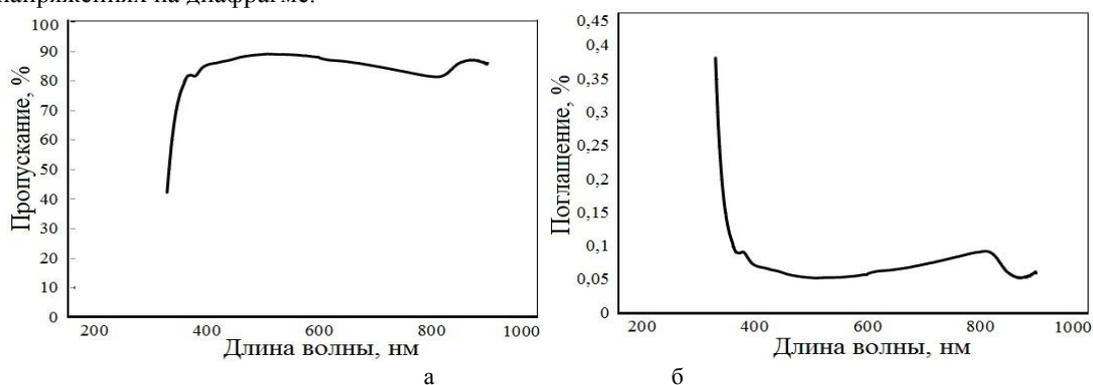


Рисунок 1 – Спектры пропускания (а) и поглощения (б) пленок, полученных при  $U_d = 0$  В

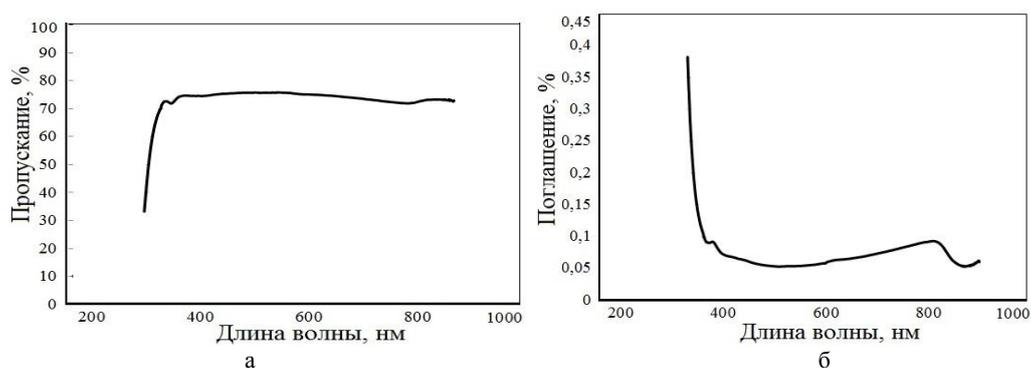


Рисунок 2 – Спектры пропускания (а) и поглощения (б) пленок, полученных при  $U_d = 100$  В

С целью идентификации состава и определения стехиометрии полученных пленок проводились измерения ИК спектров пропускания. Спектры регистрировались в спектральной области  $2000 \dots 400$   $\text{cm}^{-1}$  (рисунок 3).

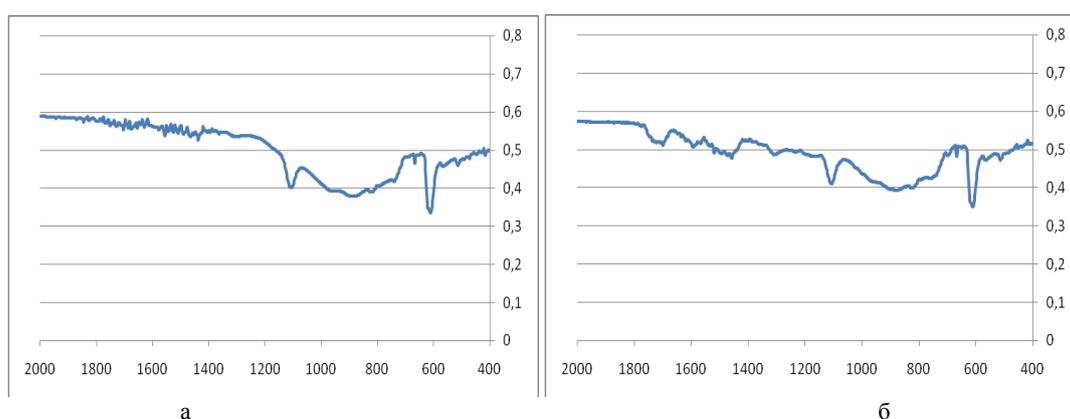


Рисунок 3 – ИК спектры поглощения пленок диоксида кремния, полученных при  $U_d = 0$  В (а) и  $U_d = 100$  В (б)

В этом диапазоне все полученные пленки имели три характерные полосы поглощения: полосу около  $620$   $\text{cm}^{-1}$ , полосу около  $\nu_{as} = 1085$   $\text{cm}^{-1}$ , соответствующую валентным антисимметричным колебаниям  $\text{Si} \leftarrow \text{O} \leftarrow \text{Si}$ . Покрытия, полученные при  $U_d = 100$  В, имели полосу около  $1640$   $\text{cm}^{-1}$ , соответствующую колебаниям связи О–Н (рисунок 3, б).

Influence of energy of ions on characteristics of coatings from  $\text{SiO}_2$ , received by deposition from an ion bunch is investigated. It is established, that the energy increase leads to reduction of dielectric permeability and transmission of coatings.

*Титова Виктория Максимовна*, студентка БГУИР, Минск, Беларусь, vikysik1000@mail.ru.

Научный руководитель – *Телеш Евгений Владимирович*, старший преподаватель БГУИР, Минск, Беларусь, etelesh@mail.ru.

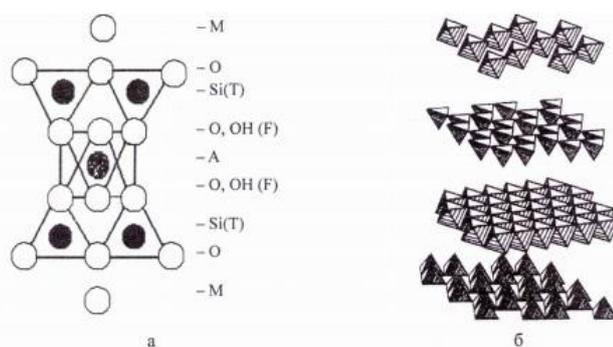
УДК 678.01:541.182

В. С. ТИХОНОВИЧ

### ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРИМЕСЕЙ НА ТЕРМОСТОЙКОСТЬ МОНОКРИСТАЛЛА ФЛОГОПИТА

Рентгеноструктурный анализ образцов с одинаковой степенью гидратации и с примерно одинаковыми составами, но с разными теплофизическими свойствами показал, что на термостойкость кристалла флогопита оказывает влияние не только гидратация и состав, но и минеральные примеси даже при их малой концентрации.

Термостойкость кристаллов слюд определяется числом циклов «нагрев-охлаждение» до появления изменений внешнего вида (цвета) и, следовательно, других свойств, например электропроводность. На термостойкость оказывает влияние степень гидратации слюд, связанная с проникновением воды в межслоевые промежутки [1]. Структура слюды представлена на рисунке 1.



а – полиэдрическая модель: М, Т, N – межслоевой тетраэдрический и октаэдрический катионы соответственно;  
б – разделение по полиэдрическим сеткам

**Рисунок 1 – Кристаллическая структура флогопита**

Слюды – это кристаллы, склонные к изоморфизму. Состав кристалла также оказывает влияние на термостойкость. Составы двух кристаллов флогопита с различной термостойкостью представлены в таблицах 1, 2.

Таблица 1– химический состав ковдорских флогопитов

№ п.п.	Образец	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO
1	КД-17	38,79	0,72	14,90	3,07	3,67	0,05	24,37	0,09
2	КД-18	38,75	0,91	14,86	3,41	3,22	0,05	24,27	0,02
3	Δ	0,04	0,19	0,04	0,34	0,45	–	0,10	0,07

Продолжение таблицы 1

№ п.п.	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	BaO	Li, Rb, Cs	H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	F
1	0,61	9,51	0,66	Следы	3,55	0,02	0,34
2	0,54	9,14	0,82	Следы	3,40	0,06	0,22
3	0,07	0,37	0,16	–	0,15	0,04	0,12

Таблица 2– Кристаллохимические формулы ковдорских флогопитов

№ п.п.	Образец	K	Na	Ca	Ba	Li, Rb, Cs	Σ <sub>M</sub>	Mg	Al <sub>окт</sub>	Fe <sup>+3</sup>	Fe <sup>+2</sup>	Mn
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
1	КД-17	0,861	0,084	0,007	0,018	0,002	0,972	2,577	0,000	0,164	0,218	0,003
2	КД-18	0,829	0,074	0,002	0,023	0,001	0,929	2,572	0,002	0,183	0,192	0,003
3	Δ	0,032	0,010	0,005	0,005	0,001	0,043	0,005	0,002	0,019	0,026	0,000

Продолжение таблицы 2

№п.п.	Ti	S <sub>N</sub>	Si	Al	S <sub>T</sub>	O	OH	F	S <sub>A</sub>	f	f <sub>ок</sub>
	11		12	13		14	15	16		17	18
1	0,038	3,000	2,753	1,247	4,000	9,990	1,933	0,077	12,00	14,104	42,947
2	0,049	3,000	2,756	1,244	4,000	9,992	1,958	0,050	12,00	14,200	48,796
3	0,002	0,000	0,003	0,003	0,000	0,002	0,025	0,027	0,000	0,096	5,849

Видно, что вариации состава не велики. Одинаковы у них и степень гидратации. В то же время термостойкость их существенно различная. Один из них выдерживает более 23 циклов «нагрев-охлаждение», другой приобретает серебристую окраску через 3 цикла. Для определения причин такого различия был применен рентгенографический метод (дифрактометр фирмы Bruker).

Характеристики базальных рефлексов приведены в таблице 3.

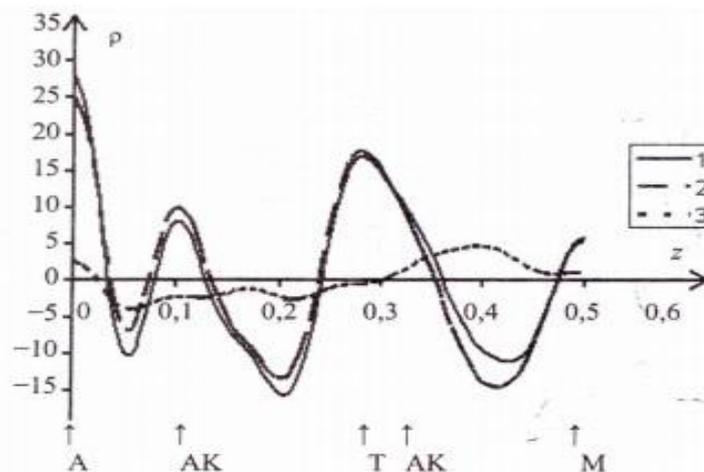
Таблица 3 – Характеристики базальных рефлексов

1	КД-17		КД-18		ΔF
	F <sup>2</sup>	F	F <sup>2</sup>	F	
1	1,145	1,07	14,376	3,79	-2,72
2	0,348	-0,59	1,588	-1,26	,067
3	61,152	7,82	42,723	6,54	1,28
4	17,083	4,13	24,178	4,92	-0,79
5	53,730	-7,33	71,480	-8,45	1,12
6	9,181	3,03	6,671	2,58	0,45

Продолжение таблицы 3

7	17,810	4,22	13,043	3,61	0,61
8	26,110	5,11	20,344	4,50	0,61
9	2,756	1,66	2,286	1,51	0,15
10	9,240	3,04	7,062	2,66	0,38
11	9,120	3,02	7,144	2,67	0,35
12	5,430	2,33	3,314	1,82	0,51
$\sum F^2$	312,103		214,199		2,62

На рисунке 2 приведены проекции электронной плотности на ось  $Z(\rho(Z))$  и результаты нулевого синтеза



обозначения атомов те же, что и на рисунке 1

**Рисунок 2 – Z-проекция электронной плотности(1-КД-18, 2-КД-17) и разностный синтез (3)**

Видно, что базальные рефлексы и функция  $\rho(Z)$  флогопитов примерно одинаковы, а рефлексы примесей различны. Следовательно, можно сделать вывод, что на термостойкость кристаллов слюд на ряду степени гидратации оказывает влияние минеральные примеси, даже если их концентрация мала,

*Список литературы:*

1. Мецик, М. С. Термические свойства слюд / М. С. Мецик. – Иркутск: Изд. ИГУ, 1986. – 286 с.
2. Кузнецова, Г.А. Минеральные включения во флогопитах с различной термостойкостью/ В.А. Лиопо, В.А. Струк, Л.П. Феокисова// Вестник ГрГУ 2013. – С 24 – 34.

XRD analysis of samples with the same degree of hydration and with approximately the same composition but with different thermal properties showed that the heat resistance of phlogopite crystal affects not only the hydration and composition, but also mineral impurities, even when a low concentration.

*Тихонович Виталий Сергеевич*, студент физико-технического факультета ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь, witalik.tihonowicz@mail.ru

Научный руководитель – *Лиопо Валерий Александрович*, д. ф.-м. н., профессор, профессор кафедры теор. физики ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь

УДК 547.546:532.133/14

А. В. ХОРОЛЬСКИЙ, С. А. СТЕЦЕНКО

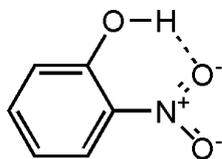
**МЕХАНИЗМ ВЯЗКОГО ТЕЧЕНИЯ НЕКОТОРЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ  
ОРГАНИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ С ВОДОРОДНЫМИ СВЯЗЯМИ**

По экспериментальным данным о температурных зависимостях плотности и кинематической вязкости о-нитрофенола, фенола и бензилового спирта проведены расчёты термодинамических величин вязкого течения согласно активационной теории Эйринга.

Для физики конденсированного состояния значительный интерес представляют фундаментальные аспекты исследования зависимости между молекулярным строением органических жидкостей и их физико-

химическими, теплофизическими, акустическими и другими свойствами. Путем исследования схожих по молекулярному строению жидкостей возможно определить закономерности влияния природы и положения заместителя на физические свойства жидкости. Поэтому целью нашей работы является выяснение влияния введения нитрогруппы в молекулу фенола в орто-положении на вязкие свойства ароматической органической жидкости, а также на термодинамические характеристики вязкого течения.

Объектами исследования стали органические жидкости со схожим строением, молекулы которых содержат бензольное кольцо и гидроксильные группы, ответственные за водородные связи – фенол и бензиловый спирт, а также нитропроизводная фенола – орто-нитрофенол (2-нитрофенол).



**Рисунок 1 – Образование внутримолекулярной водородной связи в о-нитрофеноле**

Нитрофенолы сильно ассоциированы за счёт образования водородных связей между гидроксильными и нитрогруппами. Интересно, что в о-нитрофеноле образуется внутримолекулярная водородная связь, и это обуславливает более низкую температуру плавления о-нитрофенола (рисунок 1). Мононитрофенолы – промежуточные продукты в синтезе аминафенолов и сернистых красителей. Орто- и пара-нитрофенолы являются таутомерами кетонитроновых кислот и на таутомерное равновесие влияет кислотность среды, а таутомерные формы имеют разную окраску, что позволяет использовать их как кислотно-основные индикаторы [1]. Однако нитрофенолы загрязняют почву возле ткацких фабрик, военных заводов и полигонов взрывчатых веществ, и текущие исследования нацелены на поиск методов извлечения нитросоединений из грунтов и вод [2].

Экспериментальные исследования плотности и кинематической вязкости о-нитрофенола ( $\text{HO-C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ ) и фенола ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ ) были проведены от температур плавления до 363 К, а бензилового спирта ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$ ) – в температурном интервале 293-363 К. Плотность измерялась пикнометрическим методом с погрешностью 0,05 %, кинематическая вязкость получена с помощью капиллярного вискозиметра с погрешностью 2 %. Экспериментальные данные о плотности и сдвиговой вязкости исследованных органических жидкостей представлены в таблице 1.

В результате эксперимента получены данные о температурных зависимостях плотности  $\rho = \rho(T)$  и кинематической вязкости  $\nu = \nu(T)$  исследуемых жидкостей. Сдвиговую вязкость рассчитывали по известной формуле из экспериментальных данных:

$$\eta_S = \rho \nu. \quad (1)$$

Анализ экспериментальных данных, полученных пикнометрическим методом, показывает, что температурные зависимости плотности исследованных объектов носят линейный характер. Отметим, что наличие нитрогруппы в орто-положении приводит к резкому возрастанию (в 6 раз!) сдвиговой вязкости о-нитрофенола в сравнении с фенолом.

Таблица 1 – Экспериментальные данные о плотности и вязкости исследованных органических жидкостей

$T, \text{K}$	$\rho, \text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$	$\eta_S \cdot 10^3, \text{Па} \cdot \text{с}$	$\rho, \text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$	$\eta_S \cdot 10^3, \text{Па} \cdot \text{с}$	$\rho, \text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$	$\eta_S \cdot 10^3, \text{Па} \cdot \text{с}$
	О-нитрофенол		Фенол		Бензиловый спирт	
293					1045,6	6,26
303					1037,8	4,50
313					1030,0	3,30
318	1301,8	24,62	1054,4	4,20	1025,9	2,85
323	1296,3	22,60	1049,7	3,55	1022,1	2,47
333	1285,1	18,93	1040,4	2,61	1014,3	1,88
343	1273,8	15,41	1031,1	2,00	1006,5	1,46
353	1262,5	12,56	1021,6	1,60	998,6	1,14
363	1251,1	10,54	1012,3	1,28	990,8	0,91

Убедившись в линейности зависимостей  $\ln \nu = f(T^{-1})$  для исследованных жидкостей, используем активационную теорию Эйринга [3] и запишем выражение для температурной зависимости сдвиговой вязкости:

$$\eta_S = \frac{hN_A}{\chi V_\mu} \exp\left(\frac{\Delta G_\eta^\ddagger}{RT}\right) = \frac{hN_A}{\chi V_\mu} \exp\left(-\frac{\Delta S_\eta^\ddagger}{R}\right) \exp\left(\frac{\Delta H_\eta^\ddagger}{RT}\right), \quad (2)$$

где  $h$  – постоянная Планка,  $N_A$  – постоянная Авогадро,  $\chi$  – трансмиссионный коэффициент, индивидуальный для каждой жидкой системы,  $V_\mu$  – молярный объем жидкости,  $\Delta G_\eta^\ddagger$  – свободная энергия Гиббса,  $\Delta H_\eta^\ddagger$  и  $\Delta S_\eta^\ddagger$  – энтальпия и энтропия активации вязкого течения.

Свободную энергию Гиббса рассчитаем согласно соотношению:

$$\Delta G_{\eta}^{\ddagger} = RT \ln \left( \frac{\eta V_{\mu}}{h N_A} \right) = RT \ln \left( \frac{\nu M}{h N_A} \right), \quad (3)$$

где  $M$  – молекулярная масса вещества. С помощью данных о температурной зависимости коэффициента кинематической вязкости исследуемых объектов рассчитана энтальпия активации вязкого течения  $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$ , а также запишем для энтропии активации вязкого течения  $\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$  следующее:

$$\Delta H_{\eta}^{\ddagger} = R \frac{\partial(\ln \nu)}{\partial(T^{-1})} \quad \text{и} \quad \Delta S_{\eta}^{\ddagger} = \frac{\Delta H_{\eta}^{\ddagger}}{T^*}, \quad (4)$$

где  $T^*$  – колебательная температура центра активного комплекса. Температуру плавления можно рассматривать как колебательную температуру процессов распределения и изменения числа межмолекулярных связей между молекулами в активном комплексе, поскольку при плавлении происходит резкое изменение механизма реакций разрыва и перераспределения межмолекулярных связей [3]. Термодинамические величины активации вязкого течения исследованных органических жидкостей представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Термодинамические величины активации вязкого течения исследованных органических жидкостей

Вещество	$T^*$ , К	$\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$ , кДж / моль	$\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$ , кДж / моль	$\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$ , Дж / (моль · К)
О-нитрофенол	318,65	23,78	17,01	53,4
Фенол	313,65	17,53	24,68	78,7
Бензиловый спирт	257,9	17,32	23,68	91,8

Термодинамические величины активации вязкого течения свидетельствуют о том, что в механизме вязкого течения ряда о-нитрофенол–фенол–бензиловый спирт возрастает роль энтропийного фактора. Как видно из таблицы 2, значения энтропии активации вязкого течения возрастают от о-нитрофенола до бензинового спирта, что свидетельствует о протекании процесса разупорядочения надмолекулярной структуры жидкости. Иначе говоря, уменьшение энтропии свидетельствует о локальном упорядочении молекул жидкости, т. е. жидкий о-нитрофенол более надмолекулярно структурирован, чем фенол.

Особенности физических свойств о-нитрофенола в сравнении с жидкостями со схожей молекулярной структурой позволяют предположить, что резкое увеличение вязкости и структурированности о-нитрофенола связано с образованием внутримолекулярной водородной связи, препятствующей ассоциации молекул.

#### Список литературы

1. Справочник химика / [Редкол.: Никольский Б.П. и др.]. – Л.: Химия, 1971. – Т. 2. – 1168 с.
2. Shirsath, D. S. Photocatalytic Removal of O-Nitrophenol from Wastewater by Novel an Eco-friendly Magnetic Nanoadsorbent / D. S. Shirsath, V. S. Shrivastava // International Journal of Environmental Research. – 2015. – Vol. 9, Issue 1. – P. 363-372.
3. Рид, Р. Свойства газов и жидкостей / Р. Рид, Дж. Праусниц, Т. Шервуд. – Л.: Химия, 1982. – 592 с.

Based on the density and viscosity experimental data using the Eyring equation thermodynamic properties of viscous flow of o-nitrophenol, phenol and benzyl alcohol were calculated.

*Хорольский Алексей Викторович*, аспирант Полтавского национального педагогического университета им. В. Г. Короленко, Полтава, Украина, khorolskiy.alexey@gmail.com.

*Стеценко Сергей Анатольевич*, аспирант Полтавского национального педагогического университета им. В. Г. Короленко, Полтава, Украина.

*Хлопов Андрей Михайлович*, кандидат физико-математических наук, доцент Полтавского национального педагогического университета им. В. Г. Короленко, Полтава, Украина.

Научный руководитель – *Руденко Александр Пантелеймонович*, доктор физико-математических наук, профессор, академик АН ВО Украины, Полтавский национальный педагогический университет им. В. Г. Короленко, Полтава, Украина, fizika\_rudenko@meta.ua.

УДК 54–31:537.31/.32:666.654

Б. Ю. ЦАВЕЛЬ, Н. С. КРАСУЦКАЯ, Т. В. ГАЛКОВСКИЙ

### ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЛОИСТЫХ КОБАЛЬТИТОВ

Путем перитектоидного разложения в окислительной среде кобальтитов кальция состава  $\text{Ca}_3\text{Co}_{3,8}\text{O}_{9+\delta}$ ,  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  и  $\text{Ca}_3\text{Co}_{4,2}\text{O}_{9+\delta}$  синтезирована фазово неоднородная керамика, изучены ее микроструктура, фазовый состав и

электротранспортные свойства. Показано, что создание в керамике фазовой неоднородности позволяет заметно улучшить термоэлектрические свойства материалов по сравнению с базовым однофазным кобальтитом кальция.

Явление термоэлектричества состоит во взаимопревращении тепловой и электрической энергии и лежит в основе разработки материалов для производства энергии из тепла, а также для охлаждения под действием электрического тока. Термоэлектрики находят практическое применение в самых различных областях науки и техники. Для достижения высоких значений термоэлектрической добротности требуется создать материал, который обладает высокой электропроводностью, большой термо-ЭДС и низкой теплопроводностью. Сочетание таких свойств – большая редкость, а сами свойства, как правило, тесно связаны между собой, что существенно сужает возможные области поиска новых эффективных материалов. В последнее время в качестве наиболее перспективной основы для разработки новых оксидных термоэлектриков *p*-типа рассматриваются слоистые кобальтиты натрия  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  и кальция  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  [1], поскольку их производные характеризуются высокими термоэлектрическими показателями и относительно низкой стоимостью.

Целью настоящей работы являлось исследование влияния термической предистории керамики на основе слоистого кобальтита кальция на ее фазовый состав, физико-химические и функциональные свойства, а также изучение возможности улучшения термоэлектрических характеристик материалов на основе  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  путем создания в них фазовой неоднородности.

В керамике на основе слоистого кобальтита кальция фазовая неоднородность может быть создана различными способами – введением в шихту на стадии синтеза или спекания второй, примесной фазы, варьированием катионной стехиометрии исходной шихты таким образом, чтобы целевой состав находился за границами области гомогенности  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  (по данным [2], на воздухе слоистый кобальтит кальция может быть получен в диапазоне составов  $\text{Ca}_3\text{Co}_{3,87}\text{O}_{9+\delta}$ – $\text{Ca}_3\text{Co}_{4,07}\text{O}_{9+\delta}$ ), а также термической обработкой (отжигом) керамики при температурах, превышающих температуру перитектоидного разложения  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  ( $T_p \approx 1273\text{K}$  [2] в атмосфере кислорода) по реакции  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} \leftrightarrow \text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6 + (\text{Co},\text{Ca})\text{O}$ . В данной работе для создания фазовой неоднородности в керамике на основе слоистого кобальтита кальция были использованы два последних подхода.

Керамику номинального состава  $\text{Ca}_3\text{Co}_{3,8}\text{O}_{9+\delta}$ ,  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ , и  $\text{Ca}_3\text{Co}_{4,2}\text{O}_{9+\delta}$  получали цитратным методом с использованием в качестве исходных реагентов  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (ч.д.а.) и  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (ч.д.а.) и лимонной кислоты  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  (ч.). На завершающей стадии образцы спекали в атмосфере кислорода в течении 6 ч при температуре 1243 К и 1293 К с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры.

Согласно данным РФА, проведенного при помощи рентгеновского дифрактометра D8 Advance Bruker AXS (Германия) ( $\text{CuK}_\alpha$  – излучение), все полученные образцы после окислительного отжига были, в пределах погрешности метода, однофазными и имели структуру слоистого кобальтита кальция  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ , что свидетельствует о том, что примесные фазы ( $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ ,  $(\text{Ca},\text{Co})\text{O}$ ) в образцах  $\text{Ca}_3\text{Co}_{3,8}\text{O}_{9+\delta}$ ,  $\text{Ca}_3\text{Co}_{4,2}\text{O}_{9+\delta}$ , спеченных в атмосфере кислорода при температурах 1243 К и 1293 К, находятся в количествах меньших, чем чувствительность метода РФА.

Кажущаяся плотность ( $\rho_{\text{эсп}}$ ) изученной керамики изменяется в пределах 2,53–2,86 г/см<sup>3</sup>, закономерно возрастая при увеличении температуры спекания, при этом наибольшее значение  $\rho_{\text{эсп}}$  наблюдается для образцов с избытком оксида кобальта (недостаток оксида кальция)  $\text{Ca}_3\text{Co}_{4,2}\text{O}_{9+\delta}$ , отожженного при температуре 1293 К.

Температурная зависимость удельной электропроводности ( $\sigma$ ) керамики на основе кобальтита кальция, измеренной на воздухе в интервале температур 300–1100 К четырехконтактным методом, носит полупроводниковый характер, при этом наибольшей электропроводностью характеризуется керамика  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ , отожженная в кислороде при температуре 1293 К. Коэффициент термо-ЭДС ( $S$ ) кобальтитов кальция, определенный на воздухе в интервале температур 300–1100 К относительно серебра, во всем исследованном интервале температур был положительным, что свидетельствует о том, что изученные материалы являются проводниками *p*-типа. Наибольшее значение коэффициента термо-ЭДС наблюдается для керамики состава  $\text{Ca}_3\text{Co}_{3,8}\text{O}_{9+\delta}$  спеченной при 1243 К ( $S_{1100} = 370$  мкВ/К).

Значения фактора мощности керамики на основе кобальтита кальция увеличиваются с ростом температуры и для образца состава  $\text{Ca}_3\text{Co}_{3,8}\text{O}_{9+\delta}$ , спеченного при температуре 1243 К в атмосфере кислорода, значительно выше, чем для базового однофазного слоистого кобальтита кальция  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ . Так, для керамики  $\text{Ca}_3\text{Co}_{3,8}\text{O}_{9+\delta}$ , спеченной при 1243 К в атмосфере кислорода, значение  $P$  при 800°С составляет 420 мкВт/(м·К<sup>2</sup>), что в 3,5 раза выше, чем для образца  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ , полученного на воздухе при температуре 1193К.

Полученные результаты позволяют сделать заключение о том, что создание в оксидных материалах фазовой неоднородности является перспективным методом улучшения их термоэлектрических свойств (в частности, повышения фактора мощности).

Работа выполнена в рамках ГПНИ «Функциональные и композиционные материалы, наноматериалы», подпрограмма «Кристаллические и молекулярные структуры» (задание 1.23).

## Список литературы:

1. Thermoelectric properties of highly grain-aligned and densified Co-based oxide ceramics / Y. Zhou [et al.] // J. Appl. Phys. – 2003. – Vol. 93, № 5. – P. 2653–2658.
2. Synthesis and Thermoelectric Properties of  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  Prepared by Sol-gel Method Using PVA / N. Lerssongkram [et al.] // KKU Res. J. – 2011. – Vol. 16, № 1. – P. 11–19.

Using peritectoid decomposition in oxidizing atmosphere from calcium cobaltites with composition of  $\text{Ca}_3\text{Co}_{3,8}\text{O}_{9+\delta}$ ,  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  and  $\text{Ca}_3\text{Co}_{4,2}\text{O}_{9+\delta}$  the phase inhomogeneous ceramics was synthesized and its microstructure, phase composition and electrotransport properties was studied. It was shown that creation the phase inhomogeneity in ceramics give the possibility to improve thermoelectric properties of materials in comparison to the base monophase calcium cobaltite.

*Цавель Божена Юрьевна*; студентка 5-го курса факультета химической технологии и техники БГТУ, Минск, Беларусь  
*Красуцкая Наталья Сергеевна*; младший научный сотрудник кафедры физической и коллоидной химии БГТУ, Минск, Беларусь

*Галковский Тимур Вячеславович*, студент 3-го курса факультета химической технологии и техники БГТУ, Минск, Беларусь

Сведения о научных руководителях:

*Клындюк Андрей Иванович*, к.х.н., доцент, доцент кафедры физической и коллоидной химии БГТУ, Минск, Беларусь, kai\_17@rambler.ru

*Чиждова Екатерина Анатольевна*, к.х.н., доцент кафедры физической и коллоидной химии БГТУ, Минск, Беларусь, kato\_@rambler.ru

УДК 535.21:621.357.77

П. И. ШУПАН, И. Г. СЕРГИЕНКО

### ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ, ПОЛУЧЕННЫХ ИМПУЛЬСНОЙ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИЕЙ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА В ЖИДКОСТИ

Импульсной лазерной абляцией промышленного политетрафторэтилена в этаноле получены кинетически устойчивые растворы, содержащие высокодисперсные частицы. С помощью метода атомно-силовой микроскопии определены размерные характеристики продуктов абляции фторопласта-4.

В настоящее время перспективным методом получения наночастиц и наноструктур является импульсная лазерная абляция (ИЛА) твердых мишеней в газовых и жидких средах. Практический интерес представляет ИЛА твердых тел в жидкостях, так как данный способ позволяет получать кинетически устойчивые суспензии или коллоидные растворы, содержащие наночастицы. ИЛА твердых тел в жидкости является простым и быстрым способом синтеза наночастиц различного типа и структур. Стоит отметить, что свойства генерируемых наночастиц – форма, размер, распределение по размерам, состав и структура – зависят как от параметров лазера, а именно длина волны излучения, энергия в импульсе, так и от условий среды, в которой происходит абляция твердых тел [1-3].

Практический интерес представляет ИЛА политетрафторэтилена (ПТФЭ), обладающий, как известно, высокой химической и механической стойкостью, антифрикционными свойствами и широко применяемый в технике, машиностроении и других областях. Получение полимерных наночастиц является актуальным в связи с развитием методов их получения и методов их исследования [4].

В качестве мишени при проведении ИЛА использовали политетрафторэтилен марки Ф-4 по ГОСТ 10007-80; в качестве жидкой среды использовали этанол. Абляцию проводили неодимовым лазером LS-2147 с длиной волны 532 нм; частота импульсов – 1 Гц. Энергия в импульсе составляла 75 мДж. Количество импульсов – 300, длительность импульсов – 30 нс (16 нс на полувысоте импульса). Лазерное излучение фокусировалось на мишени, находящейся под слоем этанола на глубине 6 мм. При лазерной абляции ПТФЭ в этаноле наблюдалось незначительное помутнение жидкости.

Для получения информации об общем виде и размерных характеристиках продуктов абляции пробы суспензий в виде капель наносились на подложку из кварцевого стекла. После того, как суспензия высохла, образцы изучали на атомно-силовом микроскопе NT-206. Сканирование проводили на воздухе, при нормальных условиях и комнатной температуре с использованием кантилевера CSC 38/AIBS жесткостью 0,03 Н/м.

На рисунке 1 представлены изображения частиц, полученные в результате ИЛА ПТФЭ в этаноле. Видно, что помимо скопления наноразмерных частиц, присутствуют крупные частицы субмикронного уровня, что, вероятно, связано с самоорганизацией с течением времени.

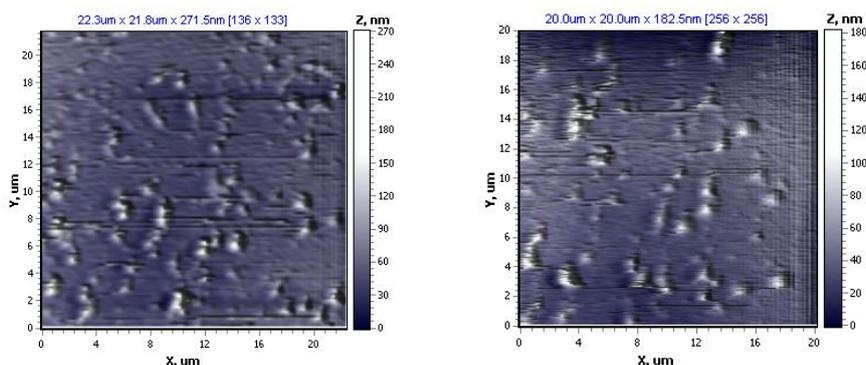


Рисунок 1 – АСМ-изображения частиц, полученных импульсной лазерной абляцией ПТФЭ в этаноле

Распределение частиц, полученных при лазерной абляции ПТФЭ в этаноле, по размерам показано на рисунке 2. Установлено, что основное количество продуктов лазерной абляции представляет собой устойчивые агрегаты размером от 20 до 80 нм (по оси Z на АСМ-изображениях). Доля как более мелких, так и более крупных частиц незначительна.

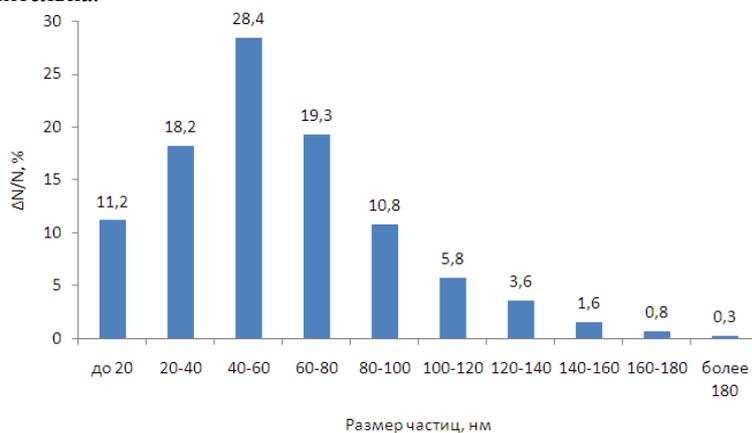


Рисунок 2 – Гистограмма распределения частиц, полученных при лазерной абляции политетрафторэтилена в этаноле, по размерам, %

В работе [4] установлено, что размер частиц, образующихся при ИЛА ПТФЭ в дистиллированной воде, зависит как от энергии в импульсе, так и от длины волны. Очевидно, что при различных параметрах и режимах ИЛА ПТФЭ в этаноле будут образовываться частицы с различными характеристиками, в том числе и размерными.

Таким образом, установлено, что импульсная лазерная абляция ПТФЭ в этаноле позволяет получать кинетически устойчивые растворы с содержанием частиц нанометрового и субмикронного уровня. Атомно-силовая микроскопия позволяет определять размерные характеристики частиц.

#### Список литературы

1. Макаров, Г. Н. Применение лазеров в нанотехнологии: получение наночастиц и наноструктур методом лазерной абляции и лазерной нанолитографии / Г. Н. Макаров // Успехи физических наук, Том 183, №7. – июль 2013. – с. 673-718.
2. Петровская, А. В. Образование наноструктур в результате лазерной абляции металлов в жидкостях и их свойства / А. В. Петровская, Г. А. Шафеев, А. В. Симакин // Научная сессия МИФИ-2007. Сборник научных трудов. – 2007. – Т.4: Лазерная физика. – С. 60-61.
3. Лещик, С. Д. Размерные характеристики частиц, полученных методом импульсной лазерной абляции твердых тел в жидкости / С. Д. Лещик, К. Ф. Зноско, П. И. Шупан // Промышленность региона: проблемы и перспективы инновационного развития: материалы III междунар. науч.-техн. конф. (Гродно, 16-17 мая 2013 г.) / М-во образования Респ. Беларусь [и др.]; редкол.: В. А. Струк (гл. ред.) [и др.]. – Гродно: ГрГУ, 2013. – С. 72-74.
4. Лещик, С. Д. Получение наночастиц методом импульсной лазерной абляции политетрафторэтилена в жидкости и исследование их размерных характеристик / С. Д. Лещик, К. Ф. Зноско, П. И. Шупан, И. А. Волков // Новые технологии и материалы, автоматизация производства: материалы междунар. науч.-техн. конф., Брест, 29–30 октября 2014 г. – Брест: БрГТУ, 2014. – С. 153–155.

Pulsed laser ablation of industrial polytetrafluoroethylene in ethanol obtained kinetically stable solutions containing fine particles. Using the method of atomic force microscopy identified the dimensional characteristics of ablation products PTFE-4.

Шупан Павел Иванович, аспирант факультета инновационных технологий машиностроения ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь, shupan\_pi@grsu.by.

Сергиенко Иван Геннадьевич, магистрант факультета инновационных технологий машиностроения ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь, ivan.mailforwork@mail.ru

Научный руководитель – Лешик Сергей Дмитриевич, кандидат технических наук доцент, факультет инновационных технологий машиностроения, ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь, s.lesh@grsu.by.

УДК 541.49

И. В. ЯКОВЕЦ, К. Д. ТИХОНОВ

### ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ 5,10,15,20-ТЕТРА-(ПАРА-СУЛЬФОФЕНИЛ) ПОРФИРИНА С МЕТИЛ- $\beta$ -ЦИКЛОДЕКСТРИНОМ

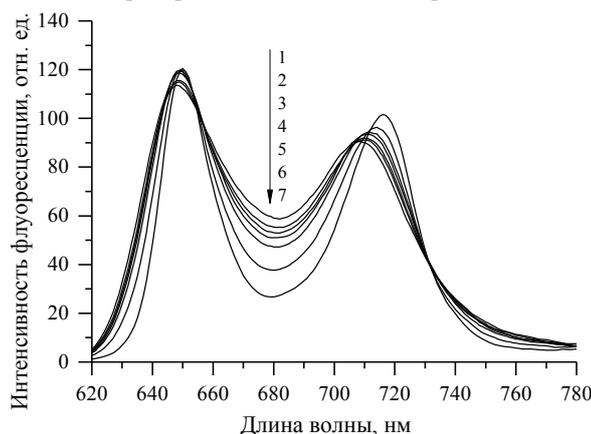
Определены стехиометрия и константа ассоциации комплексов включения 5,10,15,20-тетра-(пара-сульфофенил)порфирина с метил- $\beta$ -циклодекстрином. Показано, что для точного определения константы ассоциации, необходимо учитывать процессы самоассоциации молекул порфирина.

Семейство циклодекстринов (ЦД), циклических олигосахаридов, включает в себя три основных типа:  $\alpha$ -ЦД,  $\beta$ -ЦД и  $\gamma$ -ЦД, макрокольца которых состоят из шести, семи и восьми остатков D-глюкопиранозы соответственно. ЦД широко применяются в фармакологии, биотехнологическом, химическом и нанотехнологическом производствах. Применение ЦД обусловлено их уникальной способностью образовывать комплексы типа «гость-хозяин» со множеством органических и неорганических соединений.

Хорошо известно, что производные  $\beta$ -циклодекстрина с высокой эффективностью образуют комплексы включения с арилзамещёнными порфиринами [1]. Комплексы арилзамещённых порфиринов с циклодекстринами широко используются для создания супрамолекулярных структур с уникальными фотофизическими и фотохимическими свойствами. Успешное использование подобных структур невозможно без детальных знаний точных количественных характеристик комплексообразования, в том числе констант ассоциации (КА). Следует отметить, что в настоящее время литературные данные, относящиеся к определению констант ассоциации  $\beta$ -ЦД и арилзамещённых порфиринов, весьма противоречивы [1-3].

В данной работе использовали 5,10,15,20-тетра-(пара-сульфофенил)порфирин (ТСФП) – типичный арилзамещённый порфирин. В литературе показано, что ТСФП эффективно образует комплексы включения с производными  $\beta$ -циклодекстрина, в том числе с метил- $\beta$ -циклодекстрином (м- $\beta$ -ЦД) [1]. Образование комплексов между ТСФП и ЦД ведёт к изменениям фотохимических и фотофизических свойств молекул ТСФП [2]. Основной целью данной работы явилось определение констант связывания м- $\beta$ -ЦД с ТСФП и изучение факторов, влияющих на значения «кажущейся» КА.

На рисунке 1 представлены спектры флуоресценции водных растворов ТСФП при титровании метил- $\beta$ -циклодекстрином. Спектр флуоресценции ТСФП состоит из двух разрешённых полос с максимумами 650 нм и 710 нм. При связывании молекулы порфирина с м- $\beta$ -ЦД наблюдается уменьшение полуширины и длинноволновое смещение обеих полос спектра испускания, а также небольшое увеличение квантового выхода флуоресценции. Аналогичные изменения претерпевают полосы спектра поглощения ТСФП.

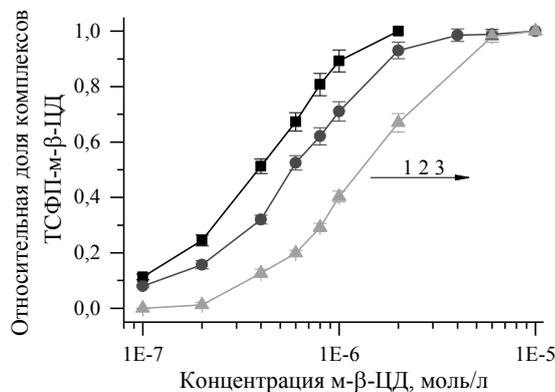


Концентрации м- $\beta$ -ЦД увеличиваются в порядке 1→7: 0;  $4.0 \times 10^{-7}$ ;  $6.0 \times 10^{-7}$ ;  $8.0 \times 10^{-7}$ ;  $1.0 \times 10^{-6}$ ;  $2.0 \times 10^{-6}$ ;  $6.0 \times 10^{-6}$  моль/л. Концентрация ТСФП –  $1.0 \times 10^{-6}$  моль/л. Температура 25 °С. Растворитель – фосфатно-солевой буфер (pH 7.35).  $\lambda_{\text{возб}} = 413$  нм.

Рисунок 1 – Спектры флуоресценции ТСФП в водном растворе, содержащем различные концентрации м- $\beta$ -ЦД.

Для определения относительной доли ТСФП связанного с м-β-ЦД спектр флуоресценции представляли в виде суммы спектров свободного ТСФП и ТСФП, связанного с м-β-ЦД. Изменения интенсивности флуоресценции на длинах волн 650 нм и 680 нм позволили получить кривые титрования водных растворов ТСФП различной концентрации (рис. 2).

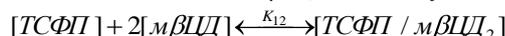
Для определения значений КА было проведено математическое моделирование кривых титрования. С этой целью проводилась аппроксимация кривых титрования математическими моделями, описывающими образование комплексов с различной стехиометрией. В качестве критерия качества аппроксимации использовался скорректированный коэффициент детерминации  $R^2$ .



Концентрации ТСФП увеличиваются в порядке 1→3:  $6.0 \times 10^{-8}$ ;  $1.0 \times 10^{-7}$ ;  $1.0 \times 10^{-6}$  моль/л

Рисунок 2 – Кривые титрования растворов ТСФП м-β-ЦД

Установлено, что полученные экспериментальные данные наиболее точно описываются моделью для стехиометрии комплекса 1:2. Данный результат подтверждается независимым методом определения стехиометрии с помощью графика Жоба. Данная математическая модель описывает кривые титрования в случае образования тримолекулярного комплекса ТСФП/м-β-ЦД<sub>2</sub> по следующей схеме:



где  $K_{12}$  – константа ассоциации комплекса ТСФП-(м-β-ЦД)<sub>2</sub>,  $[м\beta ЦД]$  и  $[ТСФП]$  – концентрации м-β-ЦД и ТСФП в растворе. В этом случае относительная доля комплексов ( $N$ ), определяется следующим образом:

$$N = \frac{K_{12}[м\beta ЦД]^2}{1 + K_{12}[м\beta ЦД]^2}$$

В таблице 1 представлены полученные значения констант ассоциации  $K_{12}$  в соответствии с выбранной моделью при различных концентрациях ТСФП в растворе.

Таблица 1 – Значения константы ассоциации  $K_{12}$  в зависимости от концентрации ТСФП

Параметры аппроксимации	Концентрация ТСФП, моль/л		
	$6.0 \times 10^{-8}$	$1.0 \times 10^{-7}$	$1.0 \times 10^{-6}$
$K_{12}, (\text{моль/л})^{-2}$	$6.8 \times 10^{12}$	$2.9 \times 10^{12}$	$6.4 \times 10^{11}$
$R^2$	0.9886	0.9916	0.9953

Из полученных результатов следует, что значение «кажущейся» КА сильно зависит от концентрации ТСФП. Так, при уменьшении концентрации в 17 раз, значение КА увеличивается более чем в 10 раз. Возникает вопрос о природе наблюдаемых изменений. Хорошо известно, что в водных растворах арилзамещённые порфирины склонны к самоорганизации с образованием супрамолекулярных структур по типу J-агрегатов. По всей видимости, данный процесс конкурирует с процессом комплексообразования порфиринов с ЦД. С увеличением концентрации ТСФП, агрегация становится более интенсивной и наблюдается существенное уменьшение «кажущейся» константы ассоциации  $K_{12}$ . При уменьшении концентрации, интенсивность агрегации снижается и величина «кажущейся» КА должна выходить на «плато». Точное значение КА можно получить путём экстраполяции к малым концентрациям порфирина, при этом степень зависимости «кажущейся» КА от концентрации определяется соотношением между константой самоассоциации молекул порфирина и константой ассоциации порфирина с ЦД. Установленный эффект влияния агрегации молекул порфирина на процессы связывания порфирина с ЦД позволяют объяснить расхождения в литературных данных, полученных разными авторами.

*Список литературы*

1. Host-guest complexes of anionic porphyrin sensitizers with cyclodextrins / J. Mosinger [et. al.] // J. Porphyrins Phthalocyanines. – 2002. – Vol. 6. – P. 514-526.
2. Lang, K., Mosinger, J., Wagnerová, D.M. Photophysical properties of porphyrinoid sensitizers non-covalently bound to host molecules; models for photodynamic therapy / K. Lang, J. Mosinger, D.M. Wagnerová // Coordination Chemistry Reviews. – 2004. – Vol. 248. – P. 321–350.
3. Hamai, S., Koshiyama, T. / Electronic absorption, fluorescence, and circular dichroism spectroscopic studies on the inclusion complexes of tetrakis(4-sulfonatophenyl)porphyrin with cyclodextrins in basic aqueous solutions / S. Hamai, T. Koshiyama // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. – 1999. – Vol. 127. – P. 135–141.

The process of complexation between tetrakis-(*para*-sulfonatophenyl) porphyrin (TSPP) and methyl- $\beta$ -cyclodextrin in aqueous solutions has been studied. It was obtained, that the apparent association constant was depended on the concentration of TSPP. It was suggested, that the observed variability of association constant appeared as a result of TSPP aggregation.

*Яковец Илья Владимирович*, БГУ, Минск, Беларусь. [vi prorok@mail.ru](mailto:vi prorok@mail.ru)

*Тихонов Константин Дмитриевич*, БГУ, Минск, Беларусь.

Научный руководитель – *Зорин Владимир Петрович*, доцент, к.б.н., БГУ, Минск, Беларусь. [vrzarin@mail.ru](mailto:vrzarin@mail.ru)