

Секция 1

ИЗУЧЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ
КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

УДК 538.913

А. Ю. АЛЕКСЕЕВ

ФОНОННЫЕ СВОЙСТВА ОБЪЁМНОГО И ДВУМЕРНОГО
КРИСТАЛЛОВ ДИСУЛЬФИДА МОЛИБДЕНА

Проведены расчёты фононных спектров и плотности состояний фононов в объёмном кристалле и в кристалле мономолекулярной толщины дисульфида молибдена. Проведено их сравнение с ранее опубликованными экспериментальными и теоретическими результатами. Получена наблюдающаяся в экспериментах зависимость частот фононов при переходе от объёмного кристалла к одному мономолекулярному слою.

Открытие необычных свойств графена, представляющего собой слой атомов углерода моноатомной толщины, образующих гексагональную кристаллическую решетку, дало новое направление в науке – изучение различных свойств двумерных кристаллов. Среди различных объёмных материалов можно выделить материалы, имеющие слоистую структуру, в которой отдельные слои с гексагональной кристаллической решеткой связаны друг с другом слабо, а связь между атомами одного слоя сильна, как это имеет место в графите. В группу таких материалов со слоистой структурой входят дихалькогениды тугоплавких металлов (ДТМ).

ДТМ образуют слоистые структуры вида $X-Me-X$ (где X – атом халькогена (S, Se, Te), а Me – атом тугоплавкого металла (Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W)). При этом атомы халькогена расположены в двух плоскостях, между которыми находится плоскость из атомов металла, как показано на рисунке 1.

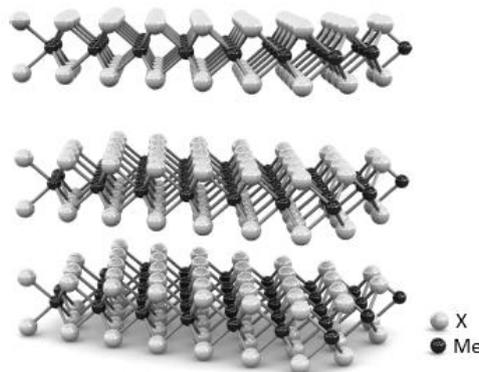


Рисунок 1 – Слоистая структура объёмных дихалькогенидов тугоплавких металлов:
X – атом халькогена, Me – металла

Некоторые ДТМ, в частности дихалькогениды молибдена и вольфрама, при понижении размерности до одного мономолекулярного слоя (монослоя) превращаются из непрямозонных полупроводников в прямозонные, в отличие от графена, который, как правило, является проводником. Ширины запрещённой зоны для монослоёв ДТМ лежат в пределах 1–2 эВ. Продемонстрирована возможность создания различных электронных и оптоэлектронных приборов на их основе [1].

Целью данной работы является определение возможности моделирования фононных свойств данного класса материалов, с ограниченными вычислительными ресурсами, а также выявление закономерностей изменений фононных спектров и плотности состояний фононов при переходе от объёмного кристалла дисульфида молибдена (MoS_2) к его монослою.

Моделирование фононных свойств исследуемых структур проводили с помощью программного пакета phonopy [2], а расчёт силовых констант осуществляли с использованием программного пакета Vienna Ab-initio Package Simulation (VASP) методом DFPT (density functional perturbation theory) [3]. Для корректного учёта ван-дер-ваальсовского взаимодействия между слоями использовали функционал optB86b-vdW [4].

Элементарная ячейка объёмного MoS_2 включает в себя два слоя, трансляции которых во всех направлениях приводит к идеальной структуре кристалла MoS_2 . При моделировании свойств монослоя MoS_2 элементарная ячейка состоит из одного такого слоя и слоя вакуума толщиной порядка 20 Å для предотвращения влияния соседних слоёв при трансляции ячейки. Предварительные расчёты показали необходимость использования ячеек, увеличенных в три раза в направлениях, параллельных плоскости слоёв, и отсутствие необходимости увеличения ячейки в направлении, перпендикулярном плоскости слоёв, как для объёмного кристалла, так и для монослоя. Такие ячейки носят название суперячеек $3 \times 3 \times 1$.

Рассчитаны фоновые спектры и плотность состояний фононов для трёх случаев: для монослоя MoS_2 , для объёмного кристалла MoS_2 без использования функционала для корректного учёта сил Ван-дер-Ваальса и для объёмного кристалла MoS_2 с использованием функционала optB86b-vdW. Полученные частоты некоторых оптических мод в Γ -точке представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Рассчитанные частоты некоторых мод в Γ -точке

Мода	Частота в Γ -точке, см^{-1}			
	монослой	объем	объем (optB86b-vdW)	монослой
E_{2u}	–	288,5	279,7	–
E_{1g}	E''	291,1	282,2	291,7
E_{2g}^1	E'	391,0	377,8	395,3
E_{1u}	–	391,7	377,9	–
B_{1u}	–	414,1	400,9	–
A_{1g}	A_1	418,4	407,4	416,7
A_{2u}	A_2''	473,5	459,8	480,4
B_{2g}^1		477,8	464,3	–

Полученные результаты согласуются с результатами расчётов Molina-Sanchez и Wirtz [5], однако, при использовании функционала optB86b-vdW можно заметить относительно сильный сдвиг (около 10 см^{-1}) частот оптических фононов в объёмном материале по отношению к частотам фононов в монослое. Данный эффект не согласуется с экспериментальными результатами [6] и результатами ранее проведённых расчётов [5]. Поскольку в результатах расчёта без использования функционала optB86b-vdW данное смещение отсутствует, очевидно, что смещение вызвано применением функционала. Изучение и устранение данного смещения является объектом дальнейшего исследования.

Характер изменения частот фононов иллюстрируют две рамановские моды: E_{2g}^1 (E') и A_{1g} (A_1). Первой из них соответствуют колебания атомов молибдена и серы в плоскости слоёв, второй – колебания атомов серы перпендикулярно плоскости слоёв. Экспериментально полученные разности частот $\omega(E') - \omega(E_{2g}^1)$ и $\omega(A_1) - \omega(A_{1g})$ равны $2,2 \text{ см}^{-1}$ и $-4,6 \text{ см}^{-1}$ [6], а рассчитанные нами – $4,3 \text{ см}^{-1}$ и $-1,8 \text{ см}^{-1}$, соответственно. Таким образом, характер изменения частот мод согласуется с экспериментом. При переходе от объёмного кристалла MoS_2 к одному монослою частота моды A_{1g} уменьшается, что имеет логичное объяснение – при отсутствии влияния других слоёв атомы серы имеют большую «свободу движения», что обеспечивает уменьшение частоты их колебаний. Частота моды E_{2g}^1 , наоборот, увеличивается. Данная тенденция является менее очевидной, однако, её можно объяснить дальнедействующим кулоновским взаимодействием [5].

Таким образом, установлено, что для моделирования фоновых свойств MoS_2 оказывается достаточным использовать суперячейки размером $3 \times 3 \times 1$. Характер изменения рассчитанных фоновых свойств при переходе от объёмного кристалла MoS_2 к одному монослою согласуется с экспериментальными данными и ранее проделанными расчётами, что свидетельствует о правомерности выбранной модели расчёта фоновых свойств.

Список литературы

1. Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides / Q. H. Wang [and etc.]. // Nature nanotechnology. – 2012. – Vol. 7, № 11. – P. 699–712.
2. Welcome to phonopy [Electronic resource]. – Mode of access: <http://atztogo.github.io/phonopy/>. – Date of access: 11.02.2016.
3. Gonze, X. Perturbation expansion of variational principles at arbitrary order / X. Gonze // Phys. Rev. A. – 1995. – Vol. 52, № 2. – P. 1086–1094.
4. Klimes, J. Van der Waals density functionals applied to solids / J. Klimes, D. R. Bowler, A. Michaelides // Phys. Rev. B. – 2011. – Vol. 83, № 19. – P. 195131–13.
5. Molina-Sanchez, A. Phonons in single-layer and few-layer MoS_2 and WS_2 / A. Molina-Sanchez, L. Wirtz // Phys. Rev. B. – 2011. – Vol. 84, № 15. – P. 155413–8.

6. Anomalous Lattice Vibrations of Single- and Few-Layer MoS₂ / C. Lee [and etc.]. // ASC Nano. – 2010. – Vol. 4, № 5. – P. 2695–2700.

The phonon dispersion and density of phonon state of the MoS₂ bulk crystal and its monolayer were calculated and analyzed. The results are compared with the previously published experimental and theoretical data. The dependence of phonon frequency at the transition from bulk crystal to one monolayer, that observed in experiment was reproduced.

Алексеев Алексей Юрьевич, студент 4 курса факультета радиотехники и электроники, БГУИР, Минск, Беларусь, lucky.alexey94@gmail.com.

Научный руководитель – *Борисенко Виктор Евгеньевич*, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой микро- и нанoeлектроники БГУИР, Минск, Беларусь, borisenko@bsuir.by.

УДК 550.47: 543.427.4

С. Н. АНУЧИН, Н. Н. КУРЬЯН

РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ МИНЕРАЛЬНЫХ ВОД, РЕАЛИЗУЕМЫХ В РОЗНИЧНОЙ СЕТИ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

Приведено описание преимуществ рентгеновского спектрофлуориметра и принцип его работы. Проведён сравнительный анализ нескольких типов минеральных вод, реализуемых в розничной сети Республики Беларусь, методом РФА. Полученные результаты могут быть использованы для гигиенического нормирования оптимальных концентраций в соотношении макро- и микроэлементного баланса питьевых вод и пищевого рациона различных регионов РБ.

В последнее время особое внимание уделяется методологии и принципам гигиенического нормирования оптимальных концентраций и соотношений макро- и микроэлементов в питьевой воде и пищевом рационе различных регионов РБ. Это используется в системной оценке причинно-следственных связей между состоянием здоровья и воздействием факторов среды обитания.

В лабораторных исследованиях применяется настольный лабораторный энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный спектрометр *ElvaX CEP-01* (рентгеновская трубка с золотым (Au) анодом) который утвержден БелГИМ как тип средств измерений «Спектрометры энергий рентгеновского излучения CEP-01», который зарегистрирован в Госреестре под номером РБ 03 17 2616 10 и допущен к применению в РБ с 28.07.2005. Спектрометр создан для экспресс-анализа элементного состава веществ, находящихся в различных агрегатных состояниях. Для возбуждения характеристического излучения элементов в материале пробы используются тормозное излучение и характеристическое излучение материала анода. К-линии тяжелых элементов от родия до тантала принципиально могут быть возбуждены только с помощью тормозного излучения рентгеновской трубки. Элементы до молибдена возбуждаются Au К-излучением (энергия от 20,072 кэВ до 22,721 кэВ). Au К_{β1}-излучение с энергией 22,721 кэВ может возбудить элемент рутений. Легкие элементы до серы очень эффективно возбуждаются Au L-излучением с энергией от 2,694 до 2,834 кэВ[1].

При проведении испытаний предоставленных образцов вод (таблица 1) применялась МВИ.МН 4092-2011 «Методика выполнения измерений массовой доли химических элементов бария, железа, кадмия, калия, кальция, кобальта, марганца, меди, никеля, свинца, серы, стронция, сурьмы, титана, хлора, хрома, цинка, циркония в почве и донных отложениях методом рентгено-флуоресценции с использованием спектрометра энергий рентгеновского излучения CEP-01». Границы погрешности измерений (P=0,95) по данной методике составляют ± 30,0 % при измерении массовой доли химических элементов.

Таблица 1 – Исследованные образцы минеральной и питьевой воды

№ п/п	Наименование	Производитель	ТНПА	Скважина
1	Природная минеральная вода «Минская-4» хлоридно-натриевая, фторсодержащая (Мн-4)	ЗАО «МЗБН», г. Минск	СТБ 880	№ 4, 5, 7 (390, 380, 360 м) на терр. ЗАО «МЗБН»
2	Минеральная вода хлоридная натриевая фторсодержащая «Минская-4 легкая» (Мн-4л)	ЗАО «МЗБН», г. Минск	ТУ РБ 00392394.032	мин. вода из скв. № 3 (418 м) + пит. вода из скв. 6, 8, 9 (106, 280, 110 м) на терр. ЗАО «МЗБН»
3	Вода минеральная питьевая «Дарида» (ДР)	ЧП «Дарида», а/г. Ждановичи	ТУ ВУ 100162220.002	№ 2/97 и 3/01 глубиной 410 и 387 на терр.

4	Вода минеральная «Нарочанская-3» фторсодержащая, гидрокарбонатно-хлоридно-натриевая, слабоминерализованная (НРЧ)	ООО «Винокурня Нарочь» Мядельский р-н. а/г. Нарочь	ТУ РБ 190239501	№ 45302/89 318 м, № 26563/74 190 м
5	Вода минеральная «Аквилія» хлоридно-сульфатно-кальциево-натриевая, негазированная (АКВ)	СООО «Оазис Групп», г. Бобруйск	ТУ ВУ 690655159.007	№ 41/08 140 м № 1 «Аквилія» 247 м.
6	Вода минеральная гидрокарбонатно-хлоридно-натриевая, фторсодержащая «Фрост» (ФР)	ООО «Фрост и К» Брестская обл., Дрогичинский р-н., д. Хомск	ТУ РБ 190239501.047-2003	№ 1/2001 285 м № 34127/80 283 м.
7	Вода минеральная «Кстаги» хлоридно-натриевая, слабой минерализации (КС)	СООО «АкваТрайпл», г. Минск	ТУ РБ 800000440.003	питьевая № 2+минеральная № 2М (глубина не указана)
8	Вода природная питьевая «Боровая» (БОР)	ГП «БЕЛАРУСЬТОРГ», Витебская обл. Докшицкий р-н, г.п. Бегомль	ТУ РБ 00966671.164-96 РЦ ВУ 190239501.4.563-2013	№ 53860 – 46 м.

Таблица 2 – Аналитическая таблица сравнительной оценки макро- и микроэлементного состава минеральных вод по данным анализа РФА, мкг %

Вода Эл-т	Мн-4	Мн-4л	ДР	НРЧ	АКВ	ФР	КС	БОР
S	6300,85± 476,30	1074,47± 169,42	3847,79± 342,50	3396,41± 308,62	5705,56± 385,06	566,78± 125,01	3210,23 ± 322,10	490,36± 105,35
Cl	65581,93± 1004,10	15562,72 ± 420,99	38241,17 ± 704,91	27687,85 ± 575,39	9102,87± 317,58	35771,46 ± 648,57	38016,66 ± 723,87	2246,54± 147,39
Ca	618,34± 36,03	1215,32± 43,51	783,38± 37,13	3999,25± 80,87	2924,42± 66,57	73,78± 10,90	2046,33 ± 62,11	1018,62± 36,70
K	162,15± 21,46	111,40± 15,32	149,98± 18,98	128,66± 16,86	153,90± 17,76	251,07± 23,38	94,38± 15,52	117,39± 14,49
Cr	0,9± 0,35	0,22± 0,11	2,10± 0,70	1,19± 0,51	0,21± 0,12	0,22± 0,13	0,53± 0,26	-
Mn	0,67± 0,38	0,52± 0,27	1,18± 0,45	4,2± 0,83	0,32± 0,18	1,09± 0,42	1,25± 0,48	0,73± 0,31
Fe	0,12± 0,04	0,09± 0,06	0,55± 0,22	0,09± 0,08	0,18± 0,10	0,98± 0,26	0,11± 0,06	0,24± 0,13
Cu	0,81± 0,33	-	0,13± 0,07	1,01± 0,33	0,11± 0,07	1,86± 0,45	0,43± 0,23	0,40± 0,19
Zn	0,61± 0,21	0,13± 0,06	0,15± 0,08	25,47± 1,21	3,16± 0,41	0,60± 0,19	0,70± 0,22	2,31± 0,33
Se	0,04± 0,03	0,03± 0,02	0,07± 0,04	0,03± 0,02	0,06± 0,04	0,03± 0,02	0,08± 0,04	0,89± 0,15
Br	212,50± 2,81	105,30± 1,71	194,58± 2,48	115,00± 1,83	56,85± 1,24	266,85± 2,77	145,33± 2,21	58,6± 1,18
Mo	2,9± 0,37	1,42± 0,22	4,53± 0,42	2,77± 0,32	1,07± 0,19	4,40± 0,40	1,74± 0,27	1,99± 0,24
Co	0,33± 0,15	0,16± 0,09	0,09± 0,05	-	0,24± 0,05	-	-	0,28± 0,17

Результаты проведенных исследований позволили дать сравнительную оценку макро-, микроэлементного состава минеральных вод, присутствующих на рынке РБ (таблица 2). Микроэлементный потенциал

исследованных образцов питьевых и минеральных вод оценить на данном этапе исследований представляется преждевременным, т.к. физиологическая полноценность макро – и микроэлементного состава вод определяется достаточно ограниченными требованиями СанПин 10-124 РБ-99: указывается норматив физиологической полноценности питьевой воды (Са – 0,25-130 мг/л (в пересчёте < 7(10) ммоль/л.); К – 2-20 мг/л; Fe – 0,05-0,3 мг/л; Mn – 0,02-0,05 (0,1) мг/л; Zn – 0,05-5,0 мг/л.). Как видно из результатов исследования минеральных вод методом РФА по содержанию кальция образцы находились в пределах < 39-57 мг/л, т.е. в диапазоне физиологической нормы. Это относится так же к уровню калия (< 1,7 мг/л). По содержанию железа (< 0,01 мг/л), марганца (< 0,05 мг/л), цинка (< 0,02 мг/л) мин. воды характеризуются их концентрацией ниже и на нижней границе физиологической полноценности. Исключение составляет минеральная вода «Нарочанская-3» с содержанием цинка равным 0,25 мг/л т.е. соответствующим физиологической норме [2,3].

Список литературы

1. БелГИМ [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.belgim.by/repair_si/?numer=3&page=19.
2. СанПин 10-124 РБ-99. Санитарные правила и нормы «Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества». – Минск : Министерство здравоохранения Республики Беларусь, 2000.
3. ТН ВЭД ТС «Единые санитарно-эпидемиологические и гигиенические требования к товарам, подлежащим санитарно-эпидемиологическому надзору (контролю)». Глава II, раздел 9. «Требования к питьевой воде, расфасованной в ёмкости». – С. 850–862.

The description of the advantages of the X-ray spectrofluorimeter and how it works. The comparative analysis of several types of mineral water sold in the retail network of the Republic of Belarus by XRF. The results can be used for hygienic regulation of optimal concentrations in the ratio of macro- and microelement balance of drinking water and diet of various regions of the Republic of Belarus.

Анучин Сергей Николаевич, аспирант физико-технического факультета ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь, srg198838@gmail.com.

Курьян Николай Николаевич, аспирант физико-технического факультета ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь, kurian90@mail.ru.

Научный руководитель – *Ануфрик Славмир Степанович*, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой лазерной физики и спектроскопии ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь.

УДК 543.427.4: 631.454

С. Н. АНУЧИН, Н. Н. КУРЬЯН

ОЦЕНКА СОДЕРЖАНИЯ ТЯЖЁЛЫХ МЕТАЛЛОВ В АКТИВНОМ ИЛЕ ГОРОДСКИХ ОЧИСТНЫХ СООРУЖЕНИЙ г. ГРОДНО И ВОЗМОЖНЫЕ ПУТИ ЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

Приведено описание возможных путей применения активного ила городских очистных сооружений в отраслях народного хозяйства. Проведено исследование валового содержания некоторых тяжёлых металлов в активном иле очистных сооружений г. Гродно в период 2012 – 2014 гг. методом РФА и дана оценка возможности его использования.

Практически во всех населённых пунктах хозяйственно-бытовые и производственные сточные воды очищаются на станциях аэрации биохимическим методом с использованием активного ила. Поддерживая оптимальную концентрацию активного ила в аэротенках (1,5–3,0 г/дм³), его прирост (избыточный ил) вынуждены отправлять на кондиционирование и далее на утилизацию. Учитывая значительные массы образующегося избыточного активного ила (0,5–1 % от общего количества сточных вод, поступающих на очистные сооружения хозяйственно-производственной канализации) [1], проблема его кондиционирования и утилизации стоит достаточно остро не только в нашей стране, но и во всех цивилизованных странах.

Активный ил, задерживаемый вторичными отстойниками после аэротенков, представляет биоценоз микроорганизмов и простейших. Структура активного ила представляет хлопьевидную массу бурого цвета. В свежем виде он почти не имеет запаха или пахнет землей, но, загнивая, издает специфический гнилостный запах. По механическому составу активный ил относится к тонким суспензиям, состоящим на 98 % по массе из частиц размером меньше 1 мм. Отличается высокой влажностью – 99,2–99,7 %. Этот осадок легко взмучивается и довольно быстро оседает при отстаивании [2].

Элементный состав сухого вещества активного ила колеблется в широких пределах (в % от сухой массы): углерода – 44,0–75,8; водорода – 5,8–8,2; серы – 0,9–2,7; азота – 3,3–9,8; кислорода – 12,5–43,2 [1].

Осадки сточных вод содержат значительное количество биогенных веществ – азота, фосфора, калия. Наряду с органическим веществом и микроэлементами они определяют удобрительную ценность различных видов осадков. По этим показателям осадков сточных вод, обработанные соответствующим образом, не уступают традиционным органическим удобрениям [3].

Таблица 1 – Эффективность осадков в качестве удобрения (почва супесчаная) [3]

Удобрение	Урожай капусты		Урожай картофеля	
	ц/га	%	ц/га	%
Без удобрения (контроль)	312	100	226	100
Минеральное	460	147	269	119
Навоз – 30 т/га	439	141	297	131
Осадки сырые – 30 т/га	408	131	298	132
Осадки сброженные – 30 т/га	434	139	275	122
То же + K ₆₀ (60 % KCl)	506	160	-	-

Кроме использования избыточных активных илов в качестве удобрения (возможно лишь после определенной его обработки, т.е. после его кондиционирования), они еще используются во многих отраслях народного хозяйства:

1) в сельском хозяйстве: в качестве мелиоратора песчаных почв, повышая их плодородие; как компонент белково-витаминных кормов для с/х животных и птиц или для получения полноценной кормовой смеси, состоящей из кормовых дрожжей и активного ила;

2) в области промышленного производства: утилизировать жировые вещества для получения технического жира и консистентных смазок; использовать осадки сточных вод производственных предприятий в строительных и дорожных работах; получать технический витамин В₁₂ для комбикормовой промышленности; получать белковые вещества и аминокислоты; применяя сухую перегонку осадка, получать ценные химические продукты;

3) в области использования ила для получения газа в метантенках: получать тепловую, механическую и электрическую энергию; использовать газ для бытовых нужд или превращать его в заменитель бензина; получать химические продукты [2].

Следует отметить, что активные илы, образующиеся на станциях аэрации крупных городов с развитой промышленностью, часто загрязнены адсорбированными из сточных вод ионами тяжелых металлов. Источниками загрязнения активного ила являются сточные воды металлургических предприятий черной и цветной металлургии, радиопромышленности, производств, имеющих в своем составе гальванические цеха. Все они сбрасывают свои недоочищенные от ионов тяжелых металлов сточные воды в городскую канализацию. В процессе биохимической очистки сточных вод активный ил, являясь хорошим сорбентом, обогащается солями тяжелых металлов (Zn, Pb, Cu, Cd, Cr, Ni и других). Использование в качестве органического удобрения, без предварительной детоксикации активного ила, представляет опасность для загрязнения почв металлами сверх ПДК и, как следствие, негативно влияет на качество и урожай сельскохозяйственной продукции.

В таблице 2 представлены результаты исследований состава активного ила городских очистных сооружений г. Гродно. Данные были получены методом РФА согласно методики МВИ.МН 4092–2011 «Методика выполнения измерений массовой доли химических элементов бария, железа, кадмия, калия, кальция, кобальта, марганца, меди, никеля, свинца, серы, стронция, сурьмы, титана, хлора, хрома, цинка, циркония в почве и донных отложениях методом рентгено-флуоресценции с использованием спектрометра энергий рентгеновского излучения СЕР-01».

Таблица 2 – Валовое содержание некоторых элементов в активном иле городских очистных сооружений г. Гродно

Показатели, мкг/г.	Годы наблюдений			ПДК и ОДК, мкг/г. [4]
	2012	2013	2014	
Барий	323,60	550,22	795,85	200,0
Ванадий	46,38	264,47	351,58	150,0
Марганец	183,78	327,83	459,72	1000,0
Кобальт	237,33	78,67	-	20,0
Молибден	7,27	13,03	14,05	10,0
Мышьяк	3,084	18,43	19,98	2,0

Ртуть	10,96	1,46	1,82	2,1
Свинец	39,44	16,49	6,93	32,0
Сурьма	10,69	37,51	12,52	4,5
Хром	3877,76	9534,04	24216,57	100,0

Из полученных данных видно что в исследуемый период предельно допустимые концентрации превышены для молибдена (> 1.3–1.4 раза), бария (> 3 раз), ванадия (> 2 раза), мышьяка, сурьмы (> 9 раз), хрома (> 24 раз). Также отмечается падение до границ норм содержание ртути и свинца. Концентрация марганца за весь период наблюдений находится в пределах нормы. Также стоит отметить полное исчезновение из стоков кобальта в 2014 году (в 2012–2013 было превышение нормы в 4–10 раз). Из всего вышеперечисленного следует, что данный активный ил сильно загрязнен тяжёлыми металлами и не может быть использован в качестве удобрения, т.к. нуждается в очистке. В настоящее время наиболее часто на практике используются следующие способы очистки:

- термический (автоклавный гидролиз, сжигание). Недостаток - требуется очистка выбрасываемых газов, возникают трудности с дополнительной очисткой образующихся суспензий в системе промывки газов;
- ионообменный с последующей сильноокислотной обработкой и химическое выщелачивание концентрированными кислотами и щелочами. Недостаток - использование дорогостоящих реагентов, большая продолжительность процесса, образование вторичных кислых стоков [5]. Указанные недостатки могут быть решены с использованием биосорбционного комплекса, включающего высшую водную растительность и природный ионообменный сорбент, обеспечивающий десорбцию тяжелых металлов тем самым снижая их концентрации до допустимого уровня.

Список литературы

1. Яковлев, С. В. Водоотведение и очистка сточных вод : учеб. для вузов / С. В. Яковлев, Ю. В. Воронов. – М. : АСВ, 2004. – 704 с.
2. Евилевич, А. З. Осадки сточных вод. / А. З. Евилевич. – Л. – М. : Изд-во лит. по строительству, 1965.
3. Тяжелые металлы в системе почва-растение-удобрение / под общ. ред. акад. МАЭН М. М. Овчаренко. – М. : Пролетарский светоч, 1997. – 290 с.
4. Гигиенические нормативы 2.1.7.12-1-2004 «Перечень предельно допустимых концентраций (ПДК) и ориентировочно допустимых концентраций (ОДК) химических веществ в почве». – Минск : Министерство здравоохранения Республики Беларусь, 2004.
5. Зыкова, И. В. Утилизация избыточных активных илов / И. В. Зыкова, В. П. Панов // Экология и промышленность России. – 2001. – № 12. – С. 29–30.

A description of the possible ways in which the activated sludge municipal wastewater treatment plants in the national economy sectors. A study of the gross content of some heavy metals in the activated sludge treatment plant in Grodno during the 2012-2014 y. XRF method and the evaluation of the possibility of its use.

Анучин Сергей Николаевич, аспирант физико-технического факультета ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь, src198838@gmail.com.

Курьян Николай Николаевич, аспирант физико-технического факультета ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь, kurian90@mail.ru.

Научный руководитель – *Ануфрик Славмир Степанович*, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой лазерной физики и спектроскопии ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь.

УДК 543.427.4:621.373.8

С. Н. АНУЧИН

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВРЕМЕННОЙ ФОРМЫ ВОЗДЕЙСТВУЮЩЕГО ЛАЗЕРНОГО ИМПУЛЬСА НА ИЗМЕНЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ТОНКИХ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЁНОК

Экспериментально исследована модификация структуры поверхности и химический состав (методом РФА) металлов и тонких пленок при различных режимах их лазерной обработки. Показано, что при действии лазерного излучения на поверхность ряда металлов и тонких пленок существенно изменяется их химический состав. Характер изменений принципиально зависит от режима лазерной обработки материала.

Исследование взаимодействия лазерного излучения с веществом, ставшее актуальным практически одновременно с появлением лазеров, в наши дни является одним из приоритетных направлений в науке и уже привело к появлению ряда новых отраслей техники и технологий связанных с уникальными свойствами

лазерного излучения: монохроматичностью, когерентностью, высокими плотностями энергии в импульсе, возможностью варьирования пятна фокусировки, точностью контроля интенсивности и длительности воздействия. Использование низкоэнергетичного лазерного излучения весьма перспективно для микро- и нанотехнологий. Как показано в работах [1, 2, 3], использование такого излучения с плотностью мощности, при которой не происходит заметных изменений на поверхности ($10^4 - 10^5$ Вт/см²), может приводить к изменению морфологии поверхности на микроуровне и микротвердости. Следует, однако, отметить, что механизмы указанного воздействия лазерного излучения еще недостаточно изучены. Раскрытие таких механизмов является актуальной задачей, поскольку позволит направленно модифицировать структуру и изменять физические свойства материалов.

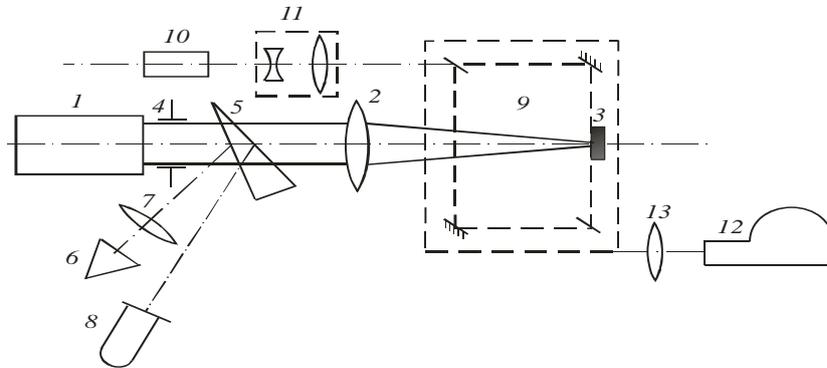


Рисунок 1 – Схема экспериментальной установки:

1 – рубиновый лазер ГОР-100М; 2 – фокусирующая система; 3 – исследуемый образец; 4 – диафрагма; 5 – светоделительный клин; 6 – измеритель энергии ИМО-2Н; 7 – линза; 8 – коаксиальный элемент ФЭК-14; 9 – интерферометр Маха-Цендера; 10 – зондирующий рубиновый лазер; 11 – телескопическая система; 12 – камера СФР-1М; 13 – объектив

Объектами исследования являлись тонкие пленки состава ZnCo, ZnNiCo и ZnNi, напыленные на стальную подложку. Схема экспериментальной установки представлена на рисунке 1: излучение рубинового лазера ГОР-100М 1, работавшего в режиме свободной генерации (длительность импульса $\tau = 1,2$ мс, $\lambda_1 = 0,694$ мкм), пройдя через фокусирующую систему 2, направлялось на исследуемый образец 3. Пятно фокусировки, создаваемое диафрагмой 4 и системой 2, имело диаметр 2 мм. Экспериментально определенный размер фокальной области (области каустики) системы 2 при использовании лазера 1 не превышал 2 мм. Часть лазерного излучения (~ 4 %) направлялась передней гранью стеклянного клина 5 в измеритель энергии ИМО-2Н 6, входной зрачок которого был расположен в фокальной плоскости линзы 7. Плотность потока воздействующего излучения варьировалась от 10^4 до 5×10^5 Вт/см². Отраженное задней гранью клина 5 излучение направлялось на коаксиальный фотоэлемент ФЭК-14 8, сигнал с которого подавался на вход осциллографа С8-13 и использовался для регистрации временной формы лазерного импульса. Элементный состав образцов до и после облучения исследовался методом РФА с использованием рентгеновского спектрометра ElvaX SER-01 и специального ПО ElvaX 2.6.8. Исследования показали, что содержание некоторых элементов в приповерхностном слое образца после неразрушающей лазерной обработки существенно изменяется.

Таблица 1 – Элементный состав пленки из ZnCo, напыленной на стальную подложку, до и после обработки излучением лазера ГОР-100М. Образец расположен на воздухе

Моноимпульсный режим			
Зона облучения	Состав		
	Zn, %	Co, %	Fe, %
До облучения, край образца	93,22	4,88	1,90
До облучения, центр образца	90,12	5,80	4,08
После облучения, край образца	90,03	6,45	3,52
После облучения, центр образца	89,20	6,08	4,72
Режим свободной генерации			
До облучения, край образца	91,99	6,27	1,74
До облучения, центр образца	89,70	6,18	4,12
После облучения, край образца	94,00	4,67	1,33
После облучения, центр образца	89,47	6,14	4,39

После облучения элементный состав незначительно изменяется во всех случаях, причем в центре образца увеличивалось содержание материала подложки, а на краю образцов возрастала концентрация напыленных материалов (таблица 1).

Таблица 2 – Элементный состав пленки из ZnNiCo, напыленной на стальную подложку, до и после обработки излучением лазера ГОР-100 М. Образец расположен на воздухе

Моноимпульсный режим				
Зона облучения	Состав			
	Zn, %	Ni, %	Co, %	Fe, %
До облучения, край образца	94,23	3,56	1,05	1,16
До облучения, центр образца	91,81	3,99	1,19	3,01
После облучения, край образца	94,20	3,59	1,09	1,12
После облучения, центр образца	89,88	4,04	1,15	4,93
Режим свободной генерации				
До облучения, край образца	92,06	3,91	1,00	3,03
До облучения, центр образца	87,48	4,38	0,99	7,15
После облучения, край образца	92,29	3,81	0,98	2,92
После облучения, центр образца	86,76	4,34	0,97	7,93

Исследования показали, что содержание элементов в приповерхностном слое образцов с покрытием ZnNiCo на железной подложке после неразрушающей лазерной обработки незначительно изменяется. При этом на краю образца при воздействии излучения лазера, работающего в режиме свободной генерации, содержание материала подложки уменьшилось (таблица 2).

Таблица 3 – Элементный состав пленки из ZnNi, напыленной на стальную подложку, до и после обработки излучением лазера ГОР-100М. Образец расположен на воздухе

Моноимпульсный режим			
Зона облучения	Состав		
	Zn, %	Ni, %	Fe, %
До облучения, край образца	91,34	4,85	3,81
До облучения, центр образца	87,82	5,14	7,04
После облучения, край образца	87,28	5,11	7,61
После облучения, центр образца	76,78	4,68	18,54
Режим свободной генерации			
До облучения, край образца	92,81	4,86	2,33
До облучения, центр образца	89,95	5,09	4,96
После облучения, край образца	91,68	5,04	3,28
После облучения, центр образца	74,83	4,61	20,56

После облучения элементный состав изменяется во всех случаях, причем в центре образца, где плотность потока излучения была значительно выше, изменения более существенны (таблица 3).

Таким образом, в ходе импульсного воздействия лазерного излучения на тонкую полиметаллическую пленку её температура на короткий промежуток времени может существенно возрастать, что наряду с диффузией материала покрытия в подложку и материала подложки в покрытие может приводить к частичному испарению. Этому также способствует кратковременное повышение давления воздуха у поверхности мишени, могущее приводить к динамическим процессам (распространению упруго-пластических волн) в облучаемом образце.

Список литературы

1. Васильев, С. В. Изменения кристаллической структуры металлов под воздействием лазерного излучения / С. В. Васильев, А. Ю. Иванов, В. А. Лиопо // ИФЖ. – 2007 – Т. 80, № 5 – С. 12–18.
2. Paustovsky, A. V. Use of laser technology for modification of material properties (a review) / A. V. Paustovsky, V. E. Shelud'ko // Funct. Mater. – 1999. – Vol. 6, No 5. – Pp. 964–976.
3. Мирзоев, Ф. Х. Лазерное управление процессами в твердом теле / Ф. Х. Мирзоев, В. Я. Панченко, Л. А. Шелепин // УФН. – 1996. – Т. 166, № 1. – С. 3–32.

An experimental investigation was a modification of the surface structure and chemical composition (by XRF) and metal thin films with different modes of laser processing. It is shown that significant changes under the action of laser radiation on the surface of some metals and thin films of chemical composition of the nature of the changes is fundamentally dependent on the laser material processing mode.

Анучин Сергей Николаевич, аспирант физико-технического факультета ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь, srg198838@gmail.com.

Научный руководитель – *Ануфрик Славмир Степанович*, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой лазерной физики и спектроскопии ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь.

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО ДИОКСИДА ТИТАНА НА АЛЮМИНИЕВОЙ ПОДЛОЖКЕ

Приведены результаты по фотокаталитической активности золь-гель сформированных покрытий из диоксида титана, содержащих наноразмерные частицы диоксида титана, микроразмерные частицы диоксида титана и их комбинацию. Установлено, что наилучшей эффективностью обладают покрытия, содержащие одновременно нано- и микроразмерные частицы диоксида титана.

Диоксид титана (TiO_2) считается практически идеальным полупроводником для использования в качестве фотокатализатора, благодаря его высокой стабильности, высокой фоточувствительности, приемлемой ширине запрещенной зоны, низкой стоимости, безвредности для человека и окружающей среды, а также высокой электронной проводимости [1,2]. Макроскопический диоксид титана принадлежит к числу наиболее часто используемых фотокатализаторов. Использование наноструктурированного диоксида титана повышает его удельную фотокаталитическую эффективность, однако роль размера частиц в этом не установлена в достаточной мере.

Целью наших исследований является сравнительный анализ фотокаталитической активности золь-гель сформированных покрытий из диоксида титана, содержащих наноразмерные, микроразмерные частицы этого материала и их комбинацию.

Эксперименты проводили на подложках из алюминия марки АОН размером 16 мм×25 мм×0,9 мм. Предварительная подготовка поверхности алюминия включала стандартные операции химической очистки от органических и неорганических загрязнений. Пленки TiO_2 на поверхности алюминия формировали золь-гель метода с использованием одного из четырех составов золь. Первый состав включал 0,788 г. тетраизопророксида титана ($\text{Ti}(i\text{-OC}_3\text{H}_7)_4$) в качестве прекурсора и 7,4 г. смеси этанола ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) и бутанола ($\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$) в весовой пропорции 1:1 в качестве растворителя. Во втором в этот золь добавляли порошок из наночастиц TiO_2 Degussa P90 (фракция 25–30 нм). В третьем в золь добавляли порошок из микроразмерных частиц TiO_2 (фракция 200–300 нм). В четвертом составе оба типа порошков смешивали в весовой пропорции 1:1. Массовая доля частиц диоксида титана в золе во всех случаях составляла 7,4 %.

Нанесение золь на образцы производили методом окупания: образцы вертикально погружали в золь на 60 сек., после чего извлекали со скоростью 10 мм/с. Затем осуществляли сушку образцов при 200 °С в течение 3 мин на воздухе. Последовательность операций погружения в золь, извлечения и сушки осуществляли 4 раза для формирования 4 слоев пленки TiO_2 . Для удаления остатков растворителя и кристаллизации TiO_2 в фазе анатаза проводили термообработку при 500 °С на воздухе в течение 30 мин.

Структуру формируемых покрытий анализировали растровой электронной микроскопией (РЭМ). Фотокаталитическую активность оценивали по степени разложения тестового красителя Родамина В в его водном растворе с концентрацией 10 мг/л. Тестовый раствор без фотокатализатора и с четырьмя различными по структуре фотокаталитическими покрытиями на алюминиевой подложке обрабатывали УФ излучением ртутной газоразрядной лампы с длиной волны 365 нм. Время экспонирования составляло 60 мин. До и после облучения регистрировали спектр поглощения тестового раствора. В качестве критерия эффективности фотокатализатора использовали отношение интенсивностей пиков поглощения Родамина В в растворе без образца к пику в растворе облучавшемся с исследуемым фотокатализатором.

Электронно-микроскопическое исследование показало, что наиболее развитая поверхность фотокаталитического покрытия образуется из золь, содержащего одновременно нано- и микроразмерные частицы TiO_2 – рисунок 1. Его кораллоподобная структура сформирована остовом из агломератов микроразмерных частиц с расположенными на них наночастицами.

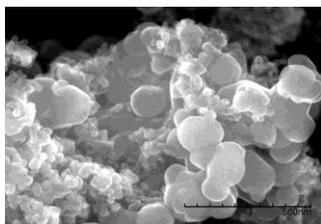


Рисунок 1 – Структура покрытия, сформированного из золь с нано- и микроразмерными частицами TiO_2

Подобные структуры формируются во всех случаях использования золь с порошкообразным диоксидом титана. При использовании золь с порошком P90 структура покрытия более плотная, расстояние между отдельными агломератами минимально. Использование золь с порошком микроразмерных частиц диоксида

титана формирует покрытие, подобное покрытию на рисунке 1, но с большей пористостью за счет отсутствия частиц P90, заполняющих неоднородности, трещины, области между отдельными кристаллитами. В покрытии, формируемом из золя без порошкообразного TiO₂, подобных структур не наблюдается. В этом случае покрытие состоит из монолитных кристаллитов с типичными размерами 5 мкм×5 мкм, отстоящих друг от друга на 1–2 мкм.

Наибольшую фотокаталитическую активность показали покрытия с нано- и микроразмерными частицами – рисунок 2. Наименьшей эффективностью обладают покрытия без порошка в составе золя. Внесение порошка наночастиц P90 повышает фотокаталитическую эффективность формируемого покрытия. Однако, эффективность ограничивается высокой плотностью размещения наночастиц P90, затрудняющей протекание жидкости. Покрытие из микроразмерных частиц диоксида титана отличается большей эффективностью. Удельная площадь поверхности в данном случае меньше, что и ограничивает эффективность. Покрытия, сформированные нано- и микроразмерными частицами, демонстрируют максимальную эффективность за счет оптимального сочетания удельной площади поверхности и высокой пористости.

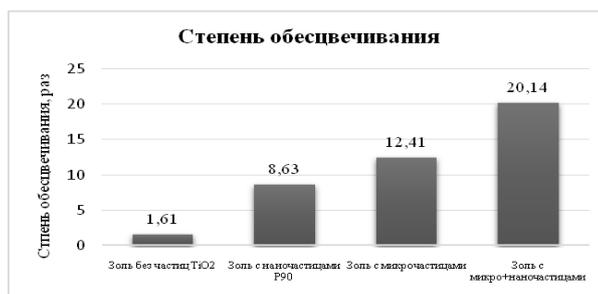


Рисунок 2 – Степень обесцвечивания водного раствора Родамина В в присутствии различных фотокаталитических покрытий

Таким образом установлено, что добавление в золь порошкообразного диоксида титана в виде нано- или микроразмерных частиц, а также их сочетания, изменяет структуру формируемых покрытий. Термообработка таких золь приводит к кристаллизации TiO₂-ксерогеля и скреплению присутствующих в нем частиц диоксида титана. Использование смеси нано- и микроразмерных частиц диоксида титана позволяет сформировать покрытия с наибольшей площадью поверхности, что обеспечивает их максимальную фотокаталитическую активность.

Список литературы

1. Gupta, Shipra Mital. A review of TiO₂ nanoparticles / Shipra Mital Gupta, Manoj Tripathi // Physical Chemistry – 2011. – V. 56, – № 16. – P. 1639–1657.
2. Wang Chien Tsung. Titania nanocomposite thin films with enhanced photovoltaic efficiency: Effects of Ti-alkoxide sol and compact layer / Wang Chien-Tsung, Yen Chen-Feng // Surface & Coatings Technology. – 2012. – № 206. – P. 2622–2627.

The results of the photocatalytic activity of the sol-gel formed TiO₂ coatings containing nano-sized, micro-sized particles and there are resented. It was found the combined nano+micro coatings to demonstrate the highest photocatalytic activity.

Баглов Алексей Викторович, аспирант кафедры микро- и наноэлектроники БГУИР, Минск, Беларусь, Baglov_Alexey@tut.by.

Научный руководитель – *Борисенко Виктор Евгеньевич*, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой микро- и наноэлектроники, БГУИР, Минск, Беларусь, borisenko@bsuir.by.

УДК 533.9.082.5; 621.373.826; 621.793.79

БАЗЗАЛ ХОДОР, ЦИНЬ ХУНЧЖИ

ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ НИТРИДА АЛЮМИНИЯ В ПЛАЗМЕ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ СДВОЕННЫХ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ НА АЛЮМИНИЕВЫЙ СПЛАВ Д16Т В АТМОСФЕРЕ ВОЗДУХА

Проведены исследования влияния расфокусировки сдвоенных лазерных импульсов на формирование компонентного и зарядового состава в приповерхностной лазерной плазме Al методом лазерной искровой спектроскопии (ЛИС). Показана возможность как увеличения доли ионов алюминия различной зарядности в приповерхностной лазерной плазме, так и кластеров AlN при последовательном воздействии серии расфокусированных сдвоенных импульсов на мишень в воздухе.

В настоящее время одним из материалов, перспективных и применяемых в микроэлектронике и оптоэлектронике в качестве диэлектрических теплоотводящих подложек, является нитрид алюминия (AlN) и керамические материалы на его основе. Нитриды металлов обладают необычным сочетанием свойств: AlN имеет высокую теплопроводность, сравнимую с теплопроводностью меди и серебра (до $260 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$) при высоких значениях электрического сопротивления (до $10^{14} \text{ Ом}\cdot\text{см}$) и т.д. [1].

До сих пор во многих технологиях азот используется в качестве инертного газа. Наиболее разработанными и изученными методами активации молекулы азота являются нагревание, ионизирующее излучение, действие катализаторов, электроразряд, а также сочетание этих методов. При тепловой активации молекулярного азота – нагревании до $3000 \text{ }^\circ\text{C}$, степень диссоциации достигает 0,1 %. Другие методы активации являются неэффективными – КПД процесса не превышает 1–2 %. Таким образом, все это обуславливает поиск специальных условий реакции N_2 или активированного азотного комплекса с металлами и представляет большой практический интерес [1]. В настоящее время для получения AlN в виде порошков или в составе тонких пленок и покрытий начинают применять методы лазерного воздействия на Al в атмосфере активированного азота под давлением [2].

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, 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 AlN для использования в технологиях получения нанокристаллов и напыления тонких пленок.

Для проведения исследований использовался лазерный многоканальный атомно-эмиссионный спектрометр LSS-1 (изготовитель СП «ЛОТИС ТИИ»). 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 $\approx 15 \text{ нс}$. Временной сдвиг между сдвоенными импульсами может изменяться от 0 до 100 мкс с шагом 1 мкс. Динамика образования одного из продуктов взаимодействия атомов алюминия с азотом радикала AlN изучена нами по эмиссионным спектрам этой молекулы при воздействии серии одиночных и сдвоенных лазерных импульсов на алюминиевую мишень в атмосфере воздуха. 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 нанокластеров AlN от энергии импульсов в зависимости от расфокусировки их. Данные проведенных исследований приведены на рисунке 1.

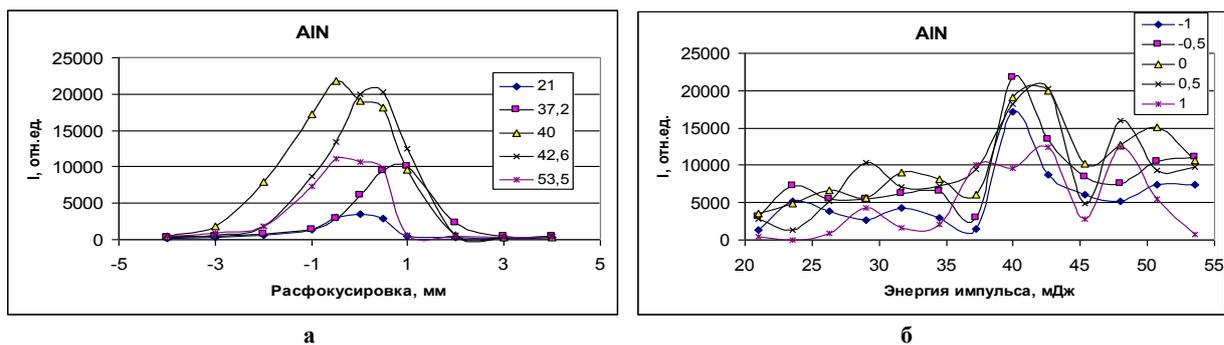


Рисунок 1 – Зависимость интенсивности полос AlN (512,3 нм) в спектрах от расфокусировки и энергии импульсов. В рамке: а) энергия, мДж; б) величина расфокусировки, мм

Как видно из полученных данных процесс образования нанокластеров AlN с увеличением энергии до 40 мДж увеличивается, а затем несколько уменьшается, в то же время зависимость от расфокусировки (плотности мощности) неоднозначна.

На рисунке 2а приведены зависимость интенсивность линии N II 399,5 нм в спектрах от расфокусировки и энергии импульсов. С использованием интервала 10 мкс и энергии 40 мДж нами проведено исследование процесса образования AlN в зависимости от номера, воздействующего на мишень импульса. Результаты проведенных исследований приведены на рисунке 2б.

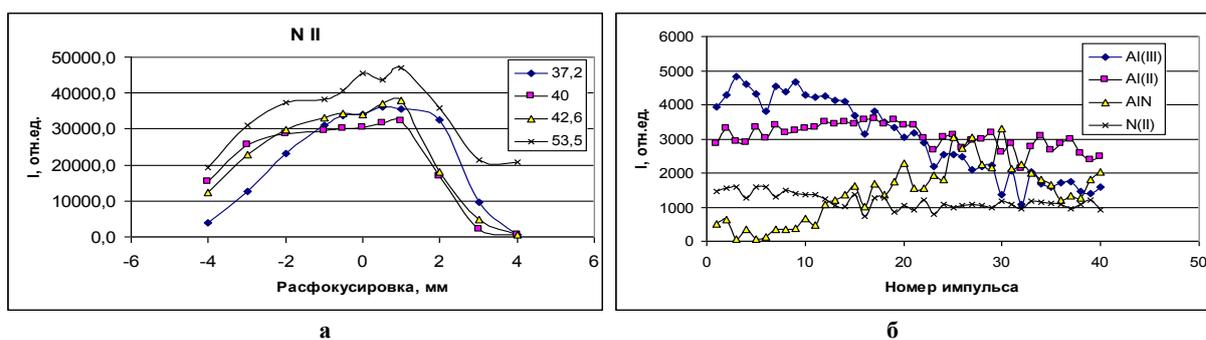


Рисунок 2 – а) зависимость интенсивности линии N II 399,5 нм в спектрах от расфокусировки и энергии импульсов; б) зависимость интенсивности линий Al II (466,3 нм), Al III (452,92 нм), AlN и N II в спектрах от номера импульса

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

Как видно из данных, процесс образования нанокластеров AlN существенно увеличивается с увеличением глубины кратера. Наличие на поверхности оксидов алюминия ускоряет начало процесса образования как радикалов AlO, так и AlN. Наличие резкого временного порога скорости образования нанокластеров AlN указывает на то, что причину наблюдаемых явлений необходимо искать в особенностях изменения температурного и химического состава плазмы внутри образующегося достаточно глубокого канала.

Кратко рассмотрим возможные механизмы течения реакций. Кислород имеет преимущество в реакционной способности перед молекулой азота, к тому же энергия разрыва связей в молекуле O_2 составляет 493 кДж/моль, что в 2 раза меньше энергии диссоциации молекулы N_2 (940 кДж/моль), порядок связи в которой равен 3. Даже при 3000 °C степень диссоциации молекул азота достигает всего 0,1 %. Молекула кислорода при действии электромагнитного излучения и высоких температур может переходить из парамагнитного триплетного состояния $O_2(3g-\Sigma)$ в синглетное состояние $O_2(1g-\Delta)$, т. е. формирование нитридов происходит при фотохимической дезактивации кислорода его переводом в синглетное (неактивное) состояние, характеризующееся увеличением энтропии активации [1]. В нашем случае при формировании глубоких отверстий сдвоенными импульсами, происходит накопление аблированных микрочастиц и кластеров в атмосфере образующихся полостей. При этом воздействие последующего импульса, следующего через небольшой интервал времени, приводит к низкороговому оптическому пробою воздуха, насыщенного микрочастицами металла, и появлению одновременно двух разнесенных в пространстве плазменных образований. В этом случае, появление плазменно-пылевой области приводит к созданию высокотемпературного плазменного облака высокого давления в пробитом канале. Последний эффект снижает активность кислорода, а активированный азот взаимодействует при высокой температуре в соответствии с его реакционной способностью, что и обуславливает увеличение скорости образования нитридов алюминия по сравнению с одиночными или редко повторяющимися импульсами [2].

Таким образом, выполненные спектроскопические исследования характеристик приповерхностной лазерной плазмы, образуемой вблизи поверхности алюминия, при воздействии на нее последовательных расфокусированных сдвоенных лазерных импульсов на поверхность оксидированного алюминия показали возможность контроля и управления характеристиками плазмы и возможность получения необходимых концентраций и поступления AlN в плазму.

Список литературы

1. Ильин, А. П. К вопросу о механизме высокотемпературного химического связывания азота воздуха. / А. П. Ильин, Л. О. Роот // Вестник науки Сибири. Серия 3. Химия. – 2011. – № 1 (1). – С. 91–96.
2. Tharea, R. K. Formation of AlN in laser ablated plasma of Al in nitrogen ambient. / R. K. Tharea, A. K. Sharma // Phys. Stat. Sol. – 2005. – V. 2. – № 2. – P. 2079–2082.

The paper presents a study into the defocusing effect of double laser pulses on the formation of the component and charge composition in the surface laser plasma of Al with the use of laser spark spectrometry (LSS). The possibility to increase both the portion of aluminum ions with different charges and of AlN clusters when a target is subjected to a series of defocused laser pulses in the air is demonstrated.

Баззал Ходор, магистрант физического факультета БГУ, Минск, Беларусь, bazzal_khoder_88@hotmail.com.

Цинь Хунчжи, студент 5 курса физического факультета БГУ, Минск, Беларусь.

Научный руководитель – Зажогин Анатолий Павлович, доктор физико-математических наук, профессор кафедры лазерной физики и спектроскопии физического факультета БГУ, Минск, Беларусь, zajogin_an@mail.ru.

БАЗЗАЛ ХОДОР, ЦИНЬ ХУНЧЖИ

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РАСФОКУСИРОВКИ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРОЦЕССОВ ПРОБИВКИ МЕТАЛЛОВ СДВОЕННЫМИ ЛАЗЕРНЫМИ ИМПУЛЬСАМИ

Экспериментально изучено влияние расфокусировки лазерного пучка на скорость пробивки отверстий и на процессы образования лазерной плазмы при воздействии мощных лазерных импульсов ($\approx 10^8 - 5 \cdot 10^{10}$ Вт.см²) на поверхность мишени из алюминиевого сплава Д16Т в атмосфере воздуха. Показано, что при расфокусировке на 2 мм скорость пробивки на порядок уменьшается. Проведено краткое обсуждение полученных результатов.

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

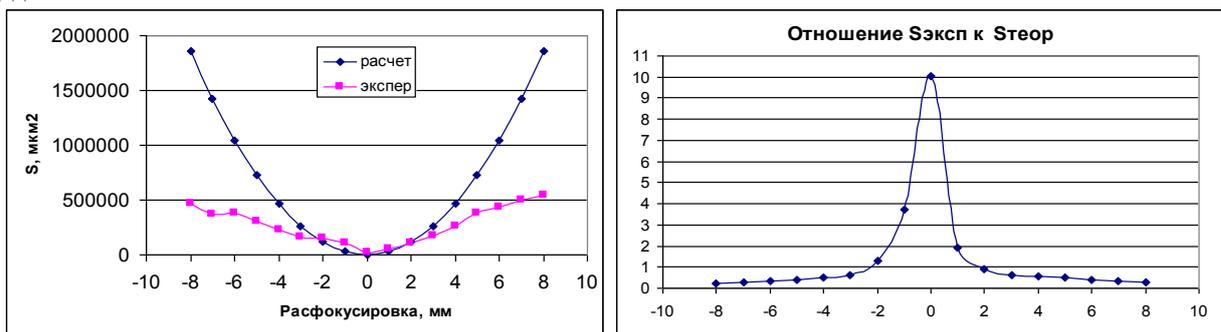
При проведении экспериментов использовался лазерный многоканальный атомно-эмиссионный спектрометр LSS-1. Лазер может работать с частотой повторения импульсов до 10 Гц на длине волны 1064 нм. Длительность импульсов ≈ 15 нс. Временной сдвиг между сдвоенными импульсами может изменяться от 0 до 100 мкс с шагом 1 мкс. Лазерное излучение фокусировалось на образец с помощью ахроматического конденсора с фокусным расстоянием 104 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) при энергии 50 мДж, временном интервале 10 мкс и расфокусировки ± 8 мм в атмосфере воздуха.

Изменение интенсивности лазерного излучения на поверхности мишени достигалось за счет изменения радиуса лазерного пучка при вариации положения мишени по отношению к конденсору. Плюс соответствует увеличению расстояния, а минус соответственно уменьшению его.

Следует отметить, что удаление вещества с поверхности образца под действием лазерных импульсов наносекундной длительности происходит не только в результате испарения, но и при вытеснении расплава под действием давления паров и ударной волны из зоны облучения. В случае абляции образца сдвоенными лазерными импульсами часть энергии первого импульса поглощается и идет на нагрев поверхности, а излучение второго импульса попадает на уже нагретую поверхность, что увеличивает поглощение излучения и соответственно повышает выход продуктов. Все эти процессы сопровождаются образованием бруствера, окружающего кратер. Исследования показали, что при больших энергиях импульсов высота бруствера может достигать 1,5-2 толщины испаряемого слоя. В связи с вышесказанным, глубина и поперечные размеры кратера измерялись методом оптической микроскопии, с помощью микроинтерферометра Линника МИИ-4.

Результаты измерений размеров кратеров (площадей) в экспериментах и теоретических площадей для расфокусированного лазерного пучка представлены на рис. 1а. На рис.1б представлены результаты сравнения площадей.



а

б

Рисунок 1 – а) теоретические и экспериментальные площади кратеров; б) сравнение площадей

Качественный анализ этих данных при естественном предположении о том, что количество выброшенного из кратера вещества связано с эффективностью воздействия лазерного излучения на мишень, приводит к выводу об изменении характера взаимодействия лазерного излучения с плазмой при переходе величины расфокусировки ± 2 мм. Обнаруженный эффект, по видимому, связан с изменением механизма действия

лазерного излучения от чисто испарительного на крыльях, к смешанному, механизму испарения и вытеснения расплава под действием ударной волны при малой расфокусировке. При воздействии лазерного импульса большой плотности энергии (область расфокусировки меньше 2 мм) генерация ударной волны происходит под действием давления плазмы испаряемой части мишени, длительность которого равна или меньше длительности импульса. Время распространения ударной волны и образования кратера в конденсированной части мишени будет значительно превышать длительность лазерного импульса и может составлять в условиях данного эксперимента десятки и даже сотни наносекунд. В случае действия сдвоенных лазерных импульсов, под действием второго импульса вещество дополнительно будет поступать как в результате абляции, так и за счет выдавливания расплава давлением паров и ударной волны. Такой механизм еще более будет вероятен по мере увеличения глубины кратера. Об этом хорошо свидетельствуют результаты, приведенные на рисунке 2.

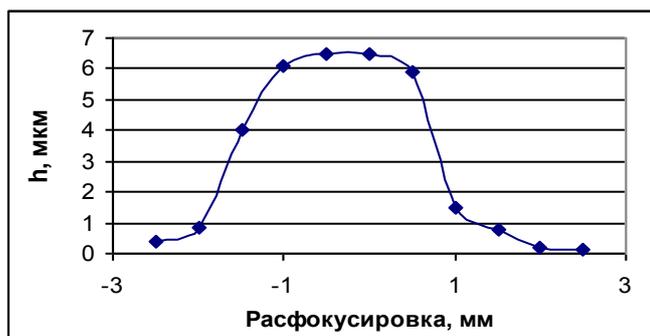


Рисунок 2 – Зависимость глубины кратера h на поверхности от величины расфокусировки

Из приведенных результатов хорошо видно, что после расфокусировки на 2 мм скорость изменения глубины кратера существенно уменьшается.

Наличие резкого временного порога скорости абляции указывает на то, что причину наблюдаемых явлений необходимо искать в особенностях плазмообразования внутри образующегося достаточно глубокого канала при формировании 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 пробое 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 и обуславливает увеличение скорости пробивки по сравнению с одиночными или редко повторяющимися импульсами. Увеличение площади пятна при расфокусировке приводит как к существенному уменьшению плотности энергии на мишени, так и естественно к уменьшению вероятности испарения поверхности и образования ударной волны.

Результаты экспериментов по лазерной пробивке отверстий в металлах в воздухе расфокусированными сдвоенными лазерными импульсами показывают, что как в формируемых каналах, так и на поверхности образуется относительно долгоживущая область разрядки, что существенным образом сказывается на процессах плазмообразования под действием последующих лазерных импульсов, следующих через короткие интервалы времени (5–15 мкс). В результате линейная скорость абляции сфокусированными лазерными импульсами возрастает более чем на порядок по сравнению с расфокусированными на более чем ± 1 мм.

Список литературы

1. Григорьянц, А. Г. Основы лазерной обработки материалов / А. Г. Григорьянц. – М. : Машиностроение, 1989.
2. Реди Дж. Промышленное применение лазеров / Реди Дж. – 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 laser beam defocusing on the rate of hole punching and on the laser plasma formation, when the target made of the aluminum alloy D16T is exposed to high-power laser pulses ($\approx 10^8 - 5 \cdot 10^{10} \text{ W.cm}^{-2}$) in the air, has been studied experimentally. It has been shown that for 2-mm defocusing the punching rate is lowered by the order of magnitude. The obtained results have been summarized.

Баззал Ходор, магистрант физического факультета БГУ, Минск, Беларусь, bazzal_khoder_88@hotmail.com.

Цинь Хунчжи, студент 5 курса физического факультета БГУ, Минск, Беларусь.

Научный руководитель – *Зажогин Анатолий Павлович*, доктор физико-математических наук, профессор кафедры лазерной физики и спектроскопии физического факультета БГУ, Минск, Беларусь, zajogin_an@mail.ru.

УДК 543:621.35

Е. А. БЕЛЫЙ, Г. Г. САЗОНКО

АКТИВНЫЕ СРЕДЫ ЛАЗЕРОВ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ ВКЛЮЧЕНИЯ ФЕНАЛЕМИНА 160 С α - И γ -ЦИКЛОДЕКСТРИНАМИ

Были исследованы спектрально-люминесцентные и генерационные свойства красителя феналемин 160 (FN160) в комплексах включения с α - и γ -циклодекстринами. Установлено, что комплекс включения с α -CD является более эффективным, чем γ -CD, несмотря на меньший размер внутренней полости циклодекстрина. Эффективность генерации феналемина 160 с увеличением доли воды в растворе уменьшается, при этом увеличение концентрации циклодекстрина в том же растворе приводит к возрастанию энергии генерации.

Дальнейшее совершенствование перестраиваемых лазеров на красителях связано не только с поиском новых активных сред, но и с подбором оптимальных растворителей, обеспечивающих улучшение спектральных и лазерных характеристик ранее известных красителей. В этой связи молекулы циклодекстринов привлекают внимание возможностью их использования для модификации фотофизических и фотохимических свойств большого числа органических красителей путем образования комплексов включения. Характерной особенностью циклодекстринов является то обстоятельство, что они по внешней сфере гидрофильные, а по внутренней полости – гидрофобные, а также прозрачны во всей видимой спектральной области. Следовательно, использование циклодекстрина позволяет повысить, или сделать множество гидрофобных молекул красителей растворимыми в воде не внося дополнительных потерь.

Циклодекстрины различают по количеству остатков глюкозы, содержащихся в одной их молекуле. Так простейший представитель – α -циклодекстрин – состоит из 6 глюкопиранозных звеньев. β -циклодекстрин содержит 7, а γ -циклодекстрин – 8 звеньев. Именно эти три типа наиболее распространены и исследованы. Структурные формулы данных циклодекстринов представлены на рисунке 1. Геометрические размеры различных производных CD составляют от 9 до 16 Å. Это открывает возможность включать органические молекулы различных типоразмеров. Причем в зависимости от размера молекул, включение в полость циклодекстрина органической молекулы может быть полной или частичной. Степень вхождения красителя во внутреннюю полость циклодекстрина оказывает влияние на изменение спектрально-люминесцентных свойств.

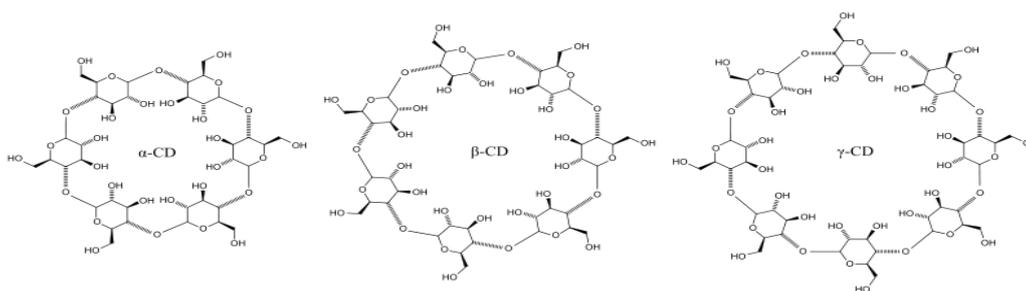


Рисунок 1 – Структурные формулы данных циклодекстринов

Для включения во внутреннюю полость циклодекстринов был выбран известный лазерный краситель Феналемин 160. Приготовление комплексов включения проводилось методом термической активации, при которой водно-этанольный раствор красителей с циклодекстрином нагревался до 60°C с последующим охлаждением. Концентрация красителей и циклодекстрина составляла 1:1 и 1:5 равнялась $0,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л. В водно-этанольном растворе соотношение водной и этанольной составляющей составляло 1:1. Спектры поглощения и флуоресценции регистрировались с помощью спектрофлуориметра SOLAR CM2203. В спектре поглощения при добавке γ -циклодекстрина обнаружено смещение на 2 нм, в спектре флуоресценции изменений не наблюдалось. Смещение спектра поглощения феналемина в комплексе включения обусловлено встраиванием красителя в гидрофобную полость циклодекстрина.

Для исследования генерационных характеристик комплексов включения красителей, использовался лазер с квазипродольным возбуждением и система измерения энергетических и спектральных характеристик генерируемого излучения аналогичная представленной в работе [1]. В качестве источника наносекундной когерентной накачки использовалась 2-я гармоника Nd:YAG-лазера LS-2147, производства Lotis ТП. Параметры излучения накачки: $\lambda=532$ нм, длительность импульсов по полувысоте $\tau=16$ нс. Излучение накачки фокусировалось на кювету с раствором в пятно размером ~ 4 мм. Энергии накачки и генерации регистрировались измерителем ИМО-2Н. Спектры генерации регистрировались при помощи дифракционного спектрографа ДФС-8. Оптические плотности растворов красителей измерялись при помощи спектрофотометра СФ-26 (таблица 1). Использовались различные соотношения краситель: циклодекстрин и вода: этанол.

Как видно из представленных в таблице 1 данных, увеличение доли воды в растворе комплекса включения не приводило к заметному смещению спектра генерации в случае с α -циклодекстрином, а для γ -циклодекстрина спектр генерации смещался в длинноволновую область на 2-4 нм. Рост концентрации для обоих циклодекстринов не приводил к сколь-нибудь заметному изменению спектра генерации. При соотношении растворителей вода: этанол равном 3:1 (без добавки циклодекстринов) спектр генерации феналемина 160 смещался в длинноволновую область на 3–5 нм.

Таблица 1 – Оптические плотности D и ширина спектра генерации активных сред $\Delta\lambda$ на основе комплексов включения феналемина 160 с α - (α -CD) и γ -циклодекстрином (γ -CD)

H ₂ O:C ₂ H ₅ OH	FN160: α -CD			
	1:1	1:3	1:5	1:0
1:1	D=4.4, $\Delta\lambda=603-618$ нм	D=4.4, $\Delta\lambda=602-619$ нм	D=4.6, $\Delta\lambda=603-619$ нм	D=4.6, $\Delta\lambda=602-615$ нм
3:1	D=4.6, $\Delta\lambda=605-620$ нм	D=4.6, $\Delta\lambda=605-619$ нм	D=4.2, $\Delta\lambda=604-619$ нм	D=4.6, $\Delta\lambda=603-620$ нм
5:1	D=4.2, $\Delta\lambda=606-619$ нм	D=4.4, $\Delta\lambda=606-619$ нм	D=4.4, $\Delta\lambda=606-620$ нм	D=4.4, $\Delta\lambda=604-617$ нм
H ₂ O:C ₂ H ₅ OH	FN160: γ -CD			
	1:1	1:3	1:5	1:0
1:1	D=4.8, $\Delta\lambda=602-616$ нм	D=4.4, $\Delta\lambda=602-616$ нм	D=4.8, $\Delta\lambda=603-617$ нм	D=4.6, $\Delta\lambda=602-615$ нм
3:1	D=4.6, $\Delta\lambda=604-618$ нм	D=4.2, $\Delta\lambda=603-619$ нм	D=4, $\Delta\lambda=603-618$ нм	D=4.6, $\Delta\lambda=603-620$ нм
5:1	D=4.4, $\Delta\lambda=606-620$ нм	D=4.2, $\Delta\lambda=606-620$ нм	D=4.6, $\Delta\lambda=605-619$ нм	D=4.4, $\Delta\lambda=604-617$ нм

При исследовании генерационной эффективности комплексов включения установлено, что добавка α -CD приводила к значительному снижению эффективности генерации феналемина 160 (в два и более раза) при соотношении растворителей 1:1. В случае соотношения растворителей 3:1 и 5:1 добавка α -CD понижала энергию генерации на небольшую величину, относительно водно-этанольного раствора красителя. Что позволяет предположить что добавка α -CD позволяет уменьшить негативное влияние воды в растворителе. При соотношении краситель: циклодекстрин 1:5 была получена наименьшая энергия генерации, но при увеличении доли воды в соотношении растворителей большее количество циклодекстрина было более энергетически выгодным. Для комплекса включения с γ -циклодекстрином рост процентного содержания воды в растворе также приводил к снижению эффективности генерации (с 25 до 14 мДж). Добавка γ -CD снова приводила к снижению энергии генерации, однако при росте доли воды в соотношении растворителей снижении энергии было не так значительно.

Установлено, что комплекс включения с α -CD является более эффективным чем γ -CD, несмотря на меньший размер внутренней полости циклодекстрина. Эффективность генерации феналемина 160 с увеличением доли воды в растворе уменьшается, при этом увеличение концентрации циклодекстрина в том же растворе приводит к возрастанию энергии генерации. Установлено, что добавка циклодекстринов (α и γ) приводит к повышению фотостабильности красителя в 1,5–2 раза в зависимости от концентрации циклодекстрина.

Список литературы

1. Ануфрик, С. С. Влияние вязкости среды на спектрально-люминесцентные и генерационные характеристики новых кумаринов / С. С. Ануфрик, В. В. Тарковский, Г. Г. Сазонко // Веснік ГрДУ імя Янкі Купалы. Сер 2. Матэматыка. – 2012. – № 2(129). – С. 111–119.

Spectral-luminescent and generation properties of dye fenalemine 160 (FN160) in inclusion complexes with α - and γ -cyclodextrin were investigated. It is established that the inclusion complex with α -CD is more effective than γ -CD, despite the smaller size of an internal cavity of a cyclodextrin. Efficiency of generation of a fenalemin 160 with increase in a share of water in solution decreases, thus the increase in concentration of a cyclodextrin in the same solution leads to increase of energy of generation.

Белый Евгений Александрович, студент 5 курса физико-технического факультета ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь, bely2829213@mail.ru.

Научный руководитель – *Ануфрик Славмир Степанович*, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой лазерной физики и спектроскопии физико-технического факультета ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь, anufrick@grsu.by.

УДК 537.311.33

В. Н. БЕЛЯЙ

МАГНИТОРЕЗИСТИВНЫЙ ЭФФЕКТ В ОКСИДЕ ЦИНКА, ИМПЛАНТИРОВАННОМ ИОНАМИ КОБАЛЬТА, НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ СТОРОНЕ ПЕРЕХОДА ДИЭЛЕКТРИК – МЕТАЛЛ

Монокристаллические пластины оксида цинка имплантированы ионами Co^+ с энергией 40 кэВ в интервале доз $D = 5,0 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2} - 1,0 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ при плотности ионного тока $j = 4,0 \text{ мкА/см}^2$. Изучены продольный и поперечный магниторезистивный эффект при разных углах между направлением магнитного поля и плоскостью проводящего канала и сканировании магнитного поля в двух направлениях до $B = 0,5 \text{ Тл}$. Показано, что магниторезистивный эффект определяется аддитивным сложением положительной и отрицательной компонент с доминированием положительной в слабом и отрицательной в сильном магнитном поле, а угловая зависимость поперечного магнитосопротивления определяется сильным s - d взаимодействием в модифицированном слое.

Оксид цинка относится к одному из самых многообещающих материалов, которые могут сочетать свойства полупроводников с магнитным упорядочением. Легирование оксида цинка переходными металлами позволяет получать материал с температурой Кюри выше комнатной. В связи с этим следует ожидать его широкого применения в устройствах спинтроники и в устройствах магнитооптической записи и хранения. Пластины оксида цинка имплантированы ионами Co^+ с энергией 40 кэВ в интервале доз $D = 5,0 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2} - 1,0 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ при плотности ионного тока $j = 4,0 \text{ мкА/см}^2$. Для проведения электрических измерений на имплантированной стороне методом фотолитографии и напыления электрических контактов изготавливались структуры Ван-дер-Пау.

Проведенные ранее измерения температурной зависимости сопротивления этих образцов показали [1], что температурный коэффициент сопротивления имеет отрицательный знак, т. е. образцы находятся на диэлектрической стороне перехода диэлектрик-металл. Продольный и поперечный магниторезистивный эффект (МРЭ) измерялся в режиме генератора тока в постоянном магнитном поле с индукцией до $B = \pm 0,5 \text{ Тл}$ в поле резистивного электромагнита. Поперечный МРЭ измерялся при разных углах между направлением магнитного поля и плоскостью проводящего канала при $T = 2,5 \text{ К}$. Измерения проводились на линейном участке вольтамперной характеристики. Величина относительного изменения сопротивления образца в магнитном поле (магнитосопротивление (МС)) определялась по формуле, которая в режиме генератора тока вытекает из закона Ома:

$$\frac{\Delta R}{R_0} \equiv \frac{R(B) - R_0}{R_0} = \frac{\Delta U}{U_0}, \quad (1)$$

где $R(B)$ и R_0 – сопротивление образца в магнитном поле и без поля, соответственно; U_0 – падение напряжения на образце в отсутствие магнитного поля ($B = 0$); ΔU – изменение падения напряжения на образце при помещении его в магнитное поле.

На рис. 1 и 2 показаны магнитополевые зависимости продольного (a) и поперечного (b) магнитосопротивления (МС), измеренного при разных углах φ^0 между направлением магнитного поля и плоскостью проводящего канала для доз имплантации $5,0 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2} - 1,0 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$. Видно, что независимо от ориентации направлений «ток–магнитное поле» в области слабых магнитных полей МРЭ положителен. При первой дозе имплантации он достигает максимальной величины в поле $B \sim 280 \text{ мТл}$, а для второй – более чем в 2 раза больше и в максимальном поле не достигает максимальной величины, а показывает только тенденцию к насыщению. При этом величина продольного и поперечного эффектов, когда магнитное поле параллельно плоскости проводящего канала ($\varphi^0 = 0$), для обеих доз имплантации практически одинаковы, а увеличение угла

между направлением магнитного поля и плоскостью проводящего канала приводит к уменьшению величины положительного магнитосопротивления (ПМС). С увеличением φ^0 максимум ПМС смещается в область слабых полей и для дозы $5,0 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ даже в слабых полях наблюдается отрицательный МРЭ с немонотонной зависимостью (экстремум при $B \sim 100 \text{ мТл}$), когда магнитное поле перпендикулярно плоскости канала.

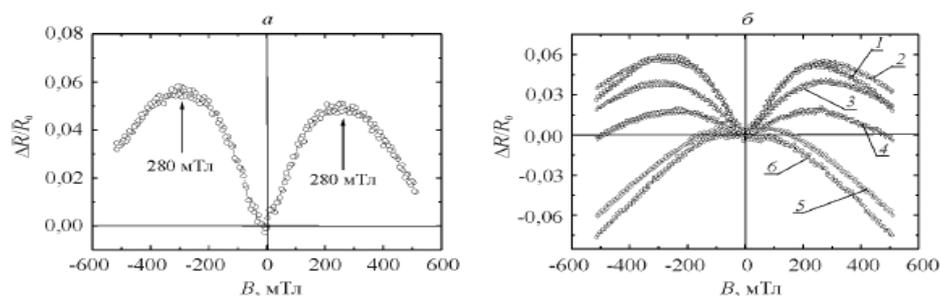


Рисунок 1 – Магнитолевая зависимость продольного (а) и поперечного (б) магниторезистивного эффекта оксида цинка, имплантированного ионами кобальта дозой $5,0 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ при $T = 2,5 \text{ К}$ и разных углах между направлением магнитного поля и плоскостью проводящего канала φ^0 : 1 – 0; 2 – 30; 3 – 45; 4 – 60; 5 – 85; 6 – 90

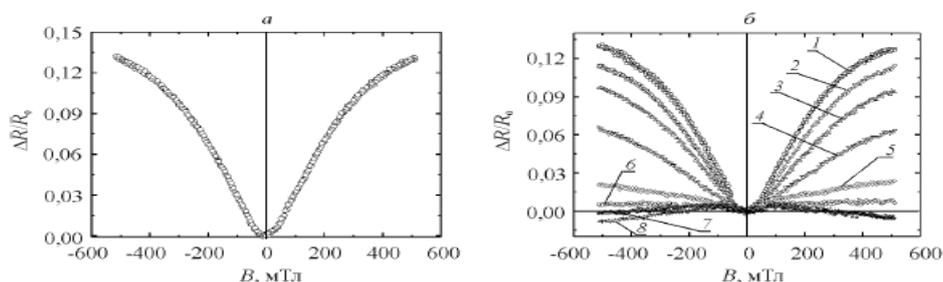


Рисунок 2 – Магнитолевая зависимость продольного (а) и поперечного (б) магниторезистивного эффекта оксида цинка, имплантированного ионами кобальта дозой $1,0 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ при $T = 2,5 \text{ К}$ и разных углах между направлением магнитного поля и плоскостью проводящего канала φ^0 : 1 – 0; 2 – 30; 3 – 45; 4 – 60; 5 – 75; 6 – 80; 7 – 85, 8 – 90

При дозе имплантации $1,0 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ и $\varphi^0 = 80$ ПМС достигает максимальной величины при $B \sim 100 \text{ мТл}$ и при увеличении поля практически не изменяется, а в то время как при $\varphi^0 = 90$ наблюдается максимум при $B \sim 100 \text{ мТл}$, а в поле $B > 200 \text{ мТл}$ МРЭ становится отрицательным.

Отмеченные особенности магнитолевой зависимости МРЭ свидетельствуют, что измеряемый эффект представляет собой сложение положительной и отрицательной компонент МС с разной зависимостью от магнитного поля. Вообще говоря, положительная компонента МС может вызываться действием силы Лоренца на движущийся носитель заряда [2], сжатием волновых функций электронов на примесных центрах [3], анизотропным магниторезистивным эффектом в случае магнитоупорядоченной среды или же проявлением обменного $s-d$ взаимодействия в разбавленных магнитных полупроводниках [4]. Положительное МС в слабом магнитном поле не описывается квадратичной или экспоненциальной зависимостями, характерными для лоренцевского или прыжкового МС, а близость по величине продольного и поперечного эффектов при $\varphi^0 = 0$, т. е. когда магнитное поле параллельно плоскости проводящего канала, не позволяет связать ПМС с анизотропным магниторезистивным эффектом, хотя имплантированные кобальтом образцы могут проявлять ферромагнитные свойства. Изменение величины МС при вращении образца в магнитном поле нельзя связать с проявлением классического размерного эффекта [5], так как это изменение противоречит геометрическому множителю Курта-Липпмана [6], а, возможно, связано с наличием сильного $s-d$ -взаимодействия в модифицированном имплантацией слое оксида цинка.

Таким образом, в оксиде цинка, имплантированного ионами кобальта с диэлектрическим режимом переноса электрона обнаружен переход от положительного к отрицательному магниторезистивному эффекту при увеличении магнитного поля, также смена знака магниторезистивного эффекта с положительного на отрицательный при увеличении угла между направлением магнитного поля и плоскостью проводящего канала. Это позволяет заключить, что магниторезистивный эффект в оксиде цинка, имплантированном ионами кобальта при прыжковой проводимости обусловлен не сжатием волновых функций электронов на центрах, а сильным обменным $s-d$ - взаимодействием в модифицированном имплантацией слое.

Список литературы

1. Электрические и магнитные характеристики оксида цинка, имплантированного ионами кобальта / А. А. Харченко [и др.]. // Вестн. Белорус. гос. ун-та. Сер. 1, Физика. Математика. Информатика. – 2014. – № 1. – С. 20–25.
2. Киреев, П. С. Физика полупроводников / П. С. Киреев. – М. : Высшая школа, 1975. – 583 с.

3. Шкловский, Б. И. Электронные свойства легированных полупроводников / Б. И. Шкловский, А. Л. Эфрос. – М. : Наука, 1979. – 416 с.
4. Anisotropic magnetoresistance in ferromagnetic 3d alloys / T. R. McGuire [et al.]. // IEEE Trans. on Magnetics. – 1975. – Vol. 11, № 4. – P. 1018–1034.
5. Effect of thermodynamic fluctuations of magnetization on the bound magnetic polaron in dilute magnetic semiconductors / T. Dietl [et al.] // Phys. Rev. B. – 1983. – Vol. 28, № 3. – P. 1548–1563.
6. Der geometrieinflus auf den transversalen magnetischen widerstandseffekt bei rechteckformigen halbleiterplatten / H. J. Lippman [et al.] // Zs. Naturforsch. – 1958. – Vol. 13a, № 6. – P. 462–474.

Monocrystalline plates of ZnO have been implanted with 40 keV Co⁺ ions to high fluences of $5,0 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ – $1,0 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ at ion current density $j = 4,0 \text{ mA/cm}^2$. Longitudinal and transverse magnetoresistive effect at different angles between magnetic field and modified conducting layer plane was measured at temperature $T = 2,5 \text{ K}$ in sweeping magnetic field up 0,5 K. It was shown that on the dielectric side of the insulator to metal transition positive in a weak and negative in a strong magnetic field components of magnetoresistance determine magnetoresistive effect. Angular dependence of magnetoresistivity is determined not classic or quantum size effect but strong *s-d* exchange interaction in modified layer.

Беляй Вячеслав Николаевич, студент 5 курса физического факультета БГУ, кафедра физики полупроводников и наноэлектроники, Минск, Беларусь, Vyacheslavbelyai@gmail.com.

Научный руководитель – *Лукашевич Михаил Григорьевич*, доктор физико-математических наук, профессор кафедры физики полупроводников и наноэлектроники, Минск, Беларусь, Lukashevich@bsu.by.

УДК 535.37

М. В. БОБКОВА, Л. С. ЛЯШЕНКО

СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ПЕРСПЕКТИВНЫХ ПРЕПАРАТОВ ДЛЯ ФОТОТЕРАПИИ ПАРОДОНТИТА

Исследованы спектральные характеристики двух лекарственных форм – сок подорожника и настойка прополиса. Проведен подбор источника излучения для проведения фототерапии пародонтических заболеваний с использованием фитопрепаратов. Изучена кинетика фотодеструкции исследуемых препаратов с различным содержанием действующего вещества под воздействием возбуждающего света.

Лечение тканей пародонта требуется при воспалении или инфицировании пульпы. Основной причиной воспаления пульпы является инфекция, т.е. бактерии, которые размножаются в кариозных полостях. В настоящий момент антисептические препараты, которые используются в этих случаях, не обеспечивают надлежащий эффект, лечение затягивается, часто требуются повторные сеансы и хирургические манипуляции. Альтернативным методом, позволяющим ускорить лечение и снизить различные риски, является использование лекарственных препаратов в комбинации с воздействием лазерными источниками излучения. Лазерное излучение низкой интенсивности само по себе обладает оздоровительным действием, заключающимся, например, в дезинфекции корневого канала [1]. Применение фоточувствительных препаратов, увеличивающих антимикробное действие при облучении светом лазерного источника, позволяет получить максимальный эффект лечения пародонтита с минимальным инвазивным воздействием и практически безболезненно [2].

Несмотря на обилие накопленных данных по применению фотоактивируемых препаратов в стоматологии, до сих пор нет их повседневного использования в общей практике. Данная работа предполагает использование фитопрепаратов для фототерапии пародонтических заболеваний внутри ротовой полости.

В работе исследованы спектральные характеристики двух лекарственных форм – сок подорожника и настойка прополиса. Выбор препаратов обусловлен наличием у них сильных фармакологических действий наряду с выраженным антисептическим эффектом. В качестве источника излучения использовалась светодиодная стоматологическая лампа Ledex WL-070, которая используется для полимеризации светоотверждаемых стоматологических материалов. Выбор источника излучения производился с учетом области максимального поглощения света исследованных лекарственных форм и непосредственно связан с применением данных ламп в стоматологических кабинетах, что позволит избежать закупки или разработку дорогостоящего источника излучения.

На первом этапе работы были зарегистрированы спектры поглощения исследуемых препаратов. Спектры поглощения в диапазоне 325–999 нм регистрировались с помощью однолучевого спектрофотометра PV 1251A фирмы SOLAR. Определены длина волны излучения светодиодной лампы и реальная выходная мощность, что позволило сделать вывод корректности использования данной лампы в качестве источника излучения. Спектр излучения регистрировался с помощью малогабаритного спектрометра MC-01B. Максимум в спектре излучения светодиодной лампы находится на длине волны 466 нм, измеренная выходная мощность равна 300 мВт.

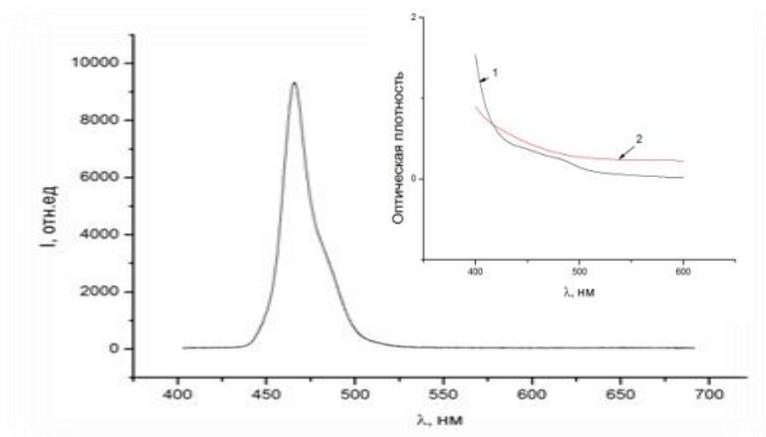


Рисунок 1 – Спектр излучения светодиодной лампы. Вставка – Спектры поглощения сока подорожника (1) и настойки прополиса (2)

Второй этап заключался в изучении кинетики фотодеструкции исследуемых препаратов с различным содержанием действующего вещества под воздействием падающего света с длиной волны 466 нм. На протяжении 250 с фотовоздействия регистрируется падение оптической плотности в несколько процентов. Можно предположить, что во время облучения начинают развиваться химические реакции с образованием активных частиц.

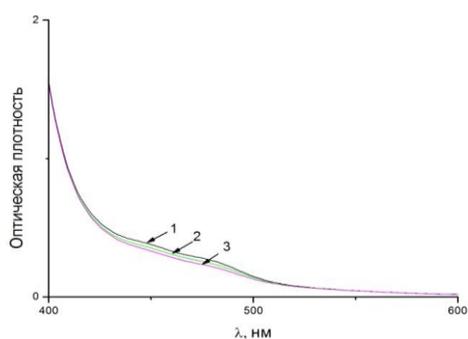


Рисунок 2 – Спектры поглощения настойки прополиса до облучения (1), через 70 с фотовоздействия (2) и через 250 с фотовоздействия (3)

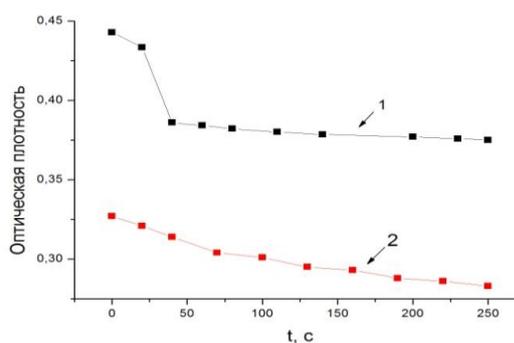


Рисунок 3 – Кинетика фотодеструкции сока подорожника (1) и настойки прополиса (2) под воздействием возбуждающего света

Следовательно, проведенные эксперименты указывают на целесообразность проведения дальнейших исследований направленных на выяснение антимикробного действия исследуемых фитопрепаратов под действием возбуждающего света.

Список литературы

1. Wilson, M. Lethal photosensitization of biofilm grown bacteria. Proceeding of photochemistry : photodynamic therapy and other modalities III / M. Wilson // SPIE. – 1997. – Vol. 3191. – P. 68–78.
2. Шахно, Е. А. Физические основы применения лазеров в медицине / Е. А. Шахно : – СПб. : НИУ ИТМО, 2012. – 129 с.

Spectral characteristics of the two dosage forms – juice of plantain and propolis infusion are investigated. Selection of light source for phototherapy periodontitis diseases are spend using herbal remedies. Has been studying the kinetics of photodegradation drugs with different content of the active substance under the influence of the exciting light.

Бобкова Мария Владимировна, студентка 3 курса физического факультета БГУ, Минск, Беларусь.

Научный руководитель – *Ляшенко Людмила Сергеевна*, кандидат физико-математических наук, доцент БГУ, Минск, Беларусь, lyashenko.asb@gmail.com.

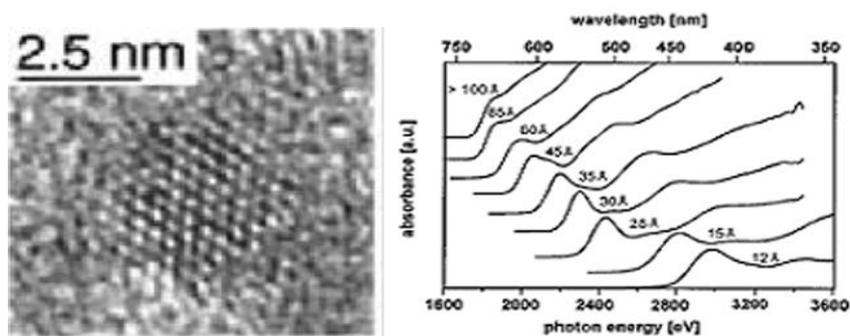
ИНДИКАТРИСЫ ВТОРИЧНОГО СВЕЧЕНИЯ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК CdSe/ZnS У ПЛАЗМОННОЙ ПОВЕРХНОСТИ СЕРЕБРЯНЫХ ПЛЁНОК НА СЛЮДЕ

Исследованы индикатрисы вторичного свечения квантовых точек (CdSe/ZnS), осажденных у поверхности плазмонных пленок серебра, напылённых на слюдяные подложки при различных углах падения лазерного возбуждения с длиной волны 488 нм. Показано, что вторичное излучение практически не зависит от поляризации возбуждающего излучения. Также показано, что излучение на слюдяной подложке без серебряного покрытия не имеет выраженных угловых зависимостей и однотипно при различных углах возбуждения.

Локализация света является ключевой темой нанооптики. Предельная область удержания света, которая может быть достигнута при помощи объектива микроскопа и другой апертурной фокусирующей оптики высокого порядка ограничена дифракционным пределом [1]. Дифракционный предел оптической микроскопии, как известно, преодолевается с использованием зондовой сканирующей микроскопии ближнего поля, послужившей толчком к становлению нового раздела оптики – наноплазмоники. Эта новая область оптики оперирует понятием поверхностных плазмон-поляритонов. [2]. Взаимодействие электромагнитного излучения с металлами в значительной степени определяется свободными электронами проводимости. Согласно простой модели Друде свободные электроны колеблются с отставанием по фазе на 180° по отношению к вынуждающему электрическому полю. Как следствие, большинство металлов имеет отрицательную диэлектрическую проницаемость на оптических частотах, что проявляется, например, в их высокой отражательной способности. Взаимодействуя с электромагнитным полем оптического диапазона, газ свободных электронов в металле может поддерживать колебания поверхности и объемной плотности заряда. Эти колебания заряда, имеющие определенные резонансные частоты, называются плазмонными поляритонами или плазмонами [1]. Данная особенность позволяет исследовать объекты, размеры которых много меньше длины волны света. Выделяют три основных типа наноплазмонных структур: плазмонные кристаллы [3], резонансные плазмонные частицы [4] и плазмонные пленки [5]. Плазмонные пленки представляют собой тонкие (по сравнению с длиной волны света) нанотекстурированные, квазипериодические пленки металлов, в которых под действием света могут быть возбуждены как поверхностные, так и локализованные плазмоны (ЛП). Несмотря на неперриодическую, в лучшем случае, лишь квазипериодическую и неоднородную морфологию поверхности, плазмонные пленки обладают рядом уникальных свойств и удобством в использовании. В первую очередь стоит отметить возможность плавной настройки их спектральных свойств к условию резонанса с осажденными хромофорами, что позволяет исследовать разные классы хромофоров в широкой области спектра. Благодаря нерегулярной структуре плазмонных пленок, проявляются особые свойства данных структур, а именно, одновременное возбуждение ППП и ЛП.

Целью данной работы является выявление особенностей вторичного свечения квантовых точек CdSe/ZnS, осаждённых на поверхности слюдяной подложки и выявление зависимости интенсивности вторичного излучения от угла падения света, поляризации и направления распространения (угла регистрации). Квантовые точки обладают уникальными характеристиками, которые позволяют использовать их в области высокочувствительной медицинской диагностики.

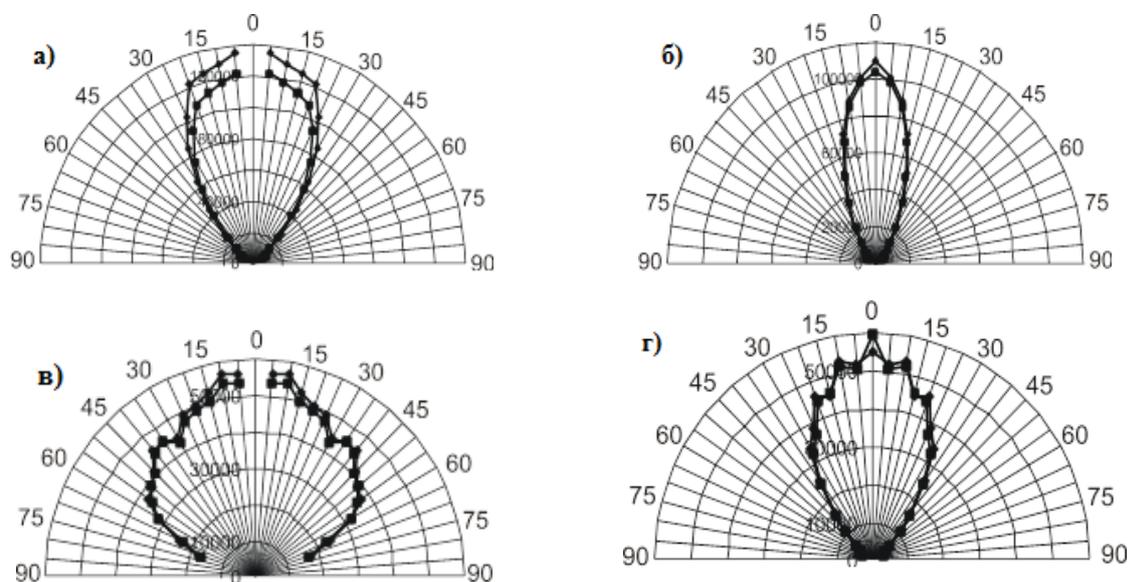
На рисунке 1 приведено изображение квантовой точки и спектры поглощения CdSe наночастиц для разных геометрических размеров (указаны в ангстремах у соответствующего спектра), а также их гипотетическое.



а – изображение квантовой точки, полученное с помощью электронного сканирующего микроскопа, б – спектры поглощения CdSe наночастиц для разных геометрических размеров

Рисунок 1 – Изображения квантовой точки и спектры поглощения квантовых точек

На рисунке 2 приведены индикатрисы вторичного свечения квантовых точек CdSe/ZnS у плазмонной поверхности серебряных плёнок на слюдяных подложках. Индикатрисы (а) и (б) при угле возбуждения 10° , а индикатрисы (б) и (г) при угле возбуждения 25° . Верхний ряд индикатрис показывает случай чистой слюдяной подложки без серебряного напыления. Нижний ряд индикатрис показывает случай слюдяной подложки с серебряным напылением.



углы падения: а и в -10° , б и г – 25° с длиной волны возбуждения 488 нм; индикатрисы (а, б) – представлены для образцов без серебряного напыления, (в, г) – для образцов с нанесённой серебряной плёнкой.

Рисунок 2 – Индикатрисы вторичного свечения квантовых точек у поверхности плазмонной пленки серебра в максимуме полосы при различных углах падения возбуждающего лазерного излучения

В данной работе исследовались образцы плазмонных плёнок серебра с осаждённым на них слоем квантовых точек. Особенностью исследования является использование слюдяных подложек вместо кварцевых. В результате проведения работы были выявлены следующие особенности вторичного излучения. Во-первых, возбуждение Р и S поляризованным излучением является одинаково эффективным. Во-вторых, излучение на образцах без напыления является однородным и слабо зависит от угла возбуждения. Тогда как на образцах с напылением серебра, при малых углах, наблюдается анизотропия вторичного излучения. Однако при больших углах эти особенности пропадают.

Список литературы

1. Новотный, Л. Основы нанооптики / Л. Новотный, Б. Хехт. – М. : Физматлит, 2009. – 484 с.
2. Zayats A. V. Nano-optics of surface plasmon polaritons / A. V. Zayats, I. I. Smolyaninov, A. A. Maradudin. // Phys. Rep., 408, 2005. – 131–314 p.
3. Stewart M. E. Quantitative multispectral biosensing and 1D imaging using quasi-3D plasmonic crystals / M. E. Stewart [et al.]. // PNAS, 103, 2006. – 17143–17148 p.
4. Shultz D. A. Plasmon resonant particles for biological detection / D. A. Shultz. // Curr. Opin. Biotechnol, 14, 2003. – 13–22 p.
5. Strekal, N. D. Selective excitation of surface-enhanced secondary emission from biomolecules by substrates based on thin golden films / N. D. Strekal, V. F. Oskirko, A. A. Maskevich, I. R. Nabiev, S. A. Maskevich // Optics and spectroscopy. – 2000. – Vol. 89, № 6. – С. 872–875.

Indicatrix of secondary emission of quantum dots (CdSe / ZnS) deposited on the surface of plasmon silver films at various angles of incidence of laser excitation with 488 nm wavelength investigated. It is shown that the secondary emission is essentially independent of the polarization of the exciting emission. It is also shown that the emission on a mica substrate without silver film has no angular dependence and expressed at different angles of the same type of excitation.

Бобрович Александр Владимирович, магистрант физико-технического факультета ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь, jsnaj_11a@mail.ru.

Научный руководитель – *Стрекаль Наталья Дмитриевна*, доктор физико-математических наук, профессор кафедры общей физики физико-технического факультета ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь, nat@grsu.by.

ВОЗДЕЙСТВИЕ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА МИКРОЧАСТИЦЫ СИЛАМИ СВЕТОВОГО ДАВЛЕНИЯ

Работа посвящена анализу литературных источников по исследованию действия силы светового давления лазерного излучения на микрочастицы, истории исследования действия силы светового давления и его экспериментальных доказательств. Показана возможность влияния сил светового давления на наночастицы, в случае, когда они являются составляющими радиационной силы, применительно к теоретическим и экспериментальным исследованиям.

В настоящее время большое внимание уделяется исследованию оптических свойств микрочастиц и использованию этих свойств в разнообразных применениях. Известно, что свет переносит энергию и импульс. Обычный свет при падении на предмет приводит к появлению силы светового давления действующей на него. Эта сила называется световым давлением. Давление света – давление, оказываемое светом на отражающие и поглощающие тела, частицы, а также отдельные молекулы и атомы. Долгое время использовать световое давление не представлялось возможным из-за его небольшой мощности. Только появление лазеров, способных концентрировать световую энергию в очень узкий и мощный пучок, позволило довольно широко применять данное явление в различных областях науки и техники. Сильно сфокусированный лазерный пучок обладает возможностью захватывать, удерживать и манипулировать движением атомов, молекул, диэлектрических частиц микрометровых размеров. Управление локализацией металлических микрочастиц с помощью лазерного излучения является весьма важной задачей. Разработкой новых технологий занимаются во многих странах в мире, в том числе и в нашей стране.

Эксперименты по исследованию силы светового давления.

Существование светового давления, свободного от возмущающих тепловых эффектов, было, наконец, экспериментально доказано в начале прошлого века Лебедевым П. Н. в России и Николсом и Хэллом в США. Основным чувствительным элементом его установки являлась система металлических крылышек диаметром 5мм, подвешенных на легкой стеклянной нити и способная поворачиваться относительно вертикальной оси. Крылышки подбирались так, чтобы напротив друг друга стояли хорошо и плохо отражающие свет пары. Подвес с крылышками размещался в колбе с откачанным воздухом, на которую направлялся свет, создаваемый специальной системой линз и зеркал. Свет от дуговой лампы направлялся через фокусирующую систему линз, затем пропускаться через небольшое отверстие и коллиматор. Несмотря на относительную простоту идеи светового давления, наблюдать ее в прямом эксперименте Лебедев не мог. Причина заключается в том, что при давлениях, доступных ему, часть воздуха все же оставалась внутри сосуда. Из-за этого возникали сопутствующие явления, которые также приводили к повороту подвеса с крылышками. Более того, соответствующие силы намного превышали ожидаемую силу светового давления.

$$p = \frac{1}{c}(1 + \rho)$$

Меняя материал крылышек, Лебедев П. Н. также показал, что сила давления зависит от него только через отражающую способность ρ . Иными словами, давление для двух различных тел с одинаковым ρ будет одинаковым.

На современном этапе исследований в качестве источника света широко используется лазерное излучение. Метод лазерного манипулирования атомами с помощью света впервые был реализован в 1979 году в Институте спектроскопии АН СССР, в группе академика В. С. Летохова, где был осуществлен первый удачный эксперимент по торможению светом пучка атомов натрия. В 1986 году американскими исследователями из научного центра «Bell Telephone Laboratories» впервые был продемонстрирован прибор, позволяющий удерживать и перемещать малые диэлектрические частицы излучением лазера. Позже исследователям из той же научной группы удалось инфракрасным пучком лазера переместить живую клетку, не повреждая ее. Устройство, позволяющее перемещать малые диэлектрические частицы и биологические объекты без их повреждения с помощью лазера, получило название «лазерный пинцет». В настоящее время лазерный пинцет находит все большее применение в биологии и медицине при исследовании вирусов и бактерий, молекул ДНК, процессов, происходящих внутри живой клетки, и др.

Движение частиц под действием силы светового давления лазерного излучения.

Силы, вызываемые лазерными источниками, достаточно велики для перемещения маленьких частиц в различных средах. Как для крошечных макроскопических частиц, так и для отдельных атомов и молекул при использовании лазеров непрерывного действия возможны ускорения, в миллион раз превосходящие ускорение свободного падения g . Эти находки дали толчок новым приложениям, использующим движение маленьких частиц под действием светового давления [1]. Движение частиц под действием силы светового давления лазерного излучения можно рассмотреть, используя частички двух размеров диаметром 2,5 и 0,5 мкм, а луч проходит через ячейку горизонтально. Таким образом, если жидкость, через которую проходит луч, нагревается, она будет скорее подниматься, а не течь вдоль оси светового луча. Оказывается, что частички

снова двигаются вдоль светового луча, но только теперь более крупные частички двигаются быстрее, обгоняя маленькие частички. Это наблюдение само по себе исключает конвекцию как причину движения. Кроме того, наблюдалось, что когда частичка достигает дальней плоскости ячейки, она остается там, удерживаясь в центре пучка. Если луч прерывался, частичка начинала уходить из центра. Если свет снова включался, когда частичка была в полосе света, она немедленно притягивалась к центру луча [1]. На основании изложенного, можно было сделать вывод, что существует не только сила, направленная вдоль луча, но и поперечная сила, увлекающая частички к центру светового луча.

Ещё одно применением действия силы светового давления основано на принципе «световой ловушки». Рассмотрим режим Ми-рассеяния, когда длина волны излучения меньше размеров частицы и можно использовать приближение геометрической оптики. В основе работы оптической ловушки лежит закон сохранения импульса. На частицу, которая находится в пучке лазера, действуют радиальные силы светового давления. Откуда берутся эти силы? Рассмотрим два луча, падающие на частицу симметрично относительно ее горизонтальной оси. Показатель преломления частицы выше, чем у окружающей среды, поэтому преломленные лучи отклоняются ближе к ее оси, изменяя направление своего распространения. По закону сохранения импульса должна возникнуть сила, компенсирующая это отклонение луча. Результирующая сила будет направлена к оси пучка. Поскольку интенсивность лазерного излучения в профиле пучка не одинакова, а обычно имеет гауссовское распределение, то и силы, действующие на частицу, будут разными по величине. Если показатель преломления частицы выше показателя преломления среды, результирующая сила будет направлена в сторону оси пучка и частица будет затягиваться в эту область. В этом и заключается действие «световой ловушки» и «оптического пинцета» [2].

Рассмотрим частицы в более разреженных средах, таких как воздух или даже вакуум – левитация частиц в поле лазерного излучения. При этих условиях частицы движутся более свободно, и сила тяжести играет более существенную роль, чем в жидкостях. В 1909 г. Дебаем, был реализован эксперимент, в котором световое давление было достаточно велико, чтобы скомпенсировать силу тяжести. В качестве примера такой компенсации силы тяжести Дебай рассмотрел случай очень маленьких частиц вблизи Солнца. Левитация в этом случае дала бы лишь промежуточное равновесие. Однако, как показывает эксперимент, левитация с истинно стабильным равновесием возможна здесь, на Земле, в простой «оптической бутылке», состоящей только из одного светового луча. Для этого используется прозрачная стеклянная сфера, помещенная на стеклянную пластинку внутри стеклянного колпака, предназначенного для уменьшения воздушных потоков. На сферу в вертикальном направлении фокусируется пучок. Пучок вызывал вертикальную силу в несколько g , действующую на частицу. К сожалению, описанная схема не функционирует. Причиной этого является прилипание частиц к поверхности за счет сил молекулярного притяжения, называемых силами Ван-дер-Ваальса. Однако частицу можно сдвинуть с места резким ударом по пластинке. Это наводит на мысль использовать более строгую методику разрывания ван-дер-ваальсовых связей, в частности с помощью акустических колебаний. Для этой цели достаточен импульс звуковой энергии, сообщаемый пластинке от пьезоэлектрического керамического цилиндра. Как только частица освобождается, световое давление подхватывает ее, и частица начинает подниматься в расходящемся вертикальном пучке, останавливается в точке равновесия, где световое давление и сила тяжести уравниваются. Таким образом, левитация реализуется [3]. Помимо методики, основанной на использовании сверхпроводящих частиц, все прочие схемы левитации, основанные на электромагнитных силах, предполагают некоторое движение левитирующей частицы. В таких схемах либо равновесие динамично, либо требуется некий род отрицательной обратной связи для коррекции положения частицы при ее движении.

Кроме того, левитация является идеальным средством для исследования рассеяния света маленькими диэлектрическими сферами – явления, известного как рассеяние Ми. Теория этого рассеяния, развитая Г. Ми в 1908 г., объясняет многие явления. При левитации единичной частицы известного размера и формы можно измерить Ми-рассеяние, свободное от всяких возмущений. В эксперименте по рассеянию Ми самого лазерного луча вперед можно получить сложную серию интерференционных колец. Эти кольца видны с исключительной отчетливостью. Можно также по расстоянию между кольцами при рассеянии Ми на угол 90° измерить диаметр частицы. Дело в том, что при рассеянии на угол 90° кольца появляются в основном в результате интерференции двух ярких источников с известным расстоянием между ними.

В настоящее время движение малой частицы в электромагнитном поле становится возможным благодаря воздействию на частицу силы светового давления мощного лазерного луча. Особенно ярко этот эффект проявляется в сфокусированном лазерном пучке, что позволяет наблюдать левитацию прозрачных диэлектрических частиц [4], захватывать и удерживать их [5], а также перемещать живые клетки, вирусы и бактерии не повреждая их [5]. Пионерские работы А. Эшкина [1, 6] по оптической левитации и перемещению малых пластмассовых частиц лазерным излучением стимулировали интерес к исследованию воздействия радиометрических сил (сил светового давления) на частицы из различных материалов (как прозрачных пластмассовых, так и поглощающих металлических). Оптическая транспортировка малых частиц радиационными силами является неразрушающей техникой с обширным практическим применением для манипуляции вирусами, бактериями, клетками крови и дрожжей и в других исследованиях, таких, например,

как распространение и рассеяние света в аэрозолях. Радиационные силы позволяют сортировать и удерживать в ловушке малые частицы в соответствии с их размерами и оптическими свойствами [7]. Одним из перспективных направлений использования радиометрических сил является исследование нелинейных оптических явлений в жидких суспензиях диэлектрических прозрачных частиц, концентрация которых модулируется лазерным излучением вследствие действия этих сил.

В работе [8] при релеевском режиме рассеяния теоретически исследованы радиационные силы, действующие на прозрачную сферическую наночастицу в поле сфокусированного лазерного пучка гауссовой формы. Получены выражения для силы рассеяния и декартовых компонент градиентной силы. Найдена результирующая сила, действующая на наночастицу, находящуюся в центре лазерного пучка. Определены параметры сфокусированного пучка и оптических свойств наночастицы, для которых продольная компонента градиентной силы превышает силу рассеяния. На основании решений уравнения Ланжевена в [9] исследован процесс движения сферической прозрачной наночастицы под действием радиационных сил в поле лазерного пучка с гауссовым распределением интенсивности. Получены и проанализированы выражения для поперечной и продольной скоростей движения наночастицы вследствие действия градиентной силы и силы рассеяния. Показана возможность пространственного разделения наночастиц различных размеров и оптических свойств.

Воздействие радиационных сил на малые частицы в лазерных пучках с относительно не высокой мощностью, имеет интересные перспективы практического использования этих сил в различных технологиях, медицинских и биологических исследованиях (см. например, обзор [10]).

Таким образом, исследование силы светового давления исходит еще со времен Кеплера, но экспериментально доказали существование силы светового давления П. Н. Лебедев и Николс и Хэллом. Сила светового давления имеет широкое применение в науке и технике. Но долгое время световое давление не использовали, пока не открыли лазер. С помощью лазерного излучения стало возможным малые частицы не только поддерживать на весу, но и транспортировать. Лазерный пучок позволяет перемещать биологические объекты, не повреждая их. Помимо биологических применений, сила светового давления может быть использована для создания искусственных гетерогенных сред в виде жидкой суспензии взвешенных диэлектрических частиц с управляемыми оптическими свойствами. Показана возможность пространственного разделения наночастиц различных размеров и оптических свойств.

Список литературы

1. Эшкин, А. Давление лазерного излучения/ А. Эшкин // УФН. – 1973. – Т. 110, № 1. – С. 101–116.
2. Исследование локализации углеродных нанотрубок, взвешенных в жидкости, под действием градиентной силы в интерференционном поле лазерного излучения/ Гайда, Л. С. [и др.]. // Вестник ГрГУ им. Я. Купалы. Сер. 2. – 2009. – № 1(77). – С. 121–127.
3. Observation of a single-beam gradient force optical trap for dielectric particles / A. Ashkin [et al.] // Opt. Lett. – 1986. – Vol. 11. – P. 288–290.
4. Ashkin, A. Optical trapping and manipulation of single cells using infrared laser beams / A. Ashkin, J. M. Dziedzic, T. Yamane // Nature. – 1987. – Vol. 330. – P. 769–771.
5. Ng L. N., Zervas M. N., Wilkinson J. S. *Appl. Phys. Lett.*, 76(15), 1993 (2000).

Богдевич Евгений Валерьянович, студент 4 курса физико-технического факультета ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь, hazi94@mail.ru.

Карпова Татьяна Николаевна, студентка 4 курса физико-технического факультета ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь.

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

УДК 621.315.592

О. А. БРЫЛЕВА

ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО ДИОКСИДА ТИТАНА

Представлена модель и результаты моделирования фотоэлектрических свойств наноструктурированного диоксида, отражающие роль нанометровых размеров кристаллитов.

В последнее время значительно вырос интерес к наноструктурам на основе диоксида титана (TiO₂), обладающим высокой фотокаталитической активностью и уникальными сенсорными и оптическими свойствами. Такие структуры могут быть использованы при создании новых источников электрической энергии, в качестве электродного материала газоселективных и каталитически активных мембран, фотокатализаторов окислительных процессов, фотоэлектрических преобразователей. Анализ опубликованных работ [1–3] показывает, что для эффективного использования этого материала необходимы физически корректные модели, описывающие влияние его структуры на происходящие в нем фотоэлектрические

процессы. Такие модели строятся, как правило, для солнечного элемента и базируется на его вольт-амперной характеристике, которая должна учитывать электрофизические свойства материала и структурные особенности, включая наноструктурированность, дефектность, пористость, наличие примесей и т.д.

Для моделирования фотоэлектрических процессов в наноструктурированном TiO_2 мы использовали подход, базирующийся на следующем соотношении, применимом ко всем солнечным элементам [4]:

$$F_g - F_c(V) + R(0) - R(V) - I/q = 0$$

где V – это напряжение на элементе, F_g и $F_c(V)$ – значения энергии генерации электронно-дырочной пары и рекомбинации соответственно, $R(0)$ и $R(V)$ – скорости генерации и рекомбинации, I – величина генерируемого солнечным элементом тока.

Значительный практический интерес с точки зрения эффективности фотопреобразования представляют наноструктурированные модификации TiO_2 : нанокристаллические слои, мезопористые структуры, нанотрубки. Их преимуществом по сравнению с микроструктурированными образцами является большая вероятность выхода генерируемых излучением носителей заряда на поверхность и к границам раздела [5]. В проведенном нами моделировании предпринята попытка учета таких факторов, как геометрические характеристики наноструктур из TiO_2 , а также изменения параметров этого материала в результате термообработки и легирования, на что обращено внимание в [6]. Роль этих факторов отражена соответствующими корректирующими коэффициентами.

В докладе обсуждаются особенности предложенной модели и результаты численного моделирования фотоэлектрических свойств наноструктурированного TiO_2 .

Список литературы

1. Zhao, Y. Synthesis and optical properties of TiO_2 nanoparticles / Y. Zhao, C. Li, X. Liu // *Materials Letters*. – 2007. – V. 61. No 1. – P. 79–83.
2. Asahi, R. Electronic and optical properties of anatase TiO_2 / R. Asahi, Y. Taga, W. Mannstadt, A. J. Freeman // *Physical Review B*. – 2000. – V. 61. No 11. – P. 7459–7465.
3. Tang, H. Electrical and optical properties of TiO_2 anatase thin films / H. Tang, K. Prasad, R. Sanjines // *Journal of Applied Physics*. – 1994. – V. 75. No. 4. P. – 2042–2047.
4. Shockley, W. Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells / W Shockley, H. Queisser // *Journal of Applied Physics*. – 1961. – 32 510–9.
5. Mills, A. An overview of semiconductor photocatalysis / A. Mills, S. L. Hunte // *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*. – 1997. – V. 108. No 1. – P. 1–35.
6. Chen, D. Carbon and nitrogen Co-doped TiO_2 with enhanced visible light photocatalytic activity / D. Chen, Z. Jiang, J. Geng // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. – 2007. – V. 46. – P. 2741–2746.

The purpose of the study is to upgrade mathematical model of photoelectric properties of nanostructured TiO_2 for correct future simulations. The paper proposes the improved model's analysis and suggestions for its application.

Брылева Ольга Александровна, магистрант кафедры микро- и нанoeлектроники БГУИР, Минск, Беларусь, bryleva.bsuir@gmail.com.

Научный руководитель – *Борисенко Виктор Евгеньевич*, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой микро- и нанoeлектроники БГУИР, Минск, Беларусь, borisenko@bsuir.by.

УДК 678.06:621.867

А. Ю. ВАЛЮК, А. И. ГРИЦКЕВИЧ, М. С. НИКОЛАЕВ

ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТЫ ДЛЯ ЭЛЕМЕНТОВ РОЛИКООПОР ЛЕНТОЧНЫХ КОНВЕЙЕРОВ

Разработана конструкция металлополимерной роlikоопоры ленточного конвейера, в которой обечайка и корпус подшипника выполнены из композиционных материалов на основе термопластичных матриц, модифицированных высокомолекулярными и низкомолекулярными компонентами различного целевого назначения.

Ленточные конвейеры относятся к числу распространённого технологического оборудования, применяемого на предприятиях горнодобывающей, строительной, нефтехимической и перерабатывающей промышленности. К числу основных конструктивных элементов ленточного конвейера относят роlikоопору, обеспечивающую равномерное распределение нагрузки на транспортёрной ленте с целью увеличения производительности и уменьшения вероятности повреждения и разрушения в процессе эксплуатации.

Традиционным подходом, распространённым в практике машиностроения, является изготовление роlikоопор преимущественно из металлических материалов трубного и листового прокатов. Основные элементы роlikоопоры – обечайку, ось и корпус подшипника – изготавливают из углеродистых сталей (ст.08 кп, ст.45) с использованием технологий металлообработки и сварки.

Подобная конструкция роликкоопоры, наиболее распространённая в различных ленточных конвейерах, имеет относительно невысокий эксплуатационный ресурс, вследствие воздействия коррозионно-механических факторов. Совокупное воздействие коррозионных и абразивных сред вызывает разрушение обечайки и нарушение режимов эксплуатации опорных шарикоподшипников, в т.ч. заедание. В результате этого происходит торможение роликкоопоры, увеличение интенсивности изнашивания транспортёрной ленты и уменьшение ресурса ленточного конвейера.

Разработана конструкция металлополимерной роликкоопоры ленточного конвейера, в которой обечайка и корпус подшипника выполнены из композиционных материалов на основе термопластичных матриц. Учитывая разнообразие нагрузочно-скоростных и коррозионно-механических параметров эксплуатации ленточных конвейеров, для изготовления обечайки и корпуса подшипника необходимо использовать композиционные материалы с различными параметрами деформационно-прочностных и триботехнических характеристик. Такие материалы должны обладать высокой технологичностью изготовления и переработки в изделия и иметь стоимостные параметры, сравнимые с параметрами металлического проката.

Для разработки составов композиционных материалов с заданными параметрами служебных характеристик использовали термопластичные полимерные материалы класса полиолефинов (ПЭНД, ПЭВД, ПП) и полиамидов (ПА6, ПА66), которые производят на ОАО «Гродно Азот» и ОАО «Белворполимер».

Для модифицирования термопластичных матриц использовали высокомолекулярные и низкомолекулярные компоненты различного целевого назначения – термоэластопласты (ТЭП), антипирены (АП), наноразмерные компоненты (УПТФЭ, графит) и технологические отходы производства фосфорной кислоты фосфогипс (ФС). Модифицирующие компоненты вводили в состав матричного полимера методом термомеханического совмещения механической смеси, полученной в смесителях барабанного типа.

Образцы для испытаний параметров деформационно-прочностных, триботехнических и теплофизических характеристик изготавливали методом литья под давлением в соответствии с требованиями нормативной документации. Оценка параметров деформационно-прочностных характеристик композитов осуществляли на универсальной установке, по действующим ГОСТам. Анализ результатов исследований деформационно-прочностных характеристик свидетельствует о существенном влиянии модифицирующих компонентов. Так, при модифицировании термоэластопластом (ТЭП) заметно повышается параметр ударной вязкости композита при сохранении значений прочности при растяжении.

Наноразмерные частицы УПТФЭ и коллоидного графита (КГ) при малых («допинговых» [1]) содержаниях повышают значения параметров σ_p и твёрдости по Бринеллю НВ. Отмеченные эффекты коррелируют с представлениями, изложенными в [1] и другими литературными источниками [2–4].

Полученные экспериментальные данные позволяют осуществить обоснованный выбор составов композиционных материалов для изготовления элементов металлополимерных роликкоопор ленточных конвейеров.

Испытания опытной партии металлополимерных роликкоопор, изготовленных с использованием разработанных материалов на ЗАО «Солигорский Институт проблем ресурсосбережения с Опытным производством» свидетельствует о перспективности направления применения разработанных функциональных композитов.

Список литературы

1. Введение в физику наноконпозиционных машиностроительных материалов / С. В. Авдейчик [и др.]; под науч. ред. В. А. Лиопо, В. А. Струка. – Гродно : ГГАУ, 2009. – 439 с.
2. Механизм формирования структуры наноконпозиционных материалов на основе полимерных и олигомерных матриц / В. А. Лиопо [и др.]. // Прогрессивные машиностроительные технологии : в 2 т. – М. : Изд. Дом Спектр, 2012. – Т.2. – С. 159–248.
3. Зависимость физических величин от размеров частиц в нанодиапазоне / В. А. Лиопо [и др.]. // Вестник ГрГУ им. Я. Купалы. – 2009. – Сер. 2, № 2. – С. 60–67.
4. Оценка размерных неоднородностей наноразмерных модификаторов / В. А. Лиопо [и др.]. // Вестник ГрГУ им. Я. Купалы. – 2011. – Сер. 6, № 1. – С. 13–18.

Developed a design of the metal polymeric roller carriages conveyor belt, in which the shell is and bearing housing are made of composite materials based on thermoplastic matrices modified with low molecular weight and high molecular weight components for various purposes.

Валюк Антон Юрьевич, студент 5 курса факультета инновационных технологий машиностроения ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь, Valjk_AJ_11@student.grsu.by.

Грицкевич Артём Иванович, студент 5 курса факультета инновационных технологий машиностроения ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь, Grickevich_AI_11@student.grsu.by.

Николаев Максим Сергеевич, магистрант факультета инновационных технологий машиностроения ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь, Nikolaev_MS_15@student.grsu.by.

Научные руководители – *Струк Василий Александрович*, доктор технических наук, профессор ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь, struk@grsu.by.

Сорокин Валерий Геннадьевич, старший преподаватель кафедры МиРТ ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь, sorvg@grsu.by.

Гаврилова Валентина Владимировна, старший преподаватель кафедры МиРТ ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь, v.gavrilova@grsu.by.

УДК 535.372

Е. В. ВИЛЕЙШИКОВА, П. А. ЛОЙКО, Н. М. ХАЙДУКОВ, К. В. ЮМАШЕВ

АП-КОНВЕРСИОННАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КРИСТАЛЛОВ K_2ErF_5 И $Er^{3+} : K_2YbF_5$

Исследованы спектры поглощения и ап-конверсионной люминесценции кристаллов K_2ErF_5 и $Er^{3+} : K_2YbF_5$. При возбуждении на длине волны 980 нм лазерным диодом InGaAs получена интенсивная желтая АКЛ. Максимальная эффективность переноса энергии возбуждения $Yb^{3+} \rightarrow Er^{3+}$ в кристалле $5at\%Er^{3+} : K_2YbF_5$ составляет 67 %. Исследованные материалы являются перспективными люминофорами.

Ап-конверсионная люминесценция является следствием процесса, в котором последовательное поглощение двух или более фотонов приводит к излучению света при меньшей длине волны, чем длина волны возбуждения. С высокой эффективностью ап-конверсия возбуждается в средах, активированных трехвалентными ионами редкоземельных элементов. В частности, Er^{3+} – содержащие люминофоры обеспечивают эффективную ап-конверсию благодаря последовательному поглощению из возбужденных состояний ионов Er^{3+} на длине волны излучения ~ 1 мкм. Соактивация ионами Yb^{3+} позволяет существенно усилить АКЛ Er^{3+} за счет процессов последовательной сенсбилизации $Yb^{3+} \rightarrow Er^{3+}$. Физико-химические и структурные свойства кристаллов сложных щелочных фторидов A_2REF_5 позволяют использовать их в качестве основы для редкоземельных ап-конверсионных люминофоров. В частности, в структуре кристалла K_2YF_5 полиэдры YF_7 образуют изолированные цепочки, что обеспечивает существенные межсионные расстояния для ионов Y^{3+} и замещающих их ионов редких земель. Это обуславливает слабое тушение люминесценции даже для стехиометрических материалов [1]. В настоящей работе исследуются ап-конверсионные свойства кристаллов K_2YF_5 , активированных ионами Er^{3+} и Yb^{3+} .

Кристаллы K_2YF_5 и K_2YbF_5 активированные ионами Er^{3+} в различных концентрациях, синтезированы в гидротермальных условиях [1]. Кроме того, подобным образом были синтезированы образцы стехиометрических кристаллов K_2YbF_5 для оценки эффективности переноса энергии возбуждения между ионами Er^{3+} и Yb^{3+} . В результате спонтанной кристаллизации получен концентрационный ряд кристаллов размером $\sim 5-10$ мм и розоватой окраской. Анализ рентгенограмм показал, что исследуемые образцы кристаллизуются в орторомбической системе с близкими параметрами кристаллической ячейки. Поскольку кристаллы K_2YF_5 и K_2YbF_5 изоструктурны, следует ожидать качественную идентичность спектров поглощения активных ионов Er^{3+} в этих кристаллах. С целью исследования спектров оптического поглощения из кристалла $10at\%Er^{3+} : K_2YF_5$ была изготовлена полированная пластинка толщиной 1 мм.

На рисунке 1 приведен обзорный спектр поглощения кристалла $10at\%Er^{3+} : K_2YF_5$. Низкая симметрия координационного полиэдра ErF_7 в структуре кристалла обуславливает высокие поперечные сечения поглощения: пиковое значение для перехода $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ составляет $\sigma_{abs} = 7.9 \times 10^{-21} \text{ см}^{-3}$. Полоса поглощения, соответствующая этому переходу со спектральным положением в области длины волны ~ 0.96 мкм, использовалась для возбуждения АКЛ ионов Er^{3+} в кристаллах K_2ErF_5 .

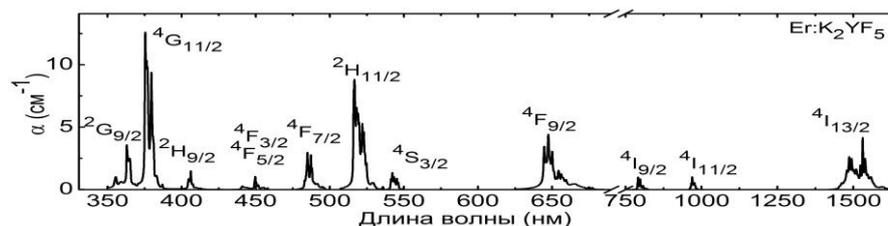


Рисунок 1 – Спектр поглощения кристалла 10 ат. % $Er^{3+} : K_2YF_5$.

На рисунке 2 (а) приведены спектры АКЛ в кристаллах K_2ErF_5 и $Er^{3+}:K_2YbF_5$ при возбуждении излучением InGaAs лазерного диода на длине волны 960 нм. Полосы люминесценции Er^{3+} с максимумами интенсивности на длинах волн ~540, 650 и 800 нм относятся к переходам ${}^4H_{11/2} + {}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ и ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, соответственно. Заселение этих высоколежащих возбужденных состояний происходит путем поглощения из основного состояния в канале ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ и последующих процессов кросс-релаксации для близко расположенных ионов Er^{3+} [2]. Для кристаллов $Er^{3+}:K_2YbF_5$, возбуждение на длине волны 960 нм осуществляется главным образом в полосу поглощения ионов иттербия с последующим переносом энергии $Yb^{3+} \rightarrow Er^{3+}$.

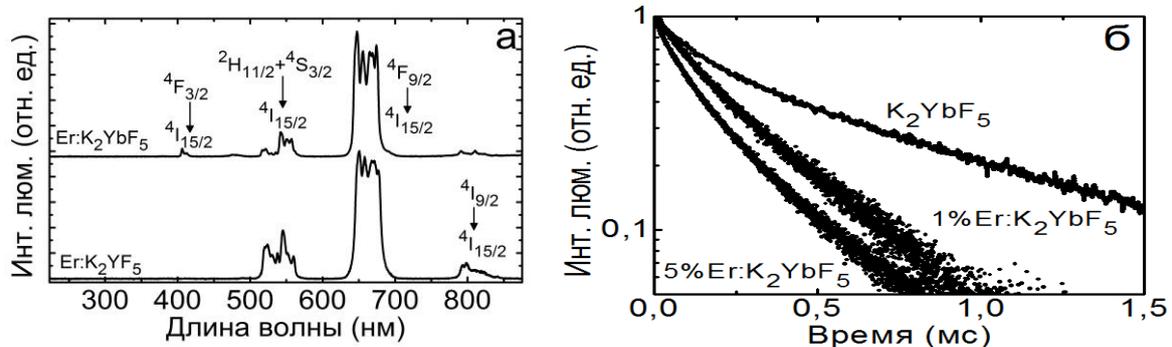


Рисунок 2 – Спектры АКЛ кристаллов $Er^{3+}:K_2YF_5$ и $Er^{3+}:K_2YbF_5$ при возбуждении на длине волны 960 нм (а) и кривые затухания люминесценции Yb^{3+} в кристаллах $Er^{3+}:K_2YbF_5$ в сравнении с кривой затухания люминесценции K_2YbF_5 ($\lambda_{возб} = 960$ нм, $\lambda_{пер} = 1020$ нм) (б)

Согласно стандарту *Commission internationale de l'éclairage*, CIE 1931, люминесценция образца кристалла K_2ErF_5 характеризуется цветовыми координатами ($x = 0,341$; $y = 0,620$) с доминантной длиной волны $\lambda_d = 549$ нм и чистотой цвета $p = 0,99$ (желто-зеленая). Люминесценция кристалла $5at\%Er^{3+}:K_2YbF_5$ соответствует цветовым координатам $x = 0,449$; $y = 0,465$ (желтый цвет), $\lambda_d = 581$ нм и $p = 0,91$.

Измерения времени затухания люминесценции ионов Yb^{3+} на длине волны 1020 нм, рисунок 2 (б), для концентрационного ряда образцов $Er^{3+}:K_2YbF_5$ и кристалла K_2YbF_5 показали, что введение ионов Er^{3+} приводит к сокращению времени жизни ионов Yb^{3+} в возбужденном состоянии ${}^2F_{5/2}$, что указывает на перенос энергии $Yb^{3+} \rightarrow Er^{3+}$. Эффективность переноса энергии определена следующим образом: $\eta = 1 - \tau_{Er:K_2YbF_5} / \tau_{K_2YbF_5}$, где $\tau_{Er:K_2YbF_5}$ – время затухания люминесценции Yb^{3+} в активированном кристалле $Er^{3+}:K_2YbF_5$, а $\tau_{K_2YbF_5}$ – время затухания люминесценции Yb^{3+} в кристалле K_2YbF_5 . Эффективность переноса энергии для образцов, содержащих 1, 2 и 5 ат. % Er^{3+} , составляет 53 %, 58 % и 67 %, соответственно.

Высокая эффективность возбуждения АКЛ в исследованных образцах делает их перспективными материалами для разработки на их основе желтых ап-конверсионных люминофоров и лазерных сред для ап-конверсионных лазеров, излучающих в видимой (зеленой) области спектра.

Список литературы

1. Loiko, P. A. Up- and down-conversion emissions from Er^{3+} doped K_2YF_5 and K_2YbF_5 crystals / P. A. Loiko, N. M. Khaidukov, J. Méndez-Ramos, E. V. Vilejshikova, N. A. Skoptsov, K. V. Yumashev // *J. Luminescence*. – 2016. – Vol. 170, Part 1. – P. 1–7.
2. Loiko, P. A. Judd-Ofelt analysis and stimulated-emission cross-sections for highly doped (38 at. %) $Er:YSGG$ laser crystal / P. A. Loiko, E. A. Arbabzadah, M. J. Damzen, X. Mateos, E. B. Dunina, A. A. Kornienko, A. S. Yasukevich, N. A. Skoptsov, K. V. Yumashev // *J. Luminescence*. – 2016. – Vol. 171. – P. 226–273.

Absorption and up-conversion luminescence (UCL) of K_2ErF_5 and $Er^{3+}:K_2YbF_5$ crystals have been studied. Under excitation at 980 nm with an InGaAs laser diode, intense yellow UCL is observed. Maximum efficiency of the $Yb^{3+} \rightarrow Er^{3+}$ energy transfer is 67% in the $5at\%Er^{3+}:K_2YbF_5$ crystal. The studied materials are promising as photon converters.

Вилейшикова Елена Владимировна, магистрант приборостроительного факультета БНТУ, кафедра лазерной техники и технологии, Минск, Беларусь, vilejshikova@gmail.com.

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

Хайдуков Николай Михайлович, старший научный сотрудник Института общей и неорганической химии РАН им. Н. С. Курнакова, Москва, Россия, khaiduk2@gmail.com.

Научный руководитель – *Юмашев Константин Владимирович*, доктор физико-математических наук, профессор БНТУ, НИЦ оптических материалов и технологий, Минск, Беларусь, k.yumashev@tut.by.

УДК 532.12:544.163

А. Н. ГЕТАЛО

О ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ СКОРОСТИ УЛЬТРАЗВУКА ВО ФТОРИРОВАННЫХ СПИРТАХ

Представлены результаты экспериментального исследования температурной зависимости скорости ультразвука во фторированных одноатомных спиртах.

Фторированные спирты широко применяются при изготовлении медикаментов, пластмасс, красителей, защитных покрытий, негорючих гидравлических жидкостей, а также многих других веществ, используемых в народном хозяйстве [1, 2]. Несмотря на широкое применение в промышленности, физические свойства фторированных спиртов изучены значительно меньше, чем свойства их нефторированных аналогов. Данные о скорости ультразвука в этих объектах в литературе отсутствуют.

Настоящая работа посвящена исследованию скорости распространения ультразвука в ряде фторированных спиртов: 2,2,3,3-тетрафторпропаноле-1 ($\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентаноле-1 ($\text{CHF}_2(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{OH}$), 1Н,1Н-тридекафторгептаноле-1 ($\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{OH}$). Для исследований использовались спирты марки “ХЧ”, которые подвергались дополнительной очистке согласно методикам, описанным в [3]. Чистота объектов проверялась по показателю преломления, плотности и температуре кипения. Скорость звука на частоте 27,5 МГц измерялась импульсно-фазовым методом с точностью 0,5% [4]. Измерения проводились в интервале температур от 293 до 363 К. Значения скорости звука приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Скорость ультразвука во фторированных одноатомных спиртах

Вещество	M, г/моль	T, K							
		293	303	313	323	333	343	353	363
$\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$	132,06	1015	985	954	924	893	863	832	801
$\text{CHF}_2(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{OH}$	232,04	914	889	865	839	815	789	764	739
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{OH}$	350,08	756	732	708	684	659	636	612	587

Как видно из таблицы 1, скорость звука уменьшается линейно с ростом температуры. Скорость звука во фторированных аналогах значительно меньше, чем в чистых спиртах. Например, в пропаноле-1 ($\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$) при температуре 293 К скорость составляет 1227 м/с, а в 2,2,3,3-тетрафторпропаноле при температуре 293 К – 1013 м/с. Такая картина прослеживается и для других спиртов. Увеличение числа атомов фтора в молекулах спиртов приводит к уменьшению скорости звука. Это проиллюстрировано рис. 1, на котором изображена зависимость скорости звука от молекулярного веса фторированных спиртов. В нефторированных спиртах наблюдается обратная зависимость.

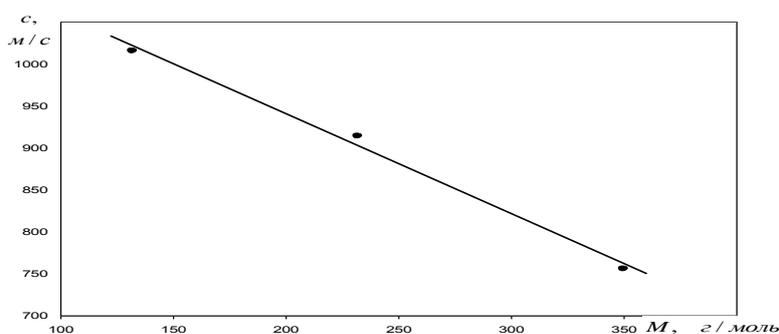


Рисунок 1 – Зависимость скорости звука во фторированных спиртах от молекулярной массы

Скорость звука в алифатических жидкостях имеет величину, колеблющуюся около 1100–1200 м/с, исключение составляют фторированные соединения. Как показали произведенные измерения, в этих жидкостях скорости звука имеют величину, значительно меньшую, близкую к скорости звука в газах [5].

Список литературы

1. Синтезы фторорганических соединений (мономеры и промежуточные продукты) / А. Н. Воронков, Д. С. Рондарёв [и др.] ; под ред. И. Л. Кнунянца и Г. Я. Якобсона. – М. : Химия, 1977. – 304 с.
2. Шеппард, У. Органическая химия фтора / У. Шеппард, К. Шартс ; под ред. И. Л. Кнунянца. – М. : Мир, 1972. – 480 с.
3. Органические растворители. Физические свойства и методы очистки / А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик [и др.] – М. : Иностранная литература, 1958. – 518 с.
4. Руденко, О. П. Експериментальні методи визначення поглинання звуку в рідинах: методичні рекомендації для студентів фізичних спеціальностей педагогічних університетів / 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.

The experimental results of the temperature dependences of the ultrasonic velocity in some fluorinated aliphatic alcohols were presented.

Гетало Андрей Николаевич, аспирант Полтавского национального педагогического университета имени В. Г. Короленко, Полтава, Украина.

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

УДК 543.424.2

С. Д. ГОГОЛЕВА

ПРОЯВЛЕНИЕ ЗАМЕЩЕНИЯ СУЛЬФОГРУППЫ НА АМИНОГРУППУ В ТЕТРАСУЛЬФОФЕНИЛПОРФИРИНЕ В СПЕКТРАХ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

Рассматривается влияние боковых заместителей на формирование колебательных спектров на примере тетрасульфобензилпорфирина. На основании сравнения экспериментальных и теоретических спектров и результатов квантово-химических расчётов были сделаны отнесения колебаний, а также оценка вкладов колебаний фрагментов фенилпорфириновых соединений.

Порфирины – это класс широко представленных веществ в природе. Они обладают уникальными физическими свойствами, что обуславливает большой интерес к их изучению и применения в физике, химии, биологии. Однако не все свойства порфиринов в настоящее время хорошо изучены.

Особо интересным является изучение принципов самосборки порфириновых соединений в более сложные образования. В данной работе рассматриваются представители ряда фенилпорфиринов, различающиеся боковыми заместителями: (аминофенил) трис (сульфофенил) порфирин (АТСФП) (рисунок 1а) и цвиттерион тетра (сульфофенил) порфирин (ТСФП) (рисунок 1б).

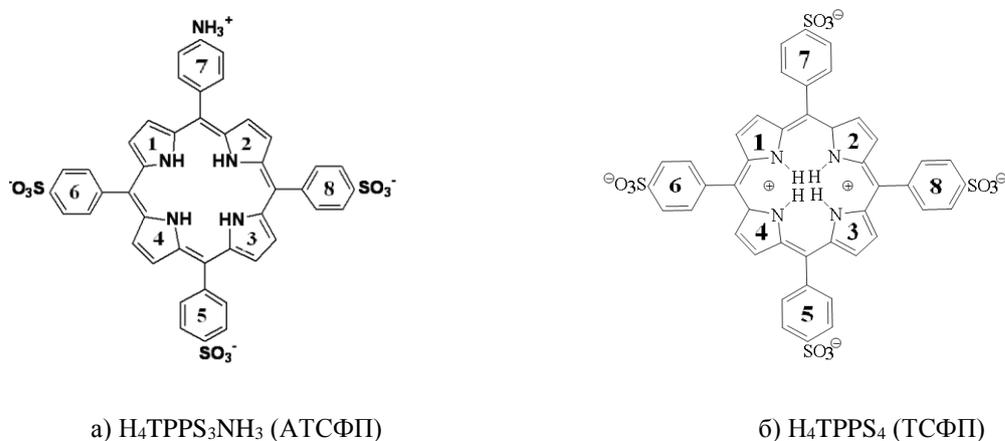


Рисунок 1 – Фенилпорфириновые соединения

На рисунке 2 представлены 3D-изображения порфириновых нанотрубок изучаемых образцов, полученных с помощью сканирующего зондового микроскопа NTEGRA Spectra Solar (рисунок 2 а, б).

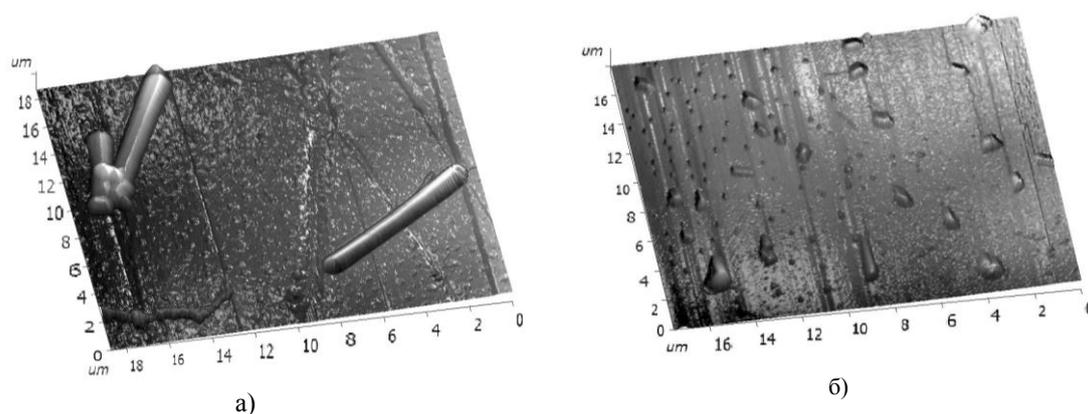


Рисунок 2 – AFM-изображения порфириновых трубок: а) АТСФП, б) ТСФП

В результате исследований были получены спектры комбинационного рассеяния (КР) соединений, представленных на рисунке 1. Для регистрации спектров КР использовался сканирующий конфокальный микроскоп со спектрометром Nanofinder S, оснащенный полупроводниковым лазером Cobolt (Sweden), $\lambda_{\text{возб}} = 473$ нм.

На рисунке 3 представлены спектры КР ТСФП (рисунок 3, спектр 1) и АТСФП (рисунок 3, спектр 2).

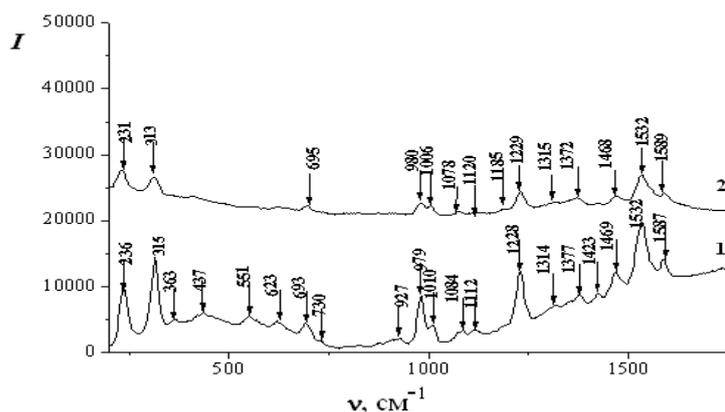


Рисунок 3 – Спектры КР порфиринов: 1) H_4TPPS_4 , 2) $\text{H}_4\text{TPPS}_3\text{NH}_3$

Из рисунка 3 видно, что при замене в боковом заместителе фенильного кольца 7 группы SO_3 на NH_3 происходит bathochromic сдвиг полос, кроме полос с частотами 1112 cm^{-1} , 1228 cm^{-1} и 1315 cm^{-1} . Указанные три полосы испытывают гипсохромное смещение. Также стоит отметить, что в спектре АТСФП (рисунок 3, спектр 2) проявляется полоса на 1185 cm^{-1} , которая не проявлялась в спектре ТСФП (рисунок 3, спектр 1).

С помощью программы FireFly 8.0.1 [1], были рассчитаны спектры исследуемых соединений. В качестве расчетного метода использовался ограниченный метод Хартри-Фока (Restricted Hartree-Fock – RHF) с применением базиса 6-31G. Рассчитанные спектры умножались на поправочный коэффициент 0,903 [2] с целью уменьшения погрешности вычислений. На основании сравнений экспериментальных спектров порфиринов с рассчитанными спектрами было сделано отнесение колебаний.

Исходя из произведенных отнесений колебаний, были выявлены колебания, являющиеся характерными только для порфиринового макроцикла: 1078 cm^{-1} , 1372 cm^{-1} , 1468 cm^{-1} , 1532 cm^{-1} и 1589 cm^{-1} . Вклады колебаний макроцикла для данных частот в колебательный спектр ТСФП составляют 98 %, 96 %, 98 %, 99 % и 89 % соответственно, а для АТСФП 82 %, 98 %, 93 %, 93 % и 99 %.

В спектре АТСФП наблюдается ряд полос, при которых обнаруживается перераспределение вкладов колебаний, в результате замены одной из сульфогрупп на аминогруппу. Таким образом, доминирующий вклад будут оказывать колебания колец с аминогруппой. К данным полосам относят полосы с частотами 695 cm^{-1} , 1120 cm^{-1} и 1229 cm^{-1} . К примеру, если для полосы 615 cm^{-1} у ТСФП вклад кольца 7 составляет 5,9 %, то при замене в этом кольце SO_3 на NH_3 вклад становится 45,2 %. Для полосы с частотой 1120 cm^{-1} вклад кольца 7 с

сульфогруппой 0,008 %, а с аминогруппой становится равным 13,97 %. Вклад кольца 7 на частоте 1229 см^{-1} с SO_3 -группой составляет 11,7 %, а при замене SO_3 на NH_3 – 17,7 %.

Таким образом, можно сделать вывод, что полосы 695 см^{-1} , 1120 см^{-1} и 1229 см^{-1} являются наиболее чувствительными к замене сульфогруппы на аминогруппу в боковом заместителе. Эта информация имеет практическое значение для мониторинга процессов самосборки порфиринов в агрегаты и нанотрубки совместно методами АСМ микроскопии и КР спектроскопии.

Список литературы

1. Granovsky, A. A. Firefly version 8.0.1 [Электронный ресурс]. / А. А. Granovsky. – Режим доступа: <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>.
2. Agatha Christea, C. Study on molecular structure, vibrational assignments and HOMO-LUMO analysis of 2-hydrazono-1,2-dihydro-indol-3-one using DFT method / C. Agatha Christea, T. Alwinb, T. F. Abbs Fen Reji // F. Indian J. Res. Found. – 2016. – V. 5. – P. 1–4.

The research is devoted to investigations of the side substituent of tetrasulfophenylporphyrin on the vibrational spectra form. On the basis of comparison of the experimental and theoretical spectra, and the results of quantum chemical calculations were made assignments of vibrations. The assignment of contributions of fragments vibrations phenylporphyrin compounds also was made.

Гоголева Светлана Дмитриевна, магистрант физико-технического факультета ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь, gogoleva.svetlana1@mail.ru.

Научный руководитель – Стрекаль Наталья Дмитриевна, доктор физико-математических наук, профессор кафедры общей физики ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь, nat@grsu.by.

УДК 621.315.592

В. И. ГОЛОВЧУК

МОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ ПЛЁНОК ТелЛУРИДА КАДМИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ НА КРЕМНИЕВОЙ ПОДЛОЖКЕ МЕТОДОМ ВАКУУМНОГО НАПЫЛЕНИЯ

Приводятся результаты исследования морфологии поверхности пленок теллурида кадмия, полученных на кремниевой подложке методом напыления в квазизамкнутом объеме методами атомно-силовой и растровой электронной микроскопии. Показана возможность получения поликристаллических пленок с равным размером зерна и шероховатостью, изменяющимися в интервале от 34 до 87 нм, 2,5–5 мкм соответственно.

Благодаря оптимальному сочетанию электрических и оптических характеристик теллурид кадмия является эффективными для изготовления фотосопротивлений, солнечных батарей, счетчиков радиоактивных излучений, элементов инфракрасной оптики, а также широко применяются в оптических и электронных технологиях [1]. Пленочные гетероструктуры кремний-теллурид кадмия активно используются при производстве солнечных элементов [2,3]. В данной работе представлены результаты исследования структурных характеристик (атомная силовая и растровая электронная микроскопии) пленок теллурида кадмия, полученных методом вакуумного напыления в квазизамкнутом объеме на кремниевой подложке. Толщина полученных пленок варьировалась в диапазоне 150–200 нм.

Морфология поверхности плёнки исследовалась методом атомно-силовой микроскопии при комнатной температуре в полуконтактном резонансном режиме на частоте 145 кГц на приборе Solver P47HT-МДТ. Использовались кантилеверы серии NSG 01 с радиусом закругления 10 нм. Величина шероховатости определялась как среднее арифметическое значение высоты микронеровностей, измеренное от средней линии профиля (по модулю) в пределах заданной длины по проведенным не менее пяти раз измерениям на одном образце диаметром 5 мм. Элементный состав приповерхностного модифицированного слоя определялся методом рентгеноспектрального микроанализа с помощью растрового электронного микроскопа LEO – 1455 VP с областью микрозондирования около 5 мкм и погрешностью определения концентрации не превышающей 10 %.

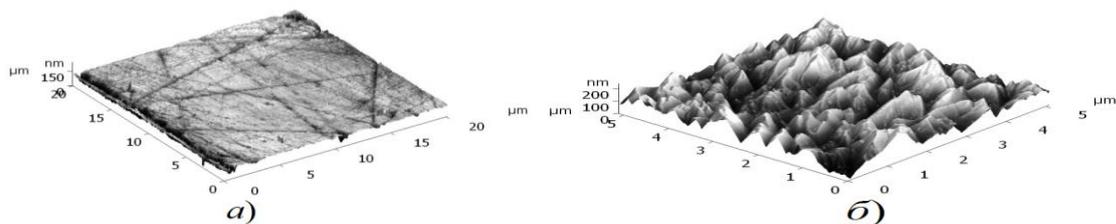


Рисунок 1 – Трехмерное АСМ изображение поверхности кремниевой подложки (а) и пленки теллурида кадмия (б) первого образца

На рис. 1 показаны трехмерные АСМ изображения подложки (а) и выращенной на ней пленки (б). На кремниевой пластине наблюдаются царапины с глубиной до 140 нм, являющиеся, по-видимому, результатом шлифовки пластины. Средняя шероховатость пластины составляет 8,6 нм. На АСМ изображении выращенной на ней пленки теллурида кадмия отчетливо наблюдаются кристаллиты размером 2–2,5 мкм. Высота их достигает 300 нм, а средняя шероховатость полученной пленки составляет 34,07 нм. Можно отметить наличие темных пятен, размер которых составляет до 1 мкм в длину и 0,2 мкм в ширину, которые могут представлять собой поры.

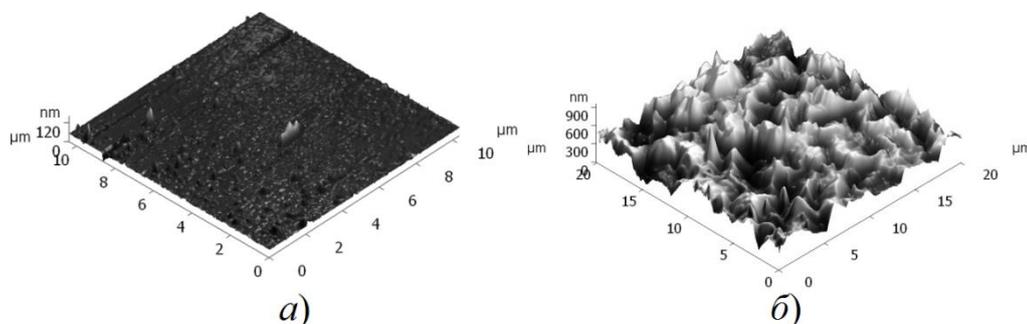


Рисунок 2 – Трехмерное АСМ изображение поверхности кремниевой подложки (а) и пленки теллурида кадмия (б) второго образца

На рис. 2 показаны трехмерные АСМ изображения полированной подложки кремния (а) и выращенной на ней пленки (б). Как видно, она не содержит царапин и ее шероховатость 2,7, что много меньше шероховатости первой подложки. Пленка имеет крупные кристаллиты, чистые, и, в отличие от первой пленки, размер их изменяется в диапазоне от 3,5 до 4 мкм.

Однако в отличие от первого образца, полученного на шлифованной поверхности, шероховатость значительно выросла и составляет 87,49 нм. Увеличилась также и величина максимального пика до 962,7 нм. Поры в виде пятен темного цвета на рисунке 2 (б) имеют значительно большую глубину – до 500 нм, а размер их изменяется от 1,5 мкм в длину и 0,4 мкм в ширину.

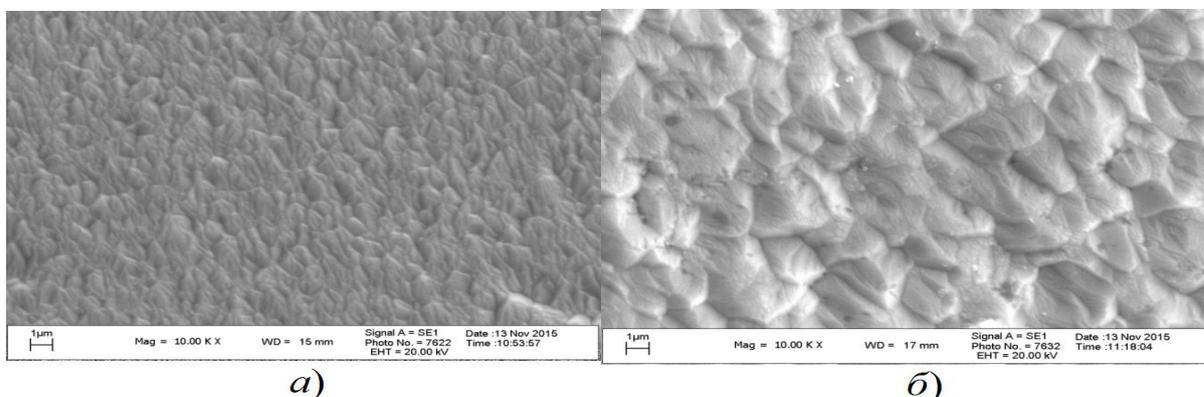


Рисунок 3 – РЭМ изображение для первого (а) и второго (б) образцов

Изображения растровой электронной микроскопии первой и второй пленки показаны на рис. 3. Хорошо видны крупные кристаллиты, и, кроме того, на рисунке 3(б) отчетливо наблюдаются ступеньки роста кристаллов. Сравнивая изображения АСМ и РЭМ можно видеть, что в обоих случаях они достаточно хорошо коррелируют. Анализ композиционного состава показал, что он приблизительно одинаков и составляет: Cd – 50,44 атом. % и Te – 48,75 атом. %. Кроме того, исследуемые пленки содержали 0,82 атом. % алюминия.

Таким образом, анализ изображений АСМ и РЭМ пленок теллурида кадмия, полученного на кремниевых подложках, позволяет заключить, что методом напыления в квазизамкнутом объеме возможно получение пленок с разной морфологией поверхности, а именно поликристаллических пленок с размером зерна от 2,5 до 5 мкм и шероховатостью от 34,07 нм до 87,49 нм. Композиционный состав таких пленок включает: Cd – 50,44 атом. %, Te – 48,75 атом. % и они содержат до 0,82 атом. % алюминия.

Список литературы

1. Физика соединений A₂B₆ / Л. А. Бовина [и др.]; под общ. ред. Л. А. Бовиной. – М.: Наука, 1986. – 319 с.
2. Структура и электрические свойства пленок CdTe / Р. Б. Хамрокулов [и др.]. // Вестник Таджикского национального университета. – 2011. – Т. 70, № 6. – С. 26–31.
3. Исследование структуры пленок CdTe полученных в квазизамкнутом объеме на различных подложках / Н. С. Султанов [и др.]. // Вестник ТНУ. – 2013. – № 2. – С. 91–95.

Surface morphology of cadmium telluride films have been investigated by atomic force and electron microscopy. The films were prepared on Si substrates. It was obtained that surface roughness prepared on different substrates ranging from about 34 to 87 nm and mean crystal size – 2,5–5 μm.

Головчук Виктория Ивановна; студентка 3 курса физического факультета БГУ, Минск, Беларусь, golovchuk95@mail.com.

Научный руководитель – Лукашевич Михаил Григорьевич, доктор физико-математических наук, профессор кафедры физики полупроводников и наноэлектроники физического факультета БГУ, Минск, Беларусь, Lukashevich@bsu.by.

УДК 621.793.18

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

ИЗМЕНЕНИЕ ГИДРОФИЛЬНЫХ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ МЕТОДОМ ОБРАБОТКИ В ПЛАЗМЕ АТМОСФЕРНОГО РАЗРЯДА

Разработана экспериментальная система для формирования плазмы атмосферного разряда для изучения влияния плазменной обработки на гидрофильные свойства поверхности материала.

Технология обработки в плазме атмосферного разряда представляет ряд таких несомненных достоинств, как отсутствие громоздких и энергоемких систем создания и поддержания вакуума, возможностью обработки различных материалов, в том числе низкотемпературных полимеров и биологических объектов, оперативностью и универсальностью применения, а также невысокой ценой разрядных систем. Ряд источников атмосферной плазмы характеризуется простотой устройства и обслуживания, а также низкими расходами расходуемых газовых смесей. Широкий спектр применения плазменной технологии, таких как очистка и активация поверхности, получение наноразмерных частиц и тонкопленочных покрытий, биомедицинское применение, подтверждает необходимость исследований плазмохимических процессов, протекающих при атмосферном давлении [1]. Целью данной работы является исследование влияния плазменной обработки на гидрофильные свойства поверхности стекла в плазме атмосферного разряда [2].

Плазменные технологии в настоящее время широко используются для очистки и модификации различных поверхностей: изменения затрагивают только обрабатываемую поверхность материала и тонкий приповерхностный слой (толщина слоя по различным оценкам колеблется от 100 Å до единиц микрон), и не затрагивают объемную структуру материала. Плазменная обработка, как правило, приводит к увеличению свободной энергии поверхности (СЭП) материала, что, в свою очередь, приводит к улучшению смачиваемости и повышению работы адгезии поверхности. Повышение адгезионных свойств модифицированных поверхностей обуславливается очисткой от различных загрязнений и ее активацией с образованием гидрофильных групп.

Система питания устройства генерации плазмы атмосферного разряда.

Решение проблемы снижения материалоемкости и энергопотребления аппаратуры связано с использованием импульсных БП (ИБП). Переход к ключевому режиму работы регулирующих элементов БП обеспечивает высокий КПД импульсных БП (до 0,8...0,85 вместо 0,4...0,6 в традиционных схемах).

Система питания позволяет изменять параметры в диапазоне частот от 50 кГц до 200 кГц и выходное напряжение от 3 кВ до 18 кВ. С помощью системы продувки газа на основе диэлектрического барьерного разряда была разработана коаксиальная разрядная система для получения плазменной струи, которая позволяет проводить локальную обработку поверхности в тех местах, где требуется. Данная разрядная система обеспечила температуру в зоне обработки ниже 40 °С, а также высокую стабильность благодаря подавлению стримеров за счет диэлектрических барьеров на электродах [3–4]. Разрядная система состоит из центрального электрода диаметром 0,5 мм, помещенного в кварцевую трубку диаметром 3 мм и кольцевого электрода расположенного снаружи диэлектрического элемента (рисунок 1).

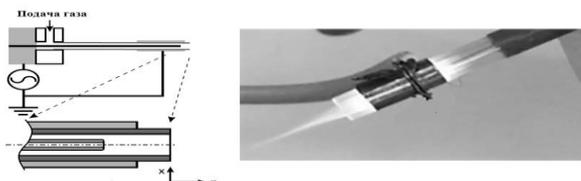


Рисунок 1 – Схема коаксиальной разрядной системы (слева) и полученная плазменная струя (справа)

На основании анализа вышеизложенной информации о модификации поверхности различных материалов в плазме атмосферного разряда были выполнены экспериментальные исследования по изменению угла смачивания диэлектрической поверхности после обработки в атмосферной плазме. В качестве исходного материала подложки было выбрано стекло К8. Обработка поверхности стекла производилась с помощью коаксиальной разрядной системы, описанной выше. Длительность обработки поверхности стекла варьировалось в диапазоне от 0,5 до 5 минут.

На рисунке 2 представлена поверхность до и после обработки в атмосферной плазме.

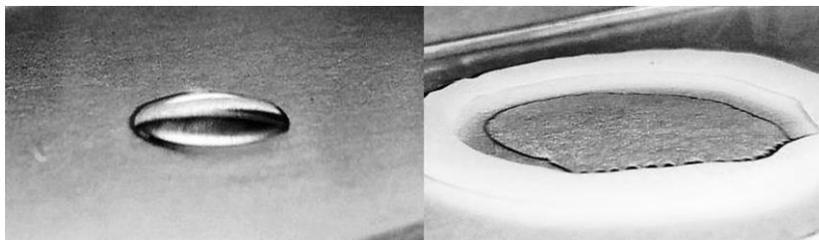


Рисунок 2 – Поверхность стекла до (слева) и после (справа) обработки в плазме атмосферного разряда

Результаты проведенных исследований представлены на рисунке 3.

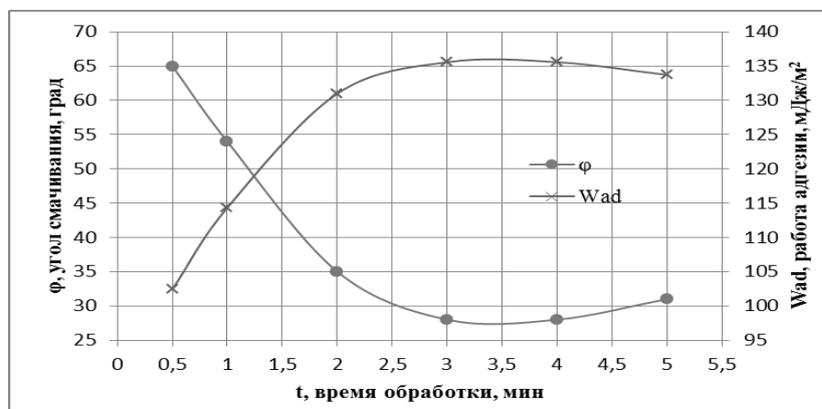


Рисунок 3 – Зависимость изменения угла смачиваемости (φ) и работы адгезии ($W_{ад}$) от длительности обработки (t)

Как видно угол смачиваемости после обработки уменьшается с увеличением времени обработки и достигает значения в 3 раза меньше чем исходный у необработанной подложки, и соответственно пропорционально повышается работа адгезии. Однако при длительности обработки 5 минут и более замечено незначительно увеличение угла смачивания, что видимо можно объяснить за счет деструкции материала.

В результате проведенных исследований было установлена возможность изменения адгезионных свойств поверхности посредством обработки в плазме атмосферного диэлектрического барьерного разряда. Что позволяет значительно увеличить адгезионные свойства наносимых в дальнейшем функциональных покрытий к материалу основы (стеклу). Поэтому разработанная технология может найти широкое практическое применение в сферах от микроэлектроники до пищевой промышленности.

Список литературы

1. Kim, Y.-J. Plasma Apparatuses for Biomedical Applications / Y.-J. Kim, S. Jin, G.-H. Han, G. C. Kwon, J. J. Choi, E. H. Choi, H. S. Uhm, G. Cho // IEEE Transactions on plasma science. – 2015. – V. 43. – Issue 4. – P. 944–950.
2. Kusano, Y. Atmospheric Pressure Plasma Processing for Polymer Adhesion : A Review. / Y. Kusano // The Journal of Adhesion. – 2014. – V. 90. – № 9. – P. 755–777.
3. Yan, W. Designing atmospheric-pressure plasma sources for surface engineering of nanomaterials / W. Yan, Z. J. Han, W. Z. Liu, X. P. Lu, B. T. Phung, K. Ostrikov // Plasma Chem Plasma Process. – 2013. – V. 33. – P. 479–490.
4. Kang, W. S. Parametric study of a cold plasma jet generated at atmospheric pressure / W. S. Kang, M. Hur, Y.-H. Song // Journal of the Korean Physical Society. – 2013. – V. 62. – № 3. – P. 453–458.

An experimental system was developed to study the effect of plasma treatment on the hydrophilic properties of the surface material.

Григорьев Александр Сергеевич, студент факультета радиотехники и электроники БГУИР, Минск, Беларусь, flory93@bk.ru.

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

Пашковский Павел Михайлович, БГУИР, Минск, Беларусь, pavel_08@list.ru.

Сизай Олег Сергеевич, БГУИР, Минск, Беларусь, olegto.s@gmail.com.

Научный руководитель – Котов Дмитрий Анатольевич, кандидат технических наук, доцент кафедры микро- и наноэлектроники БГУИР, Минск, Беларусь, kotov@bsuir.by.

УДК 535.15

С. В. ДЕДЮЛЬ

НАВЕДЁННОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ В АКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ ЛАЗЕРОВ НА КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕДАХ

Исследовано влияние наведенного поглощения в твердотельных активных элементах, допированных красителями, на их генерационные характеристики в условиях когерентной микросекундной накачки.

Активные элементы на основе композита – нанопористое стекло-полимер (НПС-П) изготовлены на НПО «Оptronика». Технология их получения описана в [1]. В данной работе использовались элементы в виде пластин размером 20×15×4 мм.

Для исследования генерационных характеристик красителей, внедренных в НПС-П, а также влияния на них наведенного поглощения, использовалась оптическая схема лазера на красителях (ЛК) с двухступенчатым возбуждением и система измерения энергетических и спектральных характеристик генерируемого излучения, описанного в [2]. В качестве источника микросекундной когерентной накачки использовался ЛК на основе модернизированного варианта коаксиальной лампы-кюветы конструкции Дзюбенко [3].

В условиях когерентной микросекундной накачки исследовано 5 красителей, внедренных в НПС-П. Результаты исследования генерационных характеристик твердотельных элементов на основе НПС-П с внедренными красителями представлены на рисунке 2. Исследовались не только зависимости КПД генерации твердотельных элементов от спектрального состава накачки, но также для каждой длины волны возбуждения регистрировалось положение спектральной полосы генерации. Для выявления влияния на генерационные характеристики наведенного поглощения измерялась оптическая плотность элемента для мощного излучения накачки. Области спектров генерации рассматриваемых соединений представлены на рисунке 2.

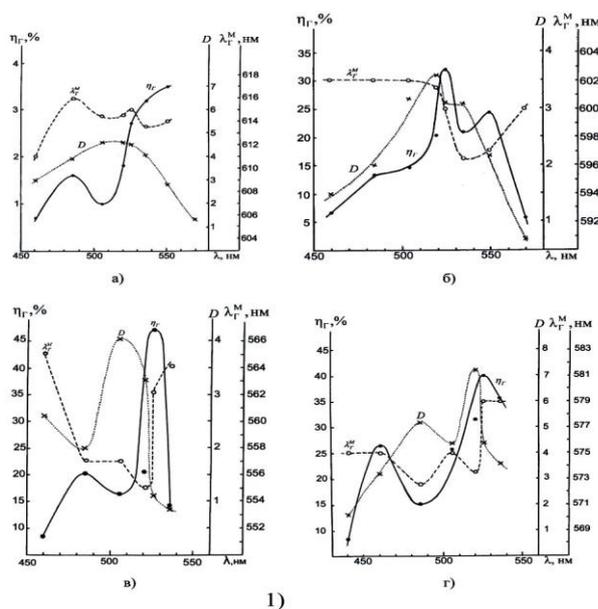


Рисунок 1 – Зависимость КПД генерации (η_g) и максимума спектра генерации (λ_g^M): феналемина 510 (а), феналемина 512 (б), пиррометена 580 (в), перилена (г) в НПС-П от длины волны накачки λ ; (D – спектр оптической плотности красителей в НПС-П для мощного излучения накачки)

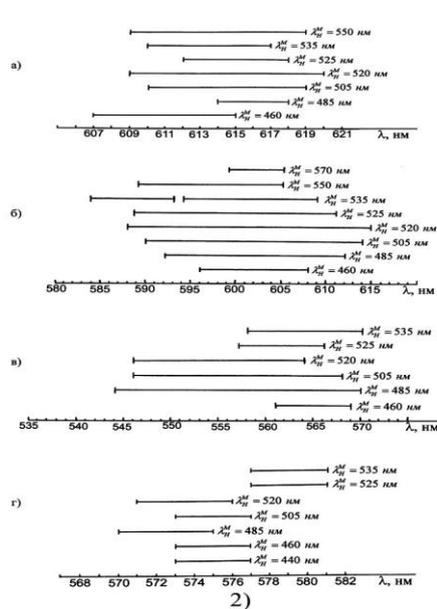


Рисунок 2 – Области спектров генерации: феналемина 510 (а), феналемина 512 (б), пиррометена 580 (в), перилена (г) в НПС-П при изменении спектрального состава возбуждающего излучения в пределах основной полосы поглощения красителей

Полученные зависимости КПД генерации НПС-П с внедренными красителями от спектрального состава накачки имеют тот же характер, что и для этанольных растворов различных классов красителей, описанных в [4,5]. Как показали эксперименты, по эффективности преобразования излучения накачки они находятся на одинаковом уровне. Характер зависимости КПД генерации от длины волны накачки практически одинаков для обоих случаев. При накачке в области 540 нм в спектральной зависимости КПД наблюдаются характерные «провалы». Ход зависимостей максимумов спектров генерации красителей в НПС-П от спектрального состава накачки показывает, что в области «провалов» наблюдается их существенное смещение в коротковолновую область. Такое поведение спектров характерно и для других соединений. Во всех случаях при увеличении длины волны накачки происходит расширение генерируемой полосы в область коротких длин волн, а в области «провала» у феналемина 512 наблюдается двухчастотная генерация (рисунке 3 б). Смещение спектров генерации в коротковолновую область свидетельствует о возрастании вредных потерь [6].

Что касается аномального поведения КПД генерации как растворов красителей, так и красителей, внедренных в НПС-П, при изменении спектрального состава накачки, то имеющиеся в настоящее время литературные данные позволяют дать удовлетворительное объяснение наблюдающимся закономерностям. Так, в работе [7] приводятся спектры коэффициента Эйнштейна для поглощения в канале возбужденных синглетных уровней $S_{S_1 \rightarrow S_k}(v)$ для этанольных растворов родамина 6Ж, родамина С и оксазина 9, которые позволяют объяснить наблюдаемые эффекты. Оказывается, что положение максимумов спектров коэффициента Эйнштейна совпадает с положением «провалов» в спектральном ходе КПД преобразования вышеуказанных красителей.

Сравнение спектрального хода потерь в канале возбужденных синглетных уровней с зависимостью КПД генерации указанных соединений от длины волны возбуждения позволяет сделать предположение о том, что при микросекундной когерентной накачке растворов красителей (также как и в случае наносекундной накачки) в результате поглощения излучения в канале возбужденных синглетных уровней образуются обратимые фотопродукты, которые имеют сильное поглощение в определенной спектральной области усиления и приводят к падению эффективности генерации [7, 8]. Подтверждением вышесказанного также являются результаты работы [9], в которой указывается на то, что для молекул многих красителей спектры поглощения $S_1 \rightarrow S_m$, соответствующие переходам из накачиваемого оптически синглетного состояния S_1 в более высокие состояния S_m , частично перекрываются с контуром усиления лазерного перехода $S_1 \rightarrow S_0$. Эти потери часто ограничивают спектральный диапазон, в котором полное усиление превышает потери.

Вышесказанное подтверждается также ходом спектров оптической плотности для мощного излучения накачки и поведением максимумов спектров генерации красителей, внедренных в НПС-П, на рисунке 2. Видно, что в области падения КПД генерации во всех случаях, во-первых, наблюдается увеличение оптической плотности для мощного излучения накачки, а во-вторых, максимумы спектров генерации испытывают коротковолновый сдвиг. Как видно, увеличение поглощения в определенной спектральной области не приводит к увеличению КПД генерации, причем спектр оптической плотности для мощного излучения накачки не совпадает со спектром поглощения активного элемента для низкоинтенсивного излучения. Как отмечено выше, наблюдаемое смещение максимумов генерации в коротковолновую область свидетельствует о том, что происходит нарастание вредных потерь, в качестве которых могут выступать обратимые фотопродукты.

Список литературы

1. Композит микропористое стекло – полимер: новый материал для твердотельных лазеров на красителях. I. Свойства материала / Г. Р. Алдэг [и др.]. // Квантовая электроника. – 2000. – Т. 30, № 11. – С. 954–958.
2. Батище, С. А. Широкодиапазонный лазер на красителях микросекундной длительности с двухкаскадным возбуждением / С. А. Батище, В. А. Мостовников, В. В. Тарковский // Квант. электроника. – 1995. – Т. 22, № 7. – С. 651–652.
3. Лазер видимого диапазона на красителях с высоким к.п.д. / М. И. Дзюбенко [и др.]. // Письма в ЖЭТФ. – 1973. – Т. 18, № 1. – С. 43–46.
4. Тарковский, В. В. Зависимость эффективности генерации от частоты возбуждения при накачке раствора родамина 6Ж лазерными импульсами микросекундной длительности / В. В. Тарковский, В. Ю. Курстак, С. С. Ануфрик // Журнал прикладной спектроскопии. – 2002. – Т. 69, № 6. – С. 747–750.
5. Тарковский, В. В. Аномальная зависимость генерационных характеристик растворов красителей от спектрального состава возбуждающего излучения при микросекундной когерентной накачке / В. В. Тарковский, В. Ю. Курстак, С. С. Ануфрик // Квантовая электроника. – 2003. – Т. 33, № 10. – С. 869–875.
6. Рубинов, А. Н. Оптические квантовые генераторы на красителях и их применение / А. Н. Рубинов, В. И. Томин // Радиотехника. Итоги науки и техники. – М.: ВИНТИ, 1976. – 175 с.
7. Спектральные характеристики поглощения в канале возбужденных синглетных уровней для этанольных растворов кумариновых, родаминовых и оксазиновых красителей / С. А. Батище [и др.] // Тезисы третьей Всесоюзной конференции «Лазеры на основе сложных органических соединений и их применение». – Минск: – Институт физики АН БССР, Минск: 1980. – С. 233–235.
8. Особенности создания мощных широкодиапазонных лазерных систем на основе растворов красителей / С. А. Батище [и др.]. // Журнал прикладной спектроскопии. – 1986. – Т. 44, № 2. – С. 214–219.

9. Muller, A. Excited State Absorption of 1,3,3',3' Hexamethylindotricarbocyanine Iodide / A. Muller, J. Schulz-Henning, H. Tashiro // Appl. Phys. – 1977. – V. 12. – P. 333–337.

The effect of induced absorption in the solid-state active elements doped with dyes, their lasing characteristics under coherent microsecond pumping.

Дедюль Сергей Владимирович, студент 4 курса физико-технического факультета ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь, sergey571995@mail.ru.

Научный руководитель – Тарковский Викентий Викентьевич, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры лазерной физики и спектроскопии ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь, tarkovsky@grsu.by.

УДК 535.016

М. В. ДУЛЬ, А. Т. ГАНЧИЦ

ИЗМЕРЕНИЕ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ, КР И ГКР ХИТОЗАНА ДО И ПОСЛЕ ОБЛУЧЕНИЯ РЕНТГЕНОВСКИМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

Целью данной работы являлось исследование структуры хитозана, иммобилизованного на перевязочном материале, методом спектроскопии поглощения КР и ГКР.

Хитозан является мощным сорбентом природного происхождения, сорбирующая основа которого – хитин. Молекула хитина состоит из N-ацетил-β-D-глюкозаминовых звеньев. В живых в природе организмах может образовываться только хитин, а хитозан является производным хитина. Молекула хитозана состоит из β-D-глюкозаминовых звеньев. Хитозан получают из хитина деацетилированием с помощью щелочей. Деацетилирование – это реакция обратная ацетилированию, т.е. замещение атомом водорода ацетильной группы CH₃CO. Поэтому, в отличие от хитина, хитозан может иметь структурную неоднородность обусловленную неполной завершённостью реакции деацетилирования. Содержание остаточных ацетильных групп CH₃CO (на рис. обведена серым) может достигать 30 % и характер распределения этих групп может заметно влиять на некоторые физико-химические свойства хитозана. Таким образом, при неполном ацетилировании молекула хитозана состоит из случайно-связанных N-ацетил-β-D-глюкозаминовых звеньев (основные звенья) и β-D-глюкозаминовых звеньев (остаточные звенья).

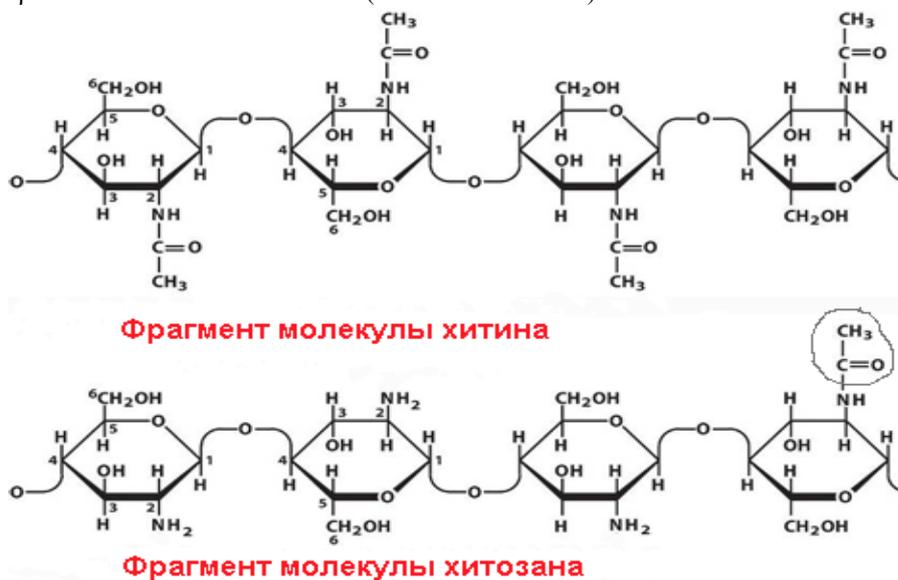


Рисунок 1 – Фрагменты молекул хитина и хитозана

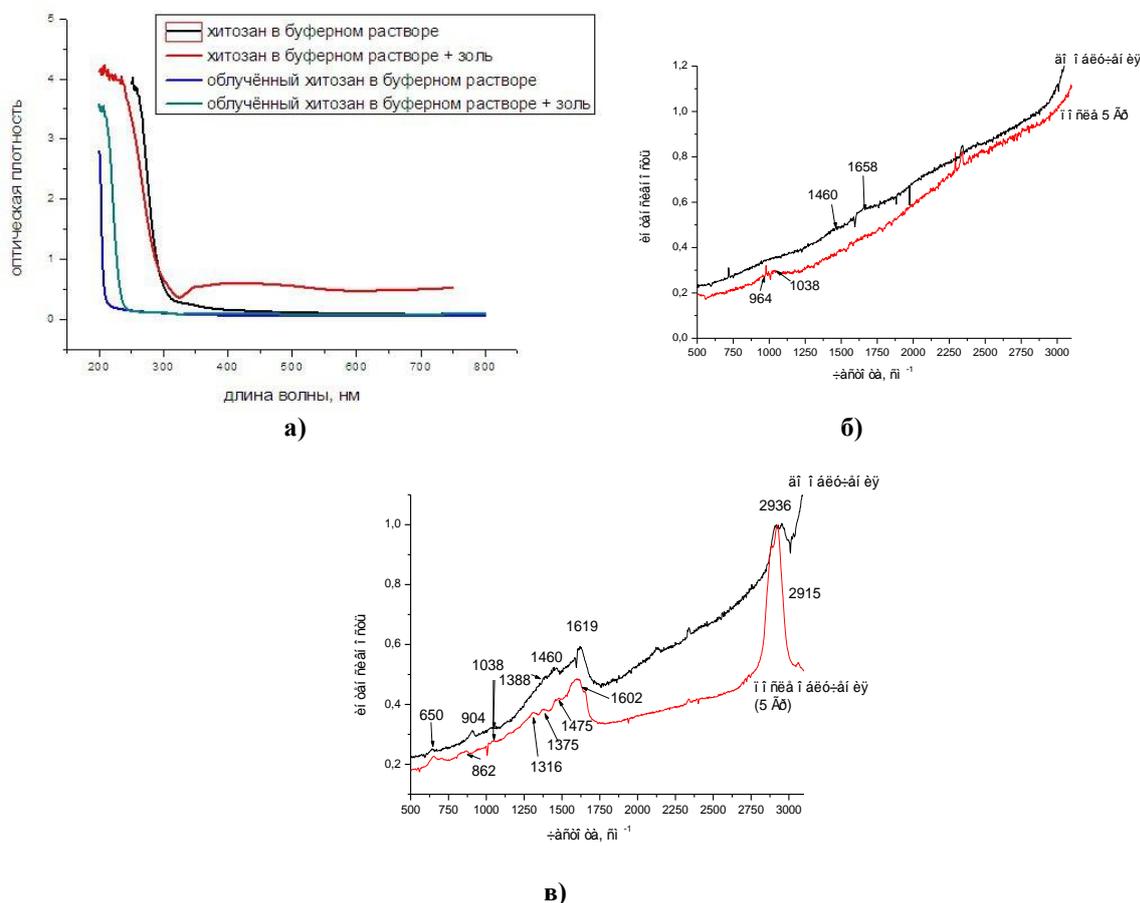
Наличие реакционноспособных функциональных групп в структуре молекул хитина и хитозана обеспечивает возможность получения разнообразных химических модификаций пригодных для использования в различных отраслях промышленности, сельском хозяйстве, медицине и т.п. Уникальная структура молекулы обуславливает ряд полезных свойств хитозана: антиоксидантные, радиопротекторные, иммуномодулирующие, противоопухолевые, волокно-, пленкообразующие и др. Следует также отметить его низкую токсичность и способность к биодegradации. Хитин – азотосодержащий полисахарид, химически связанный с целлюлозой,

который образует розовое полупрозрачное вещество и является основной составляющей наружного скелета или наружного покрова насекомых, ракообразных и паукообразных.[1]

В работе измерены спектры поглощения и спектры КР, ГКР хитозана в буферном растворе.

Спектры поглощения и растворов регистрировались на спектрофотометре SOLAR CM2203 (Минск, Беларусь). Спектры КР и ГКР регистрировались на 3D сканирующем конфокальном микроскопе со спектрометром "Nanofinder S" – это универсальный комплекс, позволяющий проводить многофункциональный анализ микроструктур в 3-х измерениях.

На рисунке 2 приведены спектры поглощения и спектры КР, ГКР хитозана в буферном растворе.



а) спектры поглощения хитозана в буферном растворе, б) спектры КР хитозана в буферном растворе, в) – спектры ГКР хитозана в буферном растворе

Рисунок 2 – Спектры поглощения и спектры КР, ГКР хитозана в буферном растворе до и после облучения

Из изображений, представленных на рисунке 2, хорошо видно, что облученный хитозан дает более слабые спектры, чем необлученный.

Список литературы

1. Гальбрайт, Л. С. Хитин и хитозан : строение, свойства, применение / Л. С. Гальбрайт // Соросовский образовательный журнал. – 2001. Т. 7, № 1.

The object of our research is chitosan, a deacetylated product of the polysaccharide chitin, is a natural biopolyaminosaccharide obtained from various organisms. Raman and SERS spectra of irradiated and unirradiated chitosan, adsorbed on silver hydrosols, are presented.

Дуль Марина Викторовна, студентка 5 курса физико-технического факультета ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь, marino4ka.takay@mail.ru.

Ганчиц Анастасия Тадеушевна, студентка 5 курса физико-технического факультета ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь, nastij_ganchic16@mail.ru.

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

СТРУКТУРА И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БЫСТРОЗАТВЕРДЕВШИХ СПЛАВОВ $(\text{Bi}_{46}\text{Sn}_{54})_{100-x}\text{Pb}_x$

Приведены результаты исследований структуры и свойств быстрозатвердевших фольг сплавов $(\text{Bi}_{46}\text{Sn}_{54})_{100-x}\text{Pb}_x$, исследован их химический состав, определены параметры микроструктуры, исследована текстура. Также была изучена микротвердость фольг и массивных образцов сплавов.

Сплавы на основе висмута и олова находят применение в машиностроении, приборостроении, пайке, в вакуумной технике, а легирование подобных сплавов свинцом позволяет повысить пластические свойства данной системы. Для эффективного использования легкоплавких сплавов их стремятся улучшить посредством таких эффективных методов усовершенствования, как аморфизация сплавов, гранульная металлургия, а также высокоскоростная кристаллизация. Применение, такого эффективного способа получения материалов, как высокоскоростная кристаллизация приводит к удешевлению разрабатываемых припоев, а также к сбережению энергетических и материальных ресурсов в промышленной сфере [1].

Быстрозатвердевшие фольги сплавов 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].

Посредством рентгеноструктурного анализа было выявлено, что исследованные сплавы являются трехфазными. Наблюдаются выделения висмута, олова и ϵ -фазы (Pb_2Bi). На рисунке 1 представлены изображения поперечного сечения массивного образца и быстрозатвердевшей фольги сплава $(\text{BiSn})_{98}\text{Pb}_2$.

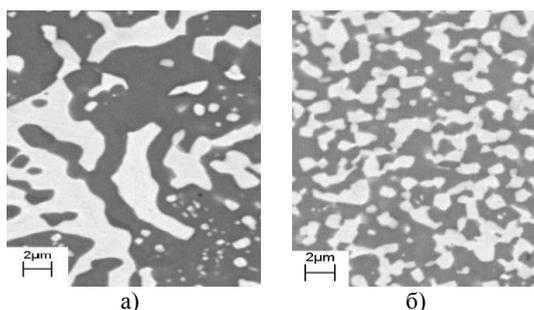


Рисунок 1 – Микроструктура поперечного сечения сплава $(\text{BiSn})_{98}\text{Pb}_2$: а) массивный образец; б) фольга

Черные области на микрофотографиях представляют собой олово, серые висмут, а белые ϵ -фазе. Сравнение данных изображений выявило неоднородность в распределении компонент твердых растворов в массивном образце сплава. Структура сечения фольги более однородная, за счет измельчения фаз сплава и следовательно перераспределения межфазных границ.

Была определена объемная доля выделений олова в зависимости от расстояния от края фольги для чистого сплава Bi-Sn, а также при небольшой концентрации свинца. Было выявлено, что объемная доля олова изменяется в пределах погрешности (5 %) для выбранных образцов и полученные фольги в целом однородны по всему объему, доля олова одинакова в сплавах с концентрацией свинца от 0 до 8 %.

Была изучена текстура фольг сплавов. Результаты расчета полюсных плотностей дифракционных линий висмута, олова и ϵ -фазы представлены в таблицах 1–2.

Таблица 1 – Полюсные плотности дифракционных линий висмута и олова

Мас.%Pb	Дифракционные линии												
	Bi							Sn					
	$10\bar{1}2$	$10\bar{1}4$	$11\bar{2}0$	$20\bar{2}0$	$20\bar{2}2$	$21\bar{3}0$	0009	200	101	220	211	301	112
0	3,7	1,4	1,5	0,4	0,3	0,5	0,4	4,0	0,2	0,4	0,2	0,5	0,7
1	4,8	0,3	0,3	0,	1,7	0,3	0,2	5,1	0,2	0,1	0,1	0,3	0,3
2	7,3	0,2	0,2	0	0	0,5	0	5,4	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2
4	7,2	0,1	0,2	0,1	0,2	0,1	0	5,7	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
8	7,1	0,3	0,2	0	0	0,4	0	5,3	0,2	0,3	0,1	0,2	0,2

16	7,1	0	0,1	0	0	0,9	0	5,4	0,3	0,1	0	0,1	0,1
25	4,1	0,4	0,3	1,0	0	0,8	0	5,1	0,3	0,1	0,1	0,2	0,2

 Таблица 2 – Полюсные плотности дифракционных линий ϵ -фазы

Мас. %Pb	Дифракционные линии					
	$10\bar{1}0$	0002	$10\bar{1}1$	$10\bar{1}2$	$11\bar{2}0$	$11\bar{2}2$
2	2,3	3,4	0,1	0	0	0
4	1,1	4,3	0	0,5	0	0
8	2,8	2,3	0,3	0,5	0	0,2
16	2,8	2,9	0,1	0	0,3	0
25	2,8	0,9	0,7	0,1	1,6	0,1

Из данных таблиц наблюдается, что высокие скорости охлаждения расплава ведут к образованию преимущественной ориентации зерен (текстуры). Текстура зависит от состава. Для сплавов содержащих свинец от 0–2 % наибольшую полюсную плотность имеют следующие дифракционные линии: $10\bar{1}2$ висмута, 200 олова и $10\bar{1}0$ ϵ -фазы. При повышении концентрации свинца от 4 до 16 % начинается рост зерен с другой ориентировкой и усиливается линия 0002 ϵ -фазы. Текстура олова сохраняется одинаковой для всех сплавов.

В результате исследований также была определена микротвёрдость фольг и массивных образцов сплавов. Зависимость микротвёрдости массивных образцов и фольг от содержания свинца в сплаве представлено на рисунке 3.

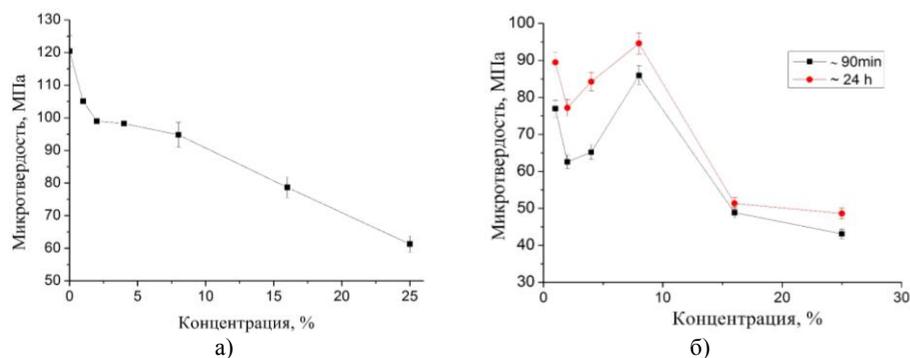


Рисунок 3 – Зависимость микротвёрдости от процентного содержания свинца для: а) массивного образца, б) фольг

С увеличением содержания свинца в сплаве наблюдается уменьшение микротвёрдости. Сравнивая полученные зависимости для фольг и массивных образцов можно сделать вывод, что массивные образцы имеют несколько иной профиль кривой. Наблюдаемая нестабильность значения микротвёрдости для фольг в области с концентрацией свинца от 2 до 10 % можно связать с образованием в процессе высокоскоростной кристаллизации в образце достаточно большого количества дисперсных частиц ϵ -фазы. Микротвёрдость фольг растет в течении времени выдержки при комнатной температуре.

Фольги сплавов системы $(\text{Bi}_{46}\text{Sn}_{54})_{100-x}\text{Pb}_x$, полученные методом односторонней центробежной закалки, являются трехфазными: выявлены фазы Bi, Sn и ϵ -фаза. Во всех фольгах исследованных сплавов наблюдается одинаковая текстура олова (200) Sn. Текстуры висмута и ϵ -фазы являются бинарными. Линии $(10\bar{1}2)$ Bi, $(10\bar{1}0)$ ϵ -фазы имеют место во всех сплавах, а наличие вторых компонент зависит от состава. Вторая компонента ϵ -фазы (0002) имеет место при содержании свинца до 16 %. Изменение микротвёрдости в процессе выдержки образцов при комнатной температуре объясняется упорядочением ϵ -фазы и перераспределением дислокаций, а также улучшением структуры межфазных и межзеренных границ в объеме и поверхностном слое фольг сплава.

Список литературы

1. Калиниченко, А. С. Управляемое направленное затвердевание и лазерная обработка: теория и практика / А. С. Калиниченко, Г. В. Бергманн. – Минск : Технопринт, 2001. – 367 с.
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 of $(\text{Bi}_{46}\text{Sn}_{54})_{100-x}\text{Pb}_x$ alloys were presented. Their chemical composition, microstructure parameters were studied. Also microhardness of foils and massive samples and texture of foils were investigated.

Еворовская Владислава Валерьевна, студентка 6 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 678.06:621.867

М. П. ЕРМОЛЕНКО

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ИЗДЕЛИЙ ИЗ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ РЕГЕНЕРИРОВАННОГО ПОЛИМЕРНОГО СЫРЬЯ

Экспериментально доказан факт промышленного производства высококачественных изделий из регенерированного сырья. Предложено использование регенерированных полимерных материалов на основе полиолефинов (ПЭНД, ПП) для изготовления газонной решетки. Проведены испытания регенерированных материалов и композитов из полимеров на реологические и деформационно-прочностные характеристики.

Технология производства изделий из полимерных термопластичных материалов, как правило, предполагает, что некоторая доля исходного полуфабриката не будет использована. Величина этой доли определяется конструктивными особенностями продукции, технологической оснастки, функциональными возможностями оборудования, опытом персонала и качеством исходных компонентов [1]. При традиционной технологии переработки пластических масс неполное использование сырья – устоявшаяся норма. Общепринятый термин «технологические отходы» в ряде случаев рассматривается как неизбежный атрибут современной технологии пластмасс, обуславливающий необходимость разработки методов их переработки и повторного использования – рециклинга.

Экспериментально доказан факт промышленного производства высококачественных изделий из регенерированного сырья, полученного из амортизированных древесины, термопластов, минерального сырья и т. п. [2]. В ряде случаев при использовании регенерированного сырья возможно не только достижение характеристик изделий из исходного полимерного сырья, но и получение их принципиально нового сочетания. Таким образом, технология полимерных материалов требует проведения системного анализа различных аспектов процессов переработки сырья, эксплуатации изделий, их рециклинга с учетом современных достижений физикохимии и материаловедения [3].

Предложено использование регенерированных полимерных материалов на основе полиолефинов (ПЭНД, ПП) для изготовления газонной решетки, которая будет служить для укрепления грунта и защиты травяного покрытия от вытаптывания и даст возможность превратить газон в «зеленую» парковку или пешеходную зону.

Объектом исследования взята газонная решетка (рисунок 1).

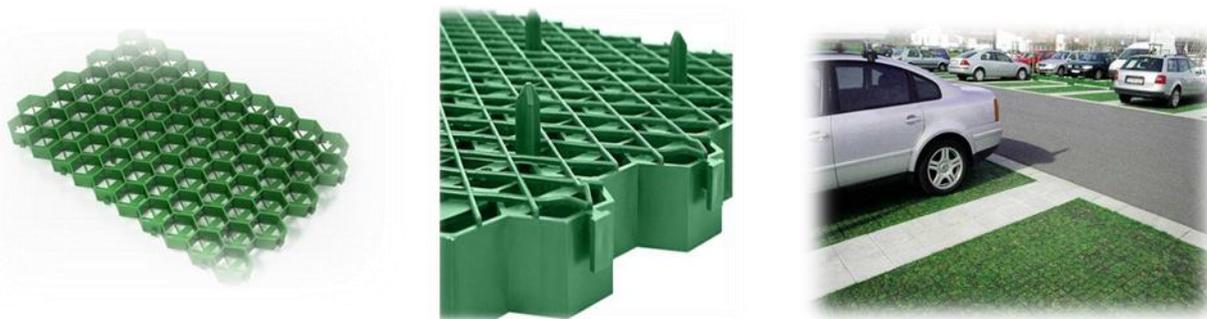


Рисунок 1 – Общий вид газонной решетки

Для изготовления газонной решетки выгодно использовать вторичное сырье. Поэтому для исследований были взяты следующие композиционные материалы: вторичный ПЭНД (ВПЭНД); вторичный ПП (ВПП); ВПЭНД+20 % ВПП; ВПП+5 % ВПЭНД; 30 % ВПП+ВПЭНД; 40 % ВПП + ВПЭНД.

С целью выбора оптимального варианта для производства элементов зелёной парковки произведена оценка изменения показателя текучести расплава (ПТР) вторичного ПЭНД, вторичного ПП также композиционных материалов на их основе. Показатели текучести расплава измеряли на приборе ИИРТ – 119 при температуре 250 °С и нагрузке 2,16 кгс, время между отсечениями 10 с. По результатам испытаний определено, что наиболее технологичные материалы для производства элементов зелёной парковки – ВПЭНД, ВПП и композиты ВПЭНД+20 % ВПП, ВПП+5 % ВПЭНД.

Проведены испытания материалов и композитов из полимеров на деформационно-прочностные характеристики, по результатам которых можно предложить для производства элементов «Зелёная парковка»

следующие материалы на основе регенерированного сырья: ВПЭНД, ВПП и композиты на их основе: ВПП+5 % ВПЭНД, ВПЭНД+20 % ВПП.

С использованием программных продуктов Компас-3D и SolidWorks разработана 3D модель ячейки для элемента «Зелёной парковки» (рисунок 2).

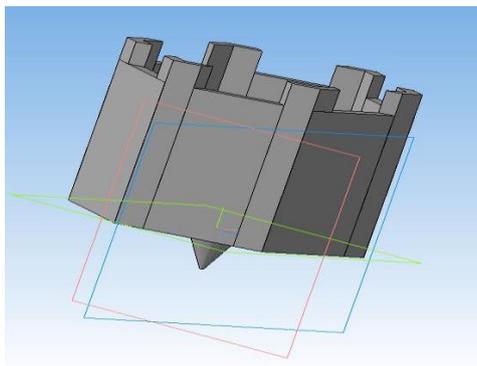


Рисунок 2 – 3D модель ячейки элемента «Зелёная парковка»

Используя метод прототипирования и 3D разработки модели ячейки, на 3D принтере изготовлены модели элементов «Зелёная парковка».

Список литературы

1. Чекель, А. В. Технология многоуровневого рециклинга амортизированных изделий из термопластов / А. В. Чекель, А. Р. Ширан, В. А. Струк, С. В. Авдейчик, В. В. Андрикевич // *Материалы 6-й международной конференции «Poljmers LLS»*. Харьков, 2009. – 127 с.

2. Производство изделий из полимерных материалов : учеб. пособие / В. К. Крыжановский [и др.]. – СПб. : Профессия, 2004. – 464 с.

3. *Материаловедение в машиностроении и промышленных технологиях: учебно-справочное руководство* / В. А. Струк [и др.]. – Долгопрудный : Издательский дом «Интеллект», 2010. – 536 с.

Experimentally proved the fact of industrial production of high-quality products from reclaimed materials. It proposed the use of recycled plastic materials based on polyolefins (HDPE, PP) for the manufacture of lawn grid. The tests of regenerated materials and composites of polymers on the rheological and deformation-strength characteristics.

Ермоленко Михаил Павлович, студент 5 курса факультета инновационных технологий машиностроения ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь, ermolenko_mp_11@student.grsu.by.

Научный руководитель – *Сорокин Валерий Геннадьевич*, старший преподаватель кафедры МиРТ ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь, sorvg@grsu.by.

УДК 538.956

А. М. ЗАЙМАК, А. В. ХОРОЛЬСКИЙ, А. М. ХЛОПОВ

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НЕКОТОРЫХ АМИНОКИСЛОТ

Проведено исследование диэлектрической проницаемости водных растворов аланина, глицина, глутамина и аспаргина в диапазоне частот 0,5 – 200 кГц с помощью мостовой схемы, выполненной на операционных усилителях.

Изучение природных полимеров вызывает особый интерес у физиков, биологов, медиков. Наиболее сложными в изучении своих свойств являются белки, которые уникальны в отношении химического строения. Это гетерогенные нерегулярные полипептидные последовательности 20 α -аминокислот и их производных, включающих самые разнообразные по своим химическим и физическим свойствам группы. В химическом построении белковых молекул уже можно усмотреть огромные потенциальные возможности к вариации физико-химических свойств. И в то же время белки представляют собой фактически единственный класс соединений, химические свойства которых нельзя непосредственно соотнести с химическим строением молекул [1].

Изучение аминокислот составляет одну из важных основ для последующего исследования белковых веществ. При этом применяют самые разнообразные физико-химические методы – осмотические, индикаторные, методы аналитической и коллоидной химии, метод определения электропроводности, метод

меченых атомов, радиоспектроскопия, хирально-оптические методы. С недавних пор нашел свое применение новый метод диагностики аминокислот с помощью полупроводниковых квантовых точек [2].

Аминокислоты – органические соединения, в молекуле которых одновременно содержатся карбоксильные и аминные группы. Аминокислоты могут рассматриваться как производные карбоновых кислот, в которых один или несколько атомов водорода заменены на аминогруппы. Современная рациональная классификация аминокислот основана на полярности радикалов (R-групп), т.е. способности их к взаимодействию с водой при физиологических значениях рН, близких к 7,0. Различают 5 классов аминокислот, содержащих следующие радикалы: 1) неполярные (гидрофобные); 2) полярные (гидрофильные); 3) ароматические (большой частью неполярные); 4) отрицательно заряженные и 5) положительно заряженные [3].

В качестве объектов со схожим молекулярным строением нами были выбраны: аланин (Ala), глицин (Gly), глутамин (Gln) и аспаргин (Asn). Аланин и глицин имеют в составе неполярные радикальные группы, а аспаргин и глутамин – полярные незаряженные радикальные группы. Целью данной работы было изучение влияния структуры и полярности радикалов некоторых аминокислот на их диэлектрические характеристики.

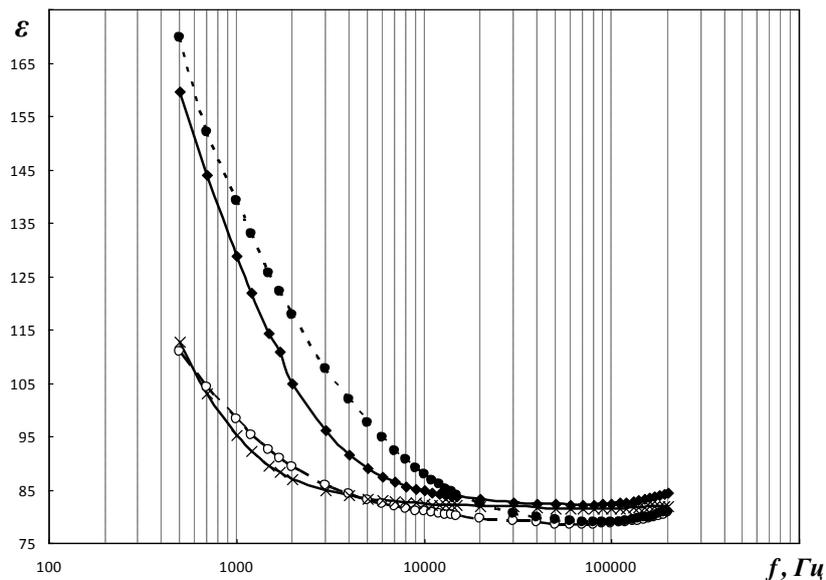


Рисунок 1 – Частотные зависимости диэлектрической проницаемости водных растворов аланина (—◆—) и глицина (—x—), глутамина (—●—) и аспаргина (—○—)

В процессе экспериментальных исследований использован мостовой метод измерения диэлектрических характеристик. Измерение проводилось при постоянной комнатной температуре для всех растворов аминокислот. Водные растворы аминокислот имели следующие концентрации: аланин – 11,5 ммоль/кг, аспаргин – 0,9 ммоль/кг, глицин – 12,1 ммоль/кг, глутамин – 5 ммоль/кг. Диэлектрическую проницаемость и тангенс диэлектрических потерь измеряли в интервале частот 0,5–200 кГц. Методические подходы экспериментальных исследований изложены в [4]. На рис. 1 представлены частотные зависимости диэлектрической проницаемости водных растворов исследуемых аминокислот в логарифмическом масштабе.

Из графика рис. 1 следует, что замещение атома водорода на метильную группу в радикале глицина существенно влияет на диэлектрическую проницаемость аминокислоты на низких частотах. Добавление к радикальной полярной группе аспаргина группы CH_2 так же способствует увеличению значения ϵ . На частотах свыше 50 кГц поведение ϵ аналогично, и не имеет четко выраженных отличий. Частотные зависимости диэлектрической проницаемости растворов глутамина и аспаргина отличаются плавностью спада величины ϵ с ростом частоты. Это поведение может быть причиной наличия полярной незаряженной группы у аспаргина и глутамина.

Все аминокислоты имеют положительно и отрицательно заряженные группы, поэтому они отличаются высокими значениями диэлектрической проницаемости. Так как аминокислоты нельзя получить в жидком состоянии, то непосредственно определить эту величину невозможно. Однако диэлектрическая проницаемость может быть измерена путем определения диэлектрических параметров раствора аминокислоты. Диэлектрическая постоянная растворов аминокислот всегда выше, чем самого растворителя, даже если этим растворителем выступает вода [5].

Список литературы

1. Попов, Е. М. Проблема белка. Т. 3. Структурная организация белка / Е. М. Попов. – М.: Наука, 1997. – 604 с.
2. Зегря, Г. Г. Новый метод диагностики аминокислот с помощью полупроводниковых квантовых точек / Г. Г. Зегря // Письма в «Журнал технической физики». – 2006. – Т. 32, № 4. – С. 75–81.

3. Березов, Т. Т. Биологическая химия : учебник / Т. Т. Березов, Б. Ф. Коровкин ; под. ред. С. С. Дебова. – М. : Медицина, 1990. – 528 с.

4. 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. – Полтава, 1998. – Вип. 3. – С. 72–75. – (Серія : «Фізико-математичні науки»).

5. Ашмарин И. П. Химия белка. Ч. 1. Общая химия белка / И. П. Ашмарин, А. А. Мюльберг, Н. В. Садикова, И. Л. Сытинский ; под ред. И. П. Ашмарина. – Л. : Изд-во Ленинградского ун-та, 1968. – 196 с.

The investigations of the dielectric permittivity in the frequency range 0.5–200 kHz of aqueous solutions of some amino acids (alanine, asparagines, glycine, glutamine) were conducted.

Займак Александр Михайлович, аспирант Полтавского национального педагогического университета имени В. Г. Короленко, Полтава, Украина.

Хорольский Алексей Викторович, аспирант Полтавского национального педагогического университета имени В. Г. Короленко, Полтава, Украина, khorolskiy.alexey@gmail.com.

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

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

УДК 620.1

Д. С. КАРАВАЙ

МОДИФИКАЦИЯ ЛАКОКРАСОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ

Углеродные нанотрубки являются одним из вариантов модификации лакокрасочных материалов. С помощью экспериментального моделирования получено практическое подтверждение целесообразности их использования. Важным является определение оптимального количества добавки модификатора для получения требуемого улучшения характеристик покрытия.

Углеродные нанотрубки – это протяжённые цилиндрические структуры диаметром от одного до нескольких десятков нанометров и длиной до нескольких сантиметров, состоящие из одной или нескольких свёрнутых в трубку графеновых плоскостей и заканчивающиеся обычно полусферической головкой, которая может рассматриваться как половина молекулы фуллерена.

Добавка УНМ в количестве 0,025 – 0,2 %_{гласс.} в состав ЛКМ с целью 2-х и более кратного увеличения адгезии, микротвердости, снижения влагопоглощения и увеличения барьерных свойств, повышение долговечности, снижение вязкости высоконаполненных ЛКМ, а также приданию других полезных свойств. Включение УНМ в состав рецептуры ЛКМ может быть направлено как на снижение их себестоимости, так и получения продуктов с новым набором качеств.

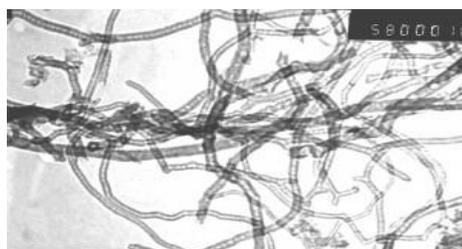


Рисунок 1 – Нановолокна (углеродные трубки)

Добавление наноматериалов в лакокрасочные материалы улучшает целый ряд показателей, таких как адгезия краски к поверхности, прочностные характеристики, твердость, вязкость.

Введение добавок УНМ (см. рисунок 1) в количествах сотых весовых долей процента от массы краски приводит к заметным изменениям свойств лакокрасочных покрытий:

- в несколько раз увеличивается адгезия покрытий.

Увеличение адгезии краски к поверхности – важная задача. От этого зависит, насколько долго прослужат ЛКМ, а также в каких условиях можно эксплуатировать те или иные краски и эмали.

Изменение величины адгезии лака ПФ-060 от количества содержания УНМ и способа диспергирования (см. рисунок 2)

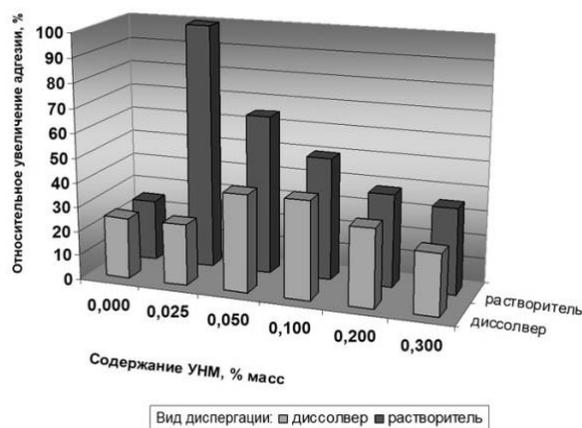


Рисунок 2 – Лак ПФ-060

Изменение величины адгезии пентафталевой эмали ПФ-133 от количества УНМ и способа диспергирования (см. рисунок 3).

- возрастает прочность покрытия на удар.

Нанодобавки значительно повышают прочностные характеристики лакокрасочных материалов, что подтверждается результатами исследований и тестов.

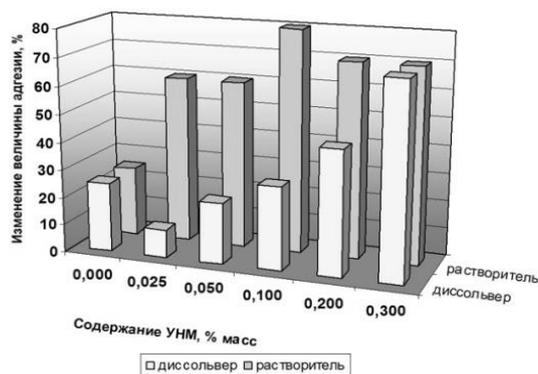


Рисунок 3 – Эмаль ПФ-113

Изменение прочности при ударе пентафталевой эмали ПФ-133 от количества УНМ и способа диспергирования (см. рисунок 4).

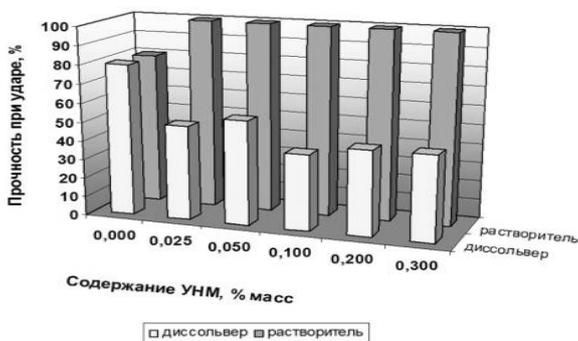


Рисунок 4 – Эмаль ПФ-113

- для некоторых лакокрасочных систем возрастает твердость покрытия.

Добавление наноматериалов в краски в количестве сотых долей процента от общей массы позволяют увеличить твердость ЛКМ (рисунок 5) [1].

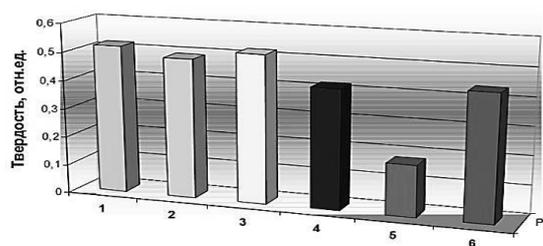


Рисунок 5 – Зависимость твердости эпоксидного грунта от способа введения УНМ и вида сольвента (УНМ — 0,025 %)

Список литературы

1. УНМ, [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [http:// www.runtec.ru](http://www.runtec.ru) – Дата доступа : 16 декабря 2015.

The results of the research reflect a qualitative improvement in paint coating of various materials. Improved adhesion, increased hardness is evident the results of the modification of carbon nanomaterials. The amount of additive, the route of administration, the results vary for different types of paint material and the desired result.

Каравай Дмитрий Сергеевич, магистрат факультета информационных технологий машиностроения ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь, dimcins@mail.ru.

Научный руководитель – Зноско Казимир Францевич, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры машиноведения и технической эксплуатации автомобилей ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь, znosko@rambler.ru.

УДК 535.371

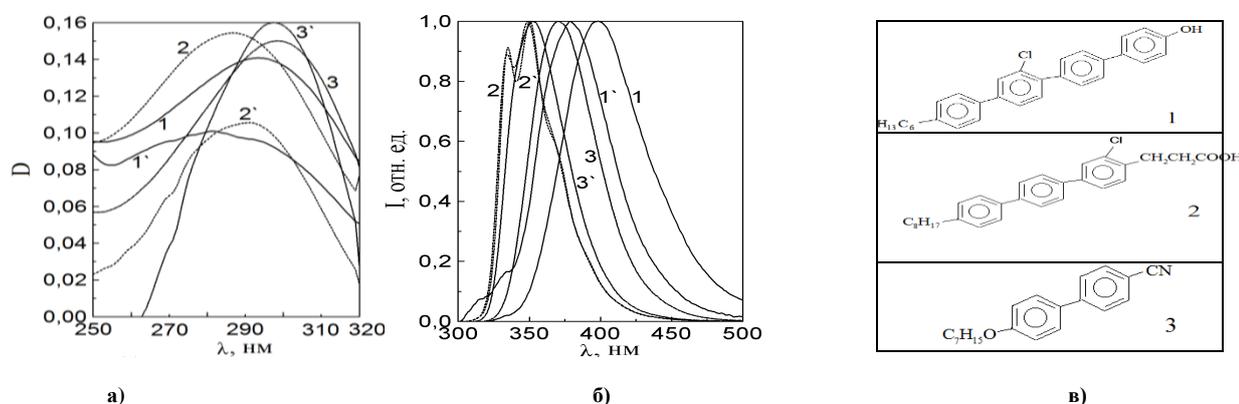
Е. А. КАСПЕРОВИЧ

СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ТЕРФЕНИЛОВ

Работа посвящена изучению спектральных свойств новых производных паратерфенилов. Рассмотрено влияние полярности растворителя на спектры поглощения и флуоресценции, а также квантовый выход флуоресценции красителей.

Паратерфенилы – это группа органических соединений из класса терфенилов, которые в свою очередь являются веществами, имеющими в своем строении структуры, свойственные для ароматических углеводородов [1]. Терфенил и его производные широко применяются в органическом и нефтехимическом синтезе. Они используются в атомных энергетических установках [2], в производстве термостойких полимерных материалов, кинофотоматериалов, биологически активных и фармацевтических препаратов, в качестве компонентов жидкокристаллических индикаторов [3], жидких органических и пластмассовых сцинтилляторов.

В данной работе рассмотрены спектральные свойства новых производных паратерфенилов (структурные формулы которых представлены на рисунке) в растворителях различной полярности. Нами использованы малополярный растворитель диоксан с $\epsilon = 1,42$, и полярный – этиловый спирт, или этанол с $\epsilon = 28,3$.



а) спектры поглощения в этаноле (1, 2, 3) и диоксане (1', 2', 3'); б) нормированные спектры флуоресценции в этаноле (1, 2, 3) и диоксане (1', 2', 3'). Номера у спектров соответствуют номерам соединений на рисунке в); в) структурные формулы исследованных соединений

Рисунок 1 – Спектры поглощения и флуоресценции производных терфенила

В полярном растворителе (этаноле) по сравнению с неполярным (диоксаном) для красителей № 1 и № 3 имеют место длинноволновые сдвиги спектров поглощения и флуоресценции, и коротковолновые сдвиги – для красителя № 2 (спектральные данные занесены в таблицу).

Сравнивая сдвиги спектров поглощения и флуоресценции в этаноле для одного вещества, можно сказать, что для образцов № 1 и № 3 этиловый спирт больше влияет на положение спектра испускания, чем на положение спектра поглощения. Для красителя № 2 наблюдается обратная ситуация – спектр поглощения имеет сдвиг больше, чем спектр флуоресценции.

При рассмотрении влияния полярности растворителя на спектры поглощения и флуоресценции следует принять во внимание дипольные свойства самих соединений, а именно их дипольный момент. Квантово-химический расчет дипольных моментов молекул показывает, что наибольшее его значение принадлежит соединению № 3 – 6,28 Д. Дипольные моменты соединений № 1 и № 2 соответственно равны 4,15 Д и 3,78 Д. При большем дипольном моменте должен быть больший сдвиг спектров поглощения и флуоресценции красителей в полярном растворителе. Но на практике такового не наблюдается. Как показал эксперимент, наибольшие сдвиги спектров поглощения и флуоресценции в полярном растворителе характерны красителю № 1, а не № 3, имеющему самое большое значение дипольного момента.

Следует отметить, что полярность растворителя практически не влияет на величину квантового выхода исследованных терфенилов.

Таблица 1 – Характеристики спектров поглощения и флуоресценции паратерфенилов. Длина волны возбуждения $\lambda_{возб} = 290$ нм для всех образцов. Ширина входной и выходной щелей 2 нм. Квантовый выход стандарта (триптофана) $\varphi_{ст} = 0,14$

№ вещества	Растворитель	$\lambda_{логтах}$, нм	$\lambda_{флтах}$, нм	I, усл. ед.	φ
1	Этиловый спирт	294	398	35,7	0,41
	Диоксан	281	378	19,8	0,34
2	Этиловый спирт	287	349	108,1	0,69
	Диоксан	291	350	81,1	0,87
3	Этиловый спирт	299	370	101,0	0,86
	Диоксан	298	353	117,8	0,99

Итак, вещество № 2 имеет в своих спектральных показателях отклонение от большинства наблюдаемых в данном опыте случаев относительно сдвига максимумов спектров поглощения и флуоресценции в полярном растворителе, точнее – в спектральных сдвигах в коротковолновую сторону, а также в большем влиянии полярного растворителя на спектр поглощения, чем на спектр флуоресценции, что может быть следствием специфических взаимодействий молекул красителя с растворителем. Возможно, это связано с присутствием в структуре красителя № 2 карбоксильной группы (см. рисунок).

Также остается неясным, почему вещество № 3 с наибольшим значением дипольного момента имеет относительно небольшие сдвиги спектров поглощения и флуоресценции в полярном растворителе.

Остается непонятным и то, что величина квантового выхода φ для образца № 1 в этаноле превышает соответствующее значение φ в диоксане, хотя для других соединений имеет место обратная зависимость.

Таким образом, изученные производные терфенилов характеризуются поглощением и флуоресценцией в УФ- и фиолетовой областях. При этом квантовый выход имеет достаточно высокие значения, причем для соединения № 3 значение квантового выхода в диоксане близко к единице.

Увеличение полярности растворителя приводит к батохромному сдвигу спектров поглощения и флуоресценции для красителей № 1 и № 3. Для красителя № 2 имеет место гипсохромный сдвиг спектров.

Список литературы

1. Синтез и исследования жидкокристаллических свойств некоторых оптически активных производных дифенила и фенилциклогексана / Л. З. Абдулин, В. С. Безбородов [и др.]. // Ж. Орган. Химии. – 1982. – Т. 18. – Вып. 10. – С. 2170–2184.
2. Каган, С. З. Органические высокотемпературные теплоносители и их применение в промышленности / С. З. Каган, А. В. Чечеткин // М. – Л., 1951.
3. Томилин, М. Г. Свойства жидкокристаллических материалов / М. Г. Томилин, С. М. Пестов. // СПб. : Политехника, 2005 – 296 с.

The work is devoted to the study of the spectral properties of new derivatives paraterphenyls. The influence of solvent polarity on the absorption and on the fluorescence spectra and fluorescence quantum yield of the dye is considered.

Касперович Елена Александровна, студентка 5 курса физико-технического факультета ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь, alena.kaspiarovich@gmail.com.

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

УДК 537.311.322

Ю. А. КОНДРАТЬЕВА

ТРАНСФОРМАЦИЯ ПОЛОС КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЙЯНИЯ СВЕТА В ЭПИТАКСИАЛЬНОМ КРЕМНИИ, ОБРАБОТАННОМ В ВОДОРОДНОЙ ПЛАЗМЕ

Методом комбинационного рассеяния света исследовалось состояние водорода в эпитаксиальном кремнии, обработанном в водородной плазме. Установлено, что именно после обработки наблюдаются полосы, связанные с рассеянием на колебаниях связей Si-H и Si-H₂. Дополнительная термообработка (275 °С, 20 мин) приводит к формированию плателет – микроскопических ассоциаций водорода с атомами кремния.

Известно, что гидрогенизация кремния при обработке в водородной плазме приводит к формированию дефектов различного типа, существенно влияющих на электрофизические и оптические свойства [1]. В этой работе приведены результаты исследования дефектов методом комбинационного рассеяния света (КРС).

Исследования проводились на кремниевых p/p^+ , где эпитаксиальный слой p -типа толщиной 50 мкм легирован фосфором ($\rho = 1 \text{ Ом}\cdot\text{см}$). Спектры КРС записывались при комнатной температуре с помощью Nanofinder High End (Lotis ТП) – микрорамановского спектрометра, совмещенного с 3D сканирующим конфокальным микроскопом. Регистрация спектров осуществлялась по схеме обратного рассеяния, разрешение спектрометра составляло $0,3 \text{ см}^{-1}$. Подводимая к образцу мощность составляла 2 мВт, а диаметр возбуждающего пучка – около 1 мкм. Использовалось возбуждение излучением твердотельного лазера с длиной волны 532 нм.

Обработка образцов в водородной плазме осуществлялась при температуре 150 °С в течение 10 часов.

На рис.1 представлен спектр КРС в исследуемом образце после обработке в плазме и отжиге. Видно, что наблюдается полоса 4153 см^{-1} , обусловленная колебанием связи Н-Н в молекуле водорода [1], так как эта частота совпадает с таковой для рассеяния в газообразном водороде.

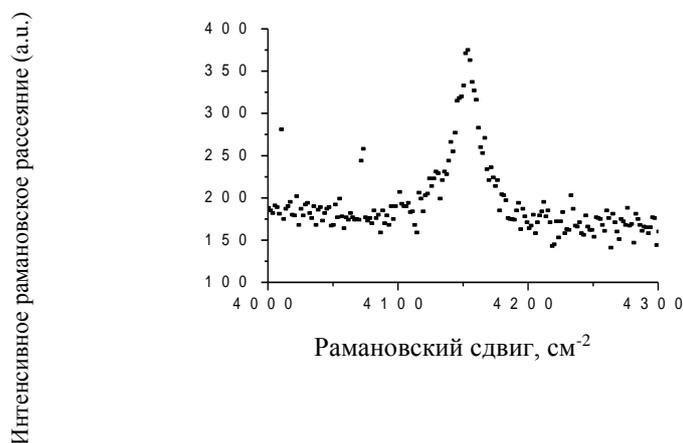


Рисунок 1 – Спектр КРС в образце, обработанном в плазме и отожженном при 275 °С в течение 20 минут

На рисунке 2 представлены спектры КРС в исследуемых образцах после обработки в Н-плазме (1) и дополнительного отжига при 275 °С в течение 20 минут. Видно, что в первом случае наблюдается две перекрывающиеся полосы с максимумами при 2095 (Si-H) и 2129 см^{-1} (1). После дополнительного краткосрочного отжига проявляется одна узкая полоса с максимумом при 2125 см^{-1} , соответствующая колебаниям связей (Si-H₂) в плателетах [1]. Следует отметить, что этот режим отжига соответствует режиму формирования в кремнии, имплантированном протонами, мелких водородосодержащих доноров в концентрации

порядка 10^{16} см^{-3} [2]. Однако измерения удельного сопротивления исследуемых гидрогенизированных эпитаксиальных слоев путем выдержки в водородной плазме показали, что удельное сопротивление $\rho = 10^4$ и $1 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ после обработки в плазме и отжига соответственно. Высокое удельное сопротивление после обработки в плазме обусловлено образованием компенсирующих радиационных дефектов. Дополнительная термообработка приводит к отжигу основного радиационного дефекта донор – вакансия [2] и тем самым восстановлению электрической активности легирующего фосфора.

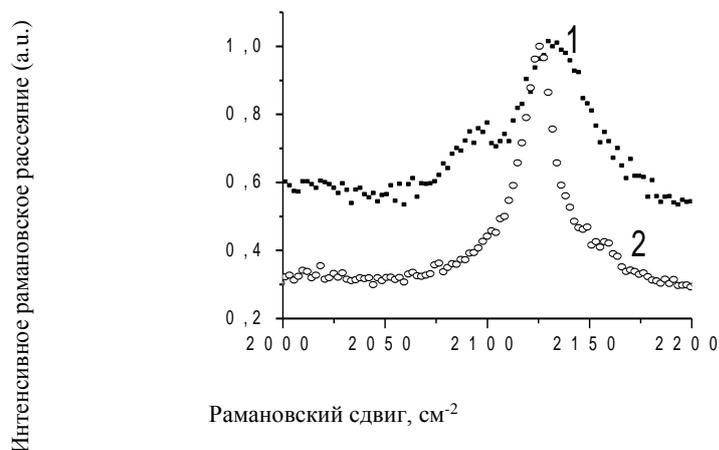


Рисунок 2 – Спектры КРС в исследуемых образцах после обработки в Н-плазме (1) и дополнительного отжига при 275 °С в течение 20 минут

Список литературы

1. Ma Y., Huang Y. L., Job R., Fahmer W. R. // Phys. Rev. – 2005. – P. 085321.
2. Покотило, Ю. М. [и др.]. // Неорганические материалы. – 2009. – Т. 45 – № 11 – С. 1285.

Epitaxial silicon layer was treated in a hydrogen plasma. The state of hydrogen in epitaxial silicon was investigated by Raman scattering. It is found that the band observed after treatment. They are associated with scattering on the oscillation of Si-H and Si-H₂ bonds. Additional heat treatment (275 °C, 20 min) leads to the formation of platelet. It is hydrogen associations with silicon atoms.

Кондратьева Юлия Алексеевна, студентка физического факультета БГУ, Минск, Беларусь, Julia_kondratieva@mail.ru.

Смирнова Ольга Юрьевна, старший преподаватель кафедры атомной физики и физической информатики БГУ, Минск, Беларусь, rokotilo@bsu.by.

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

УДК 541.124; 541.126

К. А. КОРЗУН, О. М. КОМАР

ОСОБЕННОСТИ СОЗДАНИЯ БЫСТРОГОРЯЩЕГО ТОПЛИВА ИЗ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОРОШКОВ

Актуальность работы связана с необходимостью разработки обладающих рядом уникальных свойств твердых высокоэнергетических быстрогорящих топлив, которые обеспечивали бы применение их как в гражданских, так и оборонных сферах использования.

Современные смесевые твердые высокоэнергетические быстрогорящие топлива состоят обычно из перхлората аммония, выполняющего роль окислителя, алюминия (изредка магния) в форме мелкодисперсного сферического порошка, и органического полимера – связующего. Металл и полимер играют роль горючего, причём металл является основным источником энергии, а связующее – основным источником газообразных продуктов (рабочего тела), так как ввиду высокой температуры кипения оксид алюминия не может быть газом в ракетном двигателе и не может совершать работы при расширении в сопле. В последние десятилетия для повышения энергетических свойств твёрдых высокоэнергетических быстрогорящих топлив, а также уменьшения вредного влияния на экологию, ведётся интенсивный поиск активирующих добавок и бесхлорных окислителей для твердого высокоэнергетического быстрогорящего топлива (ТВЭБГТ), но все предлагаемые вещества пока слишком дороги для крупномасштабного применения.

Поэтому особую актуальность приобретает разработка высокоэффективных методов получения большой тепловой энергии с использованием отходов различного рода производств. В связи с увеличением количества и ассортимента материалов, способных при определенных условиях выделять большое количество тепловой энергии, возникла необходимость рассмотреть в этом аспекте отходы электронной промышленности, в частности, кремний, который широко используется в производстве полупроводниковых приборов и интегральных микросхем и сравнить его в этом плане с другими материалами, хотя бы по величине теплового эффекта. Поскольку после многократных процессов диффузии различного рода примесей и термических обработок, претерпевший структурные изменения, монокристаллический кремний безвозвратно уходит в брак, эта проблема крайне актуальна. В этом аспекте наиболее интересным является то, что как источник тепловой энергии порошковый кремний (рис. 1) в сочетании с другими компонентами может служить источниками тепловой энергии для инициирования интенсивного горения [1]. В этом случае при определенном сочетании они могут служить источниками тепловой энергии для инициирования быстротекущих окислительных реакций горения.

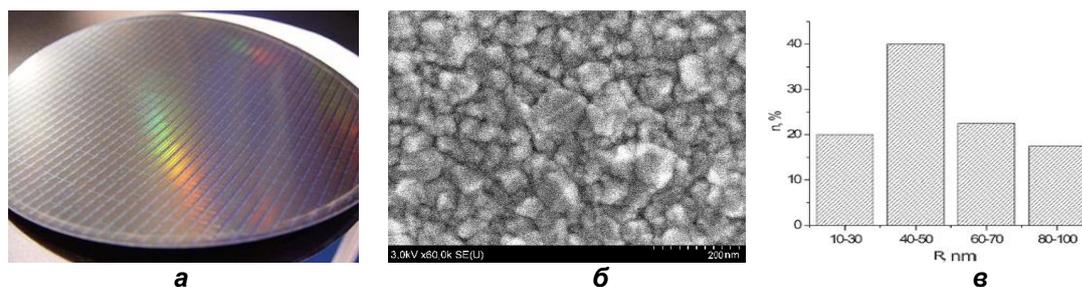


Рисунок 1 – Исходная кремниевая пластина (а), полученный из пластины (а) микро- и наноразмерный порошок кремния и его гистограмма распределения частиц по размеру

До настоящего времени низкая эффективность горения металлических горючих компонентов создает непреодолимое препятствие к практическому использованию твердого высокоэнергетического быстрогорящего топлива на основе нитрата аммония. Эта хорошо известная проблема привлекает внимание химиков уже длительное время. Существует несколько вариантов ее решения, включая использование специфических добавок, способных стабилизировать фазовые переходы нитрата аммония в температурном диапазоне эксплуатации твердого высокоэнергетического быстрогорящего топлива и одновременно ограничивающих гигроскопичность нитрата аммония. Особый интерес представляет наноструктурированные порошки тугоплавких металлов в сочетании с наноструктурированными порошками кремния и деминерализованного измельченного угля. Размерные эффекты, определяющие высокий уровень свойств, наиболее ярко проявляются в интервале примерно до 100 нм и обусловленные, по крайней мере, следующими четырьмя обстоятельствами:

- с уменьшением размеров частиц существенно возрастает роль поверхностей раздела;
- характеристики поверхностей и их состав в нанометровом интервале могут быть отличными от таковых для обычных крупнокристаллических и крупноразмерных объектов;
- размер частиц по мере их уменьшения может становиться соизмеримым с характерными размерами для некоторых физических явлений (например, с длиной свободного пробега носителей в процессах переноса);
- размер кристаллитов оказывается соизмеримым с длиной волны де-Бройля – появляются квантовые эффекты [2].

Разработка твердого высокоэнергетического быстрогорящего топлива с высоким удельным импульсом тяги ($J_{уд} \approx 220$ кгс·с/кг), высокой плотностью топлива ($\geq 1,65$ г/см³), приемлемой скоростью его горения и с устойчивостью горения при низких давлениях в двигателе, стабильностью горения во всем рабочем диапазоне температур и давлений, малой зависимостью характеристик топлива от начальной температуры заряда, химической стойкостью топлива, т.е. способностью его сохранять неизменными энергетические и баллистические характеристики при длительном хранении; физической стабильностью, т.е. способностью противостоять растрескиванию, отслаиванию бронепокровов при хранении, в особенности, при переменной температуре, достаточной механической прочностью при воздействии перегрузок, связанных с эксплуатацией летательных аппаратов; безопасностью в обращении, нечувствительностью к детонации и воспламенению при ударных нагрузках. Безусловно, в этом, случае необходимо руководствоваться технологичностью и достаточно высокой производительностью процесса изготовления топлива и зарядов на основе новых материалов, что является одной из актуальных проблем в области разработки современных топлив.

В свете изложенного выше, актуальной является проблема создания и применения твердого высокоэнергетического быстрогорящего топлива из наноструктурированных порошков кремния, алюминия, тугоплавких металлов и углеродных частиц со скоростью горения 20–30 мм/с при $P = 100$ кгс/см² и $T = 20^\circ\text{C}$ и низкой температурной зависимостью в области давлений ($P = 40\text{--}600$ кгс/см²) (рис. 2).

Такие ТВЭБГТ прежде всего удовлетворяют экологическим требованиям, они дешевы и имеют практически неограниченную сырьевую базу.



Рисунок 2 – Динамика горения наноразмерных порошков кремния в присутствии перхлората натрия (калия) в режиме дефлаграции

Список литературы

1. Наноструктурированные угли и перспективы их использования / К. А. Корзун [и др.]. // Нано-2014. Наноструктурные материалы : материалы IV междунар. науч. конф. (Беларусь – Россия – Украина), Минск, 7 – 10 окт. 2014 г. – Минск, 2014. – С. 294.
2. Структура и фазовый состав системы каменный уголь-кремний, модифицированной механоактивацией / А. А. Ковалевский [и др.]. // Материалы. Технологии. Инструмент. – 2012. – 17.1. – С. 65–71.

Actuality of work connects with necessity of development of solid high-energy fast burning fuels having a number of unique properties that would ensure the use of both civil and defense fields of application.

Корзун Кристина Александровна, аспирантка БГУИР, Минск, Беларусь, kristin.korzun@gmail.com.

Комар Ольга Михайловна, аспирантка 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 535.338.3:543.42:544.531:004.413

Н. Н. КУРЬЯН, Д. А. СЕВКО, С. Н. АНУЧИН

УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ПРОГРАММНОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ ДЛЯ ЛАЗЕРНО-ЭМИССИОННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗАТОРА (LIBS)

Приведено описание метода лазерно-эмиссионного спектрального анализа и его этапов. Описана структура усовершенствованного программного обеспечения (программа «Визуализатор спектров») для обработки спектров, полученных с помощью лазерно-эмиссионного спектрального анализатора (LIBS).

Современные высокочувствительные методы лазерно-эмиссионного спектрального анализа дают объективную информацию о структуре исследуемого материала, в силу чего являются востребованными при решении различных прикладных задач, требующих идентификации микроколичеств вещества [1]. Как правило, такого рода задачи встречаются в области медицины, геологии, экологии, криминалистики и способствуют созданию новых и адаптации известных методов ультрачувствительного анализа изучаемых объектов. Вместе с тем одним из направлений, которое также требует совершенствования методов атомно-молекулярного анализа, является исследование различных объектов культурного наследия. Основной задачей, которая стоит перед исследователями, работающими в этом направлении, является идентификация художественных материалов, использованных при создании соответствующих произведений искусства, без нарушения их эстетической и художественной ценности. Несомненно, без знания химического состава объектов культурного наследия, и в частности объектов живописи, нельзя адекватно решать задачи атрибуции, искусствоведческой экспертизы, реставрации и консервации шедевров мирового и национального искусства [2].

Лазерно-эмиссионная спектроскопия является одним из наиболее динамично развивающихся методов прямого спектрального анализа и основана на использовании эмиссионного спектра излучающей плазмы, полученной методом лазерной абляции. Анализ эмиссионных спектров позволяет быстро получать

качественную и количественную информацию об элементном составе исследуемого образца. Главным достоинством метода является возможность создания лазерной плазмы в любом веществе (твердом, жидком и газообразном) [3].

Лазерный спектральный анализ является современной разновидностью классического эмиссионного атомного спектрального анализа. Лазерно-эмиссионный спектральный анализ включает в себя следующие основные этапы: (1) отбор представительной пробы; (2) введение пробы в фокус источника излучения; (3) регистрация спектра (или визуальное наблюдение) с помощью спектрального прибора; (4) расшифровка полученных спектров с помощью таблиц и атласов спектральных линий химических элементов [2]. В последнем случае авторами использовался визуализатор спектра [4], с помощью которого и производилась расшифровка регистрируемых спектров. В общем случае, программа «Визуализатор спектров» имеет вид, представленный на рисунке 1

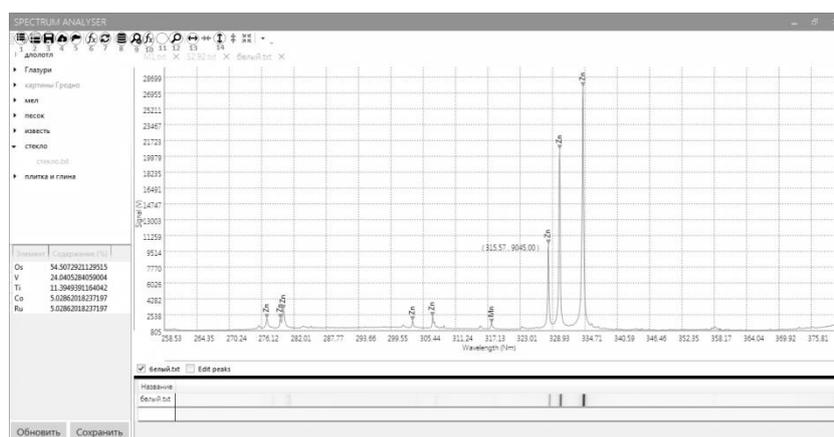


Рисунок 1 – Общий вид программы «Визуализатор спектров».

В главном окне программы сверху расположена *строка заголовка* (SPECTRUM ANALYSER) темно-синего цвета и три кнопки – свертывания, восстановления и закрытия окна. Ниже расположена *строка меню*, включающая в себя 14 активных кнопок-пиктограмм: 1) Создать группу; 2) Добавить файл; 3) Сохранить изображение; 4) Сохранить результаты в хранилище; 5) Найти похожие спектры; 6) Настройка поиска пиков; 7) Обновить; 8) Настройка баз данных спектральных линий; 9) Настройка поиска спектральных линий; 10) Сравнение спектральных линий; 11) Поиск спектральных линий; 12) Таблицы калибровки; 13) Увеличить по горизонтали; 14) Увеличить по вертикали; и 3 неактивных кнопки пиктограммы: уменьшить по горизонтали; уменьшить по вертикали; уменьшить по горизонтали и вертикали. В левом верхнем меню располагаются созданные ранее группы и подгруппы исследуемых материалов. В левом нижнем меню приведены данные по количественному составу исследуемого материала, которые могут быть сохранены в виде файла с расширением *.xls*.

В основе количественного эмиссионного анализа лежит прямая зависимость, выраженная формулой (1) и связывающая концентрацию (плотность атомов) определяемого химического элемента (N_z) с интенсивностью регистрируемой атомной спектральной линии этого же элемента:

$$I = F_1 \Delta t (Lld) \Omega \frac{hc}{4\pi\lambda_0} A_{ij} g_i \frac{N_z}{U_z} \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) \int_{-\infty}^{\infty} P(\lambda) d\lambda \quad (1)$$

где: F_1 – безразмерный коэффициент, учитывающий эффективность системы регистрации, Δt – временной интервал регистрации, Lld – объем зоны свечения плазмы, проецируемый на фотодетектор (L – толщина объема плазмы, d – ширина входной щели спектрографа, l – высота пикселя ПЗС-детектора), Ω – телесный угол сбора излучения плазмы, h – постоянная Планка, c – скорость света, λ_0 – длина волны максимума эмиссионной линии, A_{ij} – вероятность перехода с верхнего уровня i на нижний j , g_i – статистический вес уровня i , U_z – сумма по состояниям атомов химического элемента z , E_i – энергия верхнего уровня i , k – постоянная Больцмана, T – температура плазмы, $\int_{-\infty}^{\infty} P(\lambda) d\lambda = 1$, $P(\lambda)$ поскольку $P(\lambda)$ – нормализованный профиль спектральной линии.

В центре рабочего окна программы расположена спектрограмма, исследуемого материала. Возможна функция отображения нескольких спектров исследуемых материалов на одной спектрограмме. Программа больше адаптирована для исследования объектов живописи, в частности пигментов красок, но может быть использована при исследовании разнообразной номенклатуры материалов.

Разработанное программное обеспечение позволяет за краткий промежуток времени получить качественный и количественный состав исследуемых материалов, используя спектры полученные в ходе лазерно-эмиссионного спектрального анализа.

Список литературы

1. Клячковская, Е. В. Послойный лазерный микроанализ произведений станковой живописи / Е. В. Клячковская, Н. М. Кожух, В. А. Розанцев, С. В. Гапоненко // Журнал прикладной спектроскопии. – 2005. – Том 72, № 3. – С. 348–351.
2. Клячковская, Е. В. Лазерный пробоотбор при идентификации художественных пигментов с помощью метода атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой / Е. В. Клячковская, Н. М. Кожух // Вести НАНБ, серия физ.-мат. наук. – 2006. – № 5. – С. 100–102.
3. Бельков, М. В. Мобильные лазерные спектральные анализаторы / М. В. Бельков, С. Н. Райков // Наука и инновации. – 2013. – № 3. – С. 17–18.
4. Рудикова, Л. В. Разработка программного визуализатора спектров для поддержки лазерной экспрессной экспертизы // Л. В. Рудикова / Доклады БГУИР. – Минск. : БГУИР, 2014. – № 1 (79). – С. 46–52.

The description of the method of laser-emission spectral analysis and its stages. We describe an improved structure of the software (the program "Visualizer spectra") for the treatment of the spectra obtained with the help of laser emission spectral analyzer (LIBS).

Курьян Николай Николаевич, аспирант физико-технического факультета ГрГУ им. Янки Купалы, Гродно, Беларусь, kurian90@mail.ru.

Севко Дмитрий Алексеевич, студент 5 курса физико-технического факультета ГрГУ им. Янки Купалы, Гродно, Беларусь, sevko93@mail.ru.

Анучин Сергей Николаевич, аспирант физико-технического факультета ГрГУ им. Янки Купалы, Гродно, Беларусь, srg198838@gmail.com.

Научные руководители – *Ануфрик Славамир Степанович*, доктор физико-математических наук, профессор, зав. кафедрой лазерной физики и спектроскопии ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь.

Зноско Казимир Францевич, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры лазерной физики и спектроскопии ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь.

УДК 543.3:613.32

Н. Н. КУРЬЯН, Д. А. СЕВКО, С. Н. АНУЧИН

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ РЕНТГЕНО-ФЛУОРЕСЦЕНТНЫМ МЕТОДОМ

Представлены результаты исследования питьевой воды г. Гродно методом рентгено-флуоресцентного спектрального анализа. Проведено сравнение полученных концентраций химических элементов с нормами ПДК и ГОСТ. Определены причины несоответствия питьевой воды г. Гродно нормам ПДК по химическим элементам: железу (Fe), марганцу (Mn), хлору (Cl), меди (Cu) и свинцу (Pb).

Вода, как и воздух, является важнейшим фактором окружающей среды, оказывая многообразное влияние на все процессы жизнедеятельности организма человека, его работоспособность и заболеваемость. Суточный баланс воды в человеческом организме составляет около 2,5 л. Кроме того, значительное количество воды расходуется на поддержание надлежащего санитарного состояния тела человека, предметов обихода и жилища. Безвредность воды обеспечивается регламентацией содержания в ней химических веществ, встречающихся в природных водах и добавляемых в процессе обработки на водопроводных станциях, а также предельно допустимых концентраций веществ, появляющихся в результате промышленного, сельскохозяйственного или иного загрязнения источников водоснабжения [1]. Рост промышленного производства, ухудшение состояния окружающей среды, изнашивающаяся инфраструктура, недостаточная очистка, человеческий и геологический факторы неблагоприятно влияют на качество питьевой воды. По данным Всемирной организации здравоохранения, сейчас каждый третий человек в мире испытывает нехватку воды. Из-за болезней, вызванных употреблением некачественной питьевой воды, ежедневно умирает более 4000 человек. 80 % всех заболеваний связано с плохим качеством питьевой воды и нарушением санитарно-гигиенических норм водоснабжения. Эта проблема усугубляется во всем мире по мере роста численности населения, урбанизации, а также возрастания потребностей в воде для сельского хозяйства, промышленности и домашнего хозяйства [2].

Для исследования химического состава питьевой воды обычно используются фотометрические, спектрометрические, люминесцентные, нейтронно-активационные и другие методы. Для исследований образцов питьевой воды был использован рентгено-флуоресцентный спектральный анализ (РФА).

Метод РФА является одним из эффективных методов спектрального анализа, позволяющим за минимальный период времени получить полную и достоверную информацию об элементном составе сложных

образцов, независимо от их агрегатного состояния и происхождения. Метод рентгено-флуоресцентного анализа используется для определения массовой доли химических элементов и основан на измерении интенсивности характеристического рентгеновского излучения атомов химических элементов при возбуждении их рентгеновским излучением с помощью миниатюрной рентгеновской трубки. Получаемый спектр состоит из набора аналитических линий в диапазоне от 1,0 до 34,5 кэВ. Регистрация интенсивностей осуществляется при помощи многоканального спектрометра с энергодисперсионным полупроводниковым детектором (Si-p-i-n диод) с термоэлектронным охлаждением. Специализированное программное обеспечение дает возможность построить наиболее вероятную модель спектра, обнаружить аналитические линии спектра в присутствии большого количества элементов в пробе (15–30 элементов), определить массовую долю элемента и точный вес объекта [3].

Для исследований было собрано 10 образцов питьевой воды в городе Гродно (рисунок 1).



а – водозабор «Чеховщина», б – водозабор «Пышки», в – водозабор «Гожка»

1 – ул. О. Соломовой, 2 – ул. Калиновского, 3 – ул. Мирная, 4 – ул. Абремского, 5 – ул. Дарвина, 6 – ул. Горького, 7 – ул. Л. Чайкиной, 8 – ул. Дзержинского, 9 – ул. Курчатова, 10 – БЛК.

Рисунок 1 – Местоположения точек взятия образцов питьевой воды

Т.к. концентрации элементов в пробе воды слишком малы, то для того, чтобы можно было выполнить анализ, необходимо использовать методики, позволяющие перевести концентрацию элемента в диапазон обнаружения спектрометра. Для этого перед проведением исследований собранные образцы воды необходимо подготовить, т.е. произвести пробоподготовку. Пробоподготовка осуществлялась самым простым и доступным методом – выпариванием.

Выпаривание проб производилось при температуре 190 °С в печи, в которую помещают фарфоровые чашки с 50 мл. исследуемой воды. Так как для получения требуемого количества сухого остатка простым выпариванием воды очень долго, при втором выпаривании мы добавляли в чашки по 10 мг. целлюлозы. После двух выпариваний из полученного остатка формируют навеску 0,1000 г ± 0,0001 г. Указанную навеску спрессовывают в таблетку диаметром 10 мм при помощи гидравлического пресса из комплекта спектрометра.

В ходе эксперимента в питьевой воде было обнаружено наличие следов ртути (Hg), кадмия (Cd) и селена (Se). Зарегистрированные концентрации данных элементов в большинстве проб ниже величины погрешности измерений и поэтому не могут быть определены количественно (таблица 1).

Количество стронция (Sr) превышает нормы ПДК. Значение полученной концентрации – в 1,25 раза превышает допустимое значение. Концентрации железа (Fe), марганца (Mn), хлора (Cl), меди (Cu) и свинца (Pb) в несколько раз превышают ПДК (концентрация железа – в 7 раз; марганца – в 1,5 раза; хлора – в 2,2 раза; меди – в 3,4 раза; свинца – в 5,9 раз).

Таблица 1 - Сравнение полученных концентраций с ПДК по санитарным нормам и правилам

Показатели	Предельно-допустимые концентрации (ПДК), мг/л	Образцы		
		1, 6, 8	4, 5	2, 3, 7
Концентрация, мг/л				
Железо (Fe)	0,3 (1,0) ₂	6,87	7,67	6,80
Кадмий (Cd)	0,001	0,01	0,01	0,02
Марганец (Mn)	0,1 (0,5)	0,79	0,88	0,58
Медь (Cu)	1,0	4,74	3,36	2,07
Молибден (Mo)	0,25	0,17	0,20	0,26
Мышьяк (As.)	0,05	0,06	0,04	0,06
Никель (Ni)	0,1	0,53	0,64	0,56
Ртуть (Hg)	0,0005	0,001	0,001	0,002

Свинец (Pb)	0,03	0,19	0,16	0,18
Селен (Se)	0,01	0,04	0,02	0,06
Стронций (Sr ²⁺)	7,0	9,79	8,98	7,56
Сульфаты (SO ₄ ²⁻)	500	575,73	633,43	518,53
Хлориды (Cl ⁻)	350	736,96	873,93	673,93
Хром (Cr ⁶⁺)	0,05	0,06	0,07	0,09
Цинк (Zn ²⁺)	5,0	6,51	4,54	5,63

Полученные данные указывают на то, что концентрации таких элементов, как железа (Fe), марганца (Mn), хлора (Cl), меди (Cu) и свинца (Pb), не соответствуют нормам ПДК и превышают их в несколько раз. Данное несоответствие может быть вызвано состоянием водопровода в жилых домах, устаревшими очистительными системами на водозаборах, загрязнением окружающей среды.

Список литературы

1. Состав питьевой воды и бытовые методы ее очистки от загрязнителей [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://gov.cap.ru/SiteMap.aspx? gov_id=610&id=620910. – Дата доступа: 02.03.2015.
2. Чистая вода [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://nprvo.ru/water/> – Дата доступа: 03.03.2015.
3. Черноруков, Н. Г., Нипрук, О. В. «Теория и практика рентгенофлуоресцентного анализа: Электрон. учеб.-метод. пособие» / Н. Г. Черноруков, О. В. Нипрук. – Нижний Новгород : Нижегородский госуниверситет, 2012.

The paper presents the results of a study of drinking water in Grodno by X-ray fluorescence spectral analysis. A comparison of the concentration of chemical elements with the norms of MPC and GOST. The reasons mismatch drinking water standards Grodno MPC chemical elements: iron (Fe), manganese (Mn), chlorine (Cl), copper (Cu) and lead (Pb).

Курьян Николай Николаевич, аспирант физико-технического факультета ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь, kurian90@mail.ru.

Севко Дмитрий Алексеевич, студент 5 курса физико-технического факультета ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь, sevko93@mail.ru.

Анучин Сергей Николаевич, аспирант физико-технического факультета ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь, srg198838@gmail.com.

Научные руководители – *Ануфрик Славмир Степанович*, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой лазерной физики и спектроскопии ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь.

Зноско Казимир Францевич, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры лазерной физики и спектроскопии ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь.

УДК 539.25(546.87+546.811+541.49)

А. В. КУШНЕРОВ

МИКРОСТРУКТУРА БЫСТРОЗАТВЕРДЕВШЕГО СПЛАВА Bi₅₁Sn₂₆In₂₃

Обсуждаются результаты исследования микроструктуры быстрозатвердевшего сплава Bi₅₁Sn₂₆In₂₃. Сплав имеет дисперсную структуру и состоит из трех фаз Bi, ε-фаза и Sn. Определена объемная доля фаз и удельная поверхность межфазных границ.

В связи с тем, что современные легкоплавкие припои содержат вредные для окружающей среды и здоровья человека компоненты (например, ртуть, свинец, кадмий и др.), то сейчас идет активный поиск сплавов, в составе которых вышеуказанные компоненты заменены менее опасными. К числу таких заменителей относятся олово и индий [1]. В связи с более высокой стоимостью индия и олова целесообразно легкоплавкие материалы на их основе получать ресурсо- и энергосберегающими технологиями, к которым относится высокоскоростное затвердевание [2–4]. Сплав системы Bi₅₁Sn₂₆In₂₃ (концентрация компонентов в мас. %) был исследован в качестве потенциального кандидата на использование в качестве припоя, основными преимуществами которого является: низкая температура плавления в диапазоне 65–100 °С [5]. В данной работе исследовалась микроструктура быстрозатвердевшей фольги сплава Bi–Sn–In.

Сплав для исследований был изготовлен методом центробежного затвердевания (ЦЗ). В ЦЗ методе капля расплава висмута выплескивалась на внутреннюю полированную поверхность вращающегося с частотой 15 об/с медного цилиндра диаметром 20 см. Скорость охлаждения расплава при получении фольг толщиной около 30 мкм находилась в пределах 10⁵-10⁶ К/с. Исследование микроструктуры образцов проводилось на электронном микроскопе LEO 1455VP. Были получены снимки 2-х поверхностей: поверхность *A* (рис. 1а), контактирующая с кристаллизатором, и противоположная поверхность *B* (рис. 1б), контактирующая с атмосферой. Исследование параметров микроструктуры проводилось с помощью метода случайных секущих. Относительная погрешность определения параметров микроструктуры не превышает 8 %.

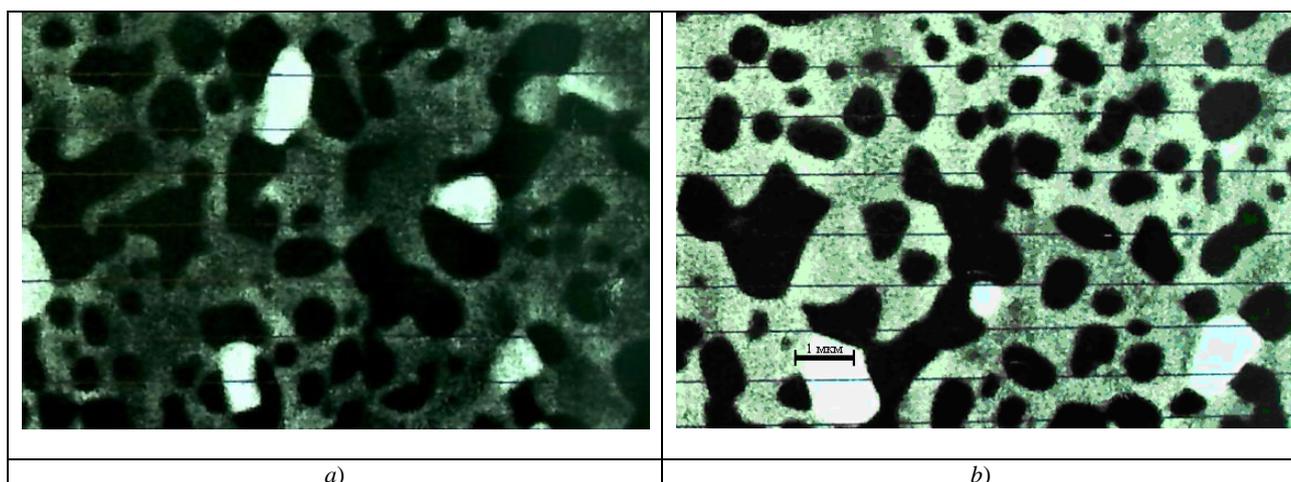


Рисунок 1 – Микроструктура поверхностей $A(a)$, $B(b)$ быстрозатвердевающей фольги сплава $\text{Bi}_{51}\text{Sn}_{26}\text{In}_{23}$

На снимках отчетливо видно три фазы сплава: белая, черная и серая. В ходе исследования было установлено методом рентгеноспектрального микроанализа, что белой фазой является Bi , черной фазой является Sn , а серой является InBi (ϵ -фаза). Для сплава характерна макроскопическая однородность распределения хорд. Значения объемной доли и средних размеров хорд секущих на сечении выделенных фаз представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Параметры микроструктуры быстрозатвердевшей фольги сплава

Параметр	Поверхность A			Поверхность B		
	Sn	BiIn	Bi	Sn	BiIn	Bi
V	0,42	0,54	0,04	0,40	0,57	0,03
d , мкм	0,50	0,59	0,48	0,55	0,76	0,34

Полученные результаты объемной доли фаз показывают, что преобладающим элементом в нашей структуре для поверхности A и для поверхности B является фаза BiIn , она занимает половину всей структуры, реже всего встречается фаза Bi . Сравнив результаты для обеих поверхностей можно сказать, что они совпадают в пределах погрешности. Анализируя результаты для средних длин хорд можно заметить, что для поверхности A результаты близки по значению и отличаются не более чем на 20 %. А на поверхности B присутствует разбежка в разнице почти в 2 раза. Значения средних длин хорд для всех фаз находятся в пределах 0,3–0,8 мкм. На рисунке 2 представлены гистограммы распределения хорд случайных секущих по размерным группам. Они имеют куполообразную форму с максимумом хорд размером 0,25–0,45 мкм для обеих поверхностей.

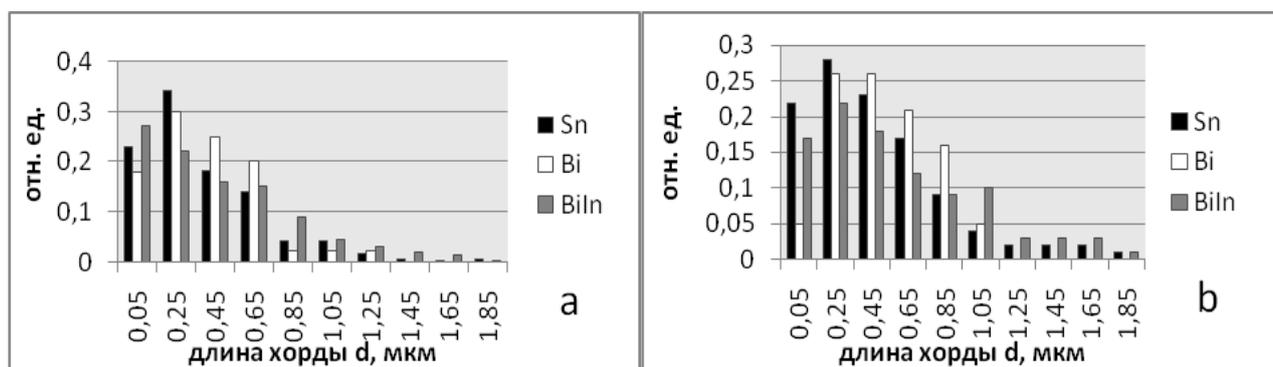


Рисунок 2 – Гистограммы распределения хорд секущих для поверхностей $A(a)$ и $B(b)$

В таблице 2 представлены полученные результаты для удельной поверхности межфазных границ быстрозатвердевшего сплава. Основная часть удельной поверхности межфазных границ приходится для границы Sn-InBi . Общая удельная поверхность межфазных границ слоев у поверхности A и у поверхности B находятся в пределах погрешности.

Таблица 2 – Удельная поверхность межфазных границ быстрозатвердевшей фольги сплава $\text{Bi}_{51}\text{Sn}_{26}\text{In}_{23}$

Поверхность	$S_{\text{Sn-InBi}}$, мкм^{-1}	$S_{\text{Sn-Bi}}$, мкм^{-1}	$S_{\text{InBi-Bi}}$, мкм^{-1}	S , мкм^{-1}
A	2,9	0,19	0,13	3,2
B	2,8	0,08	0,06	3,0

Таким образом установлено: 1) быстрозатвердевающий сплав $\text{Bi}_{51}\text{Sn}_{26}\text{In}_{23}$ состоит из трех фаз: Bi, ϵ -фазы, Sn, которые однородно распределены в фольге; 2) определены объемные доли фаз: основной фазой является ϵ -фаза $V_{\epsilon}=0,5$, 3) длины средних хорд случайных секущих, расположенные на сечении исследуемых фаз, находятся в пределах 0,3–0,8 мкм.

Список литературы

1. Пивненко, В. Актуальность перехода к сплавам, используемым в бессвинцовых припоях / В. Пивненко // Радио и компоненты. – 2006. – № 3(9). – С. 8–35.
2. Ван Цзинцзе. Быстрозатвердевшие фольги индия / Ван Цзинцзе, В. Г. Шепелевич. – Минск : РИВШ, 2011. – 172 с.
3. Шепелевич, В. Г. Структурно-фазовые превращения в металлах : пособие для студентов физ. фак. спец. 1-31 09 01 «Физика» / В. Г. Шепелевич. – Минск : БГУ, 2007. – 167 с.
4. Васильев, В. А. Высокоскоростное затвердевание расплава (теория, технология и материалы) / В. А. Васильев, Б. С. Митин, И. Н. Пашков, М. М. Серов, А. А. Скудрилин, А. А. Лукин, В. Б. Яковлев ; под ред. Б. С. Митина. – М. : «СП ИНТЕРМЕТ ИНЖИНИРИНГ», 1998. – 400 с.
5. Electronic Manufacturing Technology Symposium (IEMT), 2008 33rd IEEE/CPMT International «Characteristic of low temperature of Bi-In-Sn solder alloy».

Results of investigation of rapidly solidified $\text{Bi}_{51}\text{Sn}_{26}\text{In}_{23}$ microstructure are discussed. The alloy has dispersive structure. Volume parts of the phases and specific surface of phase boundary are determined.

Кушнеров Андрей Викторович, студент 4 курса физического факультета БГУ, Минск, Беларусь, andrey-fizik@mail.ru.

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

УДК 535.37 / 577.3

А. В. ЛАВЫШ

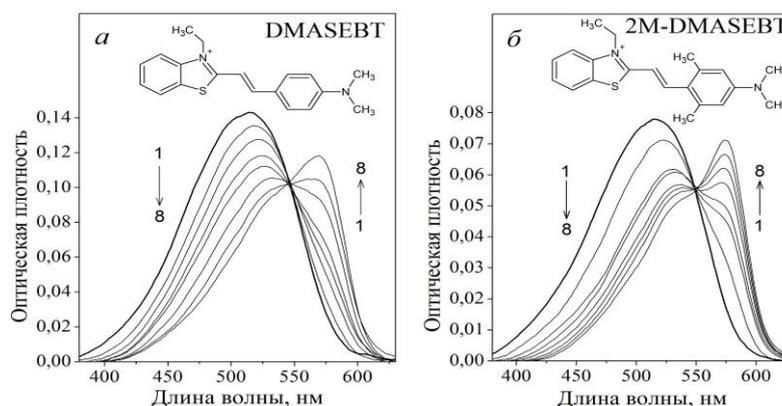
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ТИОФЛАВИНА Т С АМИЛОИДНЫМИ ФИБРИЛЛАМИ

Представлены результаты исследований спектральных свойств водных растворов новых производных тиофлавина Т в присутствии амилоидных фибрилл на основе инсулина. Установлено, что вновь синтезированные производные эффективно встраиваются в амилоидные фибриллы, что приводит к значительному батохромному смещению спектров поглощения и существенному возрастанию интенсивности флуоресценции. С помощью метода Скэтчарда определены константы встраивания новых производных в фибриллы.

Для обнаружения и изучения амилоидных фибрилл (АФ) часто используют метод, основанный на регистрации и анализе флуоресценции молекулярного ротора тиофлавина Т (ThT). Однако применение ThT для изучения фибрилл непосредственно в биологических тканях затрудняется тем, что его спектры поглощения и флуоресценции расположены в сине-зеленом спектральном диапазоне, где присутствует значительное рассеяние света фибриллами в экспериментах *in vitro*, а также поглощение и флуоресценция биологических образцов в экспериментах *in vivo*. Существенно увеличить чувствительность метода обнаружения АФ в растворах и тканях позволяет применение производных ThT, которые имеют спектры, смещенные в красную область. В качестве таких производных предложено использовать вновь синтезированные соединения перхлорат транс-2-[4-(диметиламино)стирил]-3-этил-1,3-бензотиазолия (DMASEBT) и тозилат транс-2-[4-(диметиламино)-2,6-диметилстирил]-3-этил-1,3-бензотиазолия (2M-DMASEBT), которые являются молекулярными роторами [1]. Для данных соединений характерным является возрастание квантового выхода и длительности затухания флуоресценции при увеличении вязкости раствора или жесткости микроокружения вследствие торможения торсионного вращения молекулярных фрагментов друг относительно друга. Торможение торсионного вращения фрагментов приводит к уменьшению вероятности перехода в нефлуоресцирующее состояние и возрастанию интенсивности свечения молекул.

В водном растворе (рН 6,0) в присутствии АФ наблюдаются существенные изменения спектров поглощения новых производных ThT. На рисунке 1 представлены спектры поглощения DMASEBT и 2M-DMASEBT в присутствии АФ с различными концентрациями. Данные спектры получены из исходных путем

вычитания кривой, характеризующей рассеяние света фибриллами в растворе и представленной в виде $D_{\text{расс}}(\lambda) = k\lambda^{-m}$.



а) цифрами 1–8 отмечены спектры с концентрациями АФ: 0,00; 0,02; 0,04; 0,06; 0,08; 0,12; 0,15 и 0,20 мг/мл;
 б) цифрами 1–8 отмечены спектры с концентрациями АФ: 0,00; 0,005; 0,015; 0,020; 0,040; 0,060; 0,080 и 0,100 мг/мл

Рисунок 1 – Спектры поглощения 14 мкмоль/л DMASEBT (а) и 2,4 мкмоль/л 2M-DMASEBT (б) в воде в присутствии АФ после вычитания кривой, характеризующей рассеяние света фибриллами

Как видно из рисунка 1, при возрастании концентрации АФ происходит увеличение оптической плотности на длине волны ~570 нм для обоих красителей, в то время как оптическая плотность на длине волны 520 нм уменьшается. При этом видно наличие изобестической точки на 550 нм, что свидетельствует о существовании двух типов молекул красителя. К первому типу мы относим свободные молекулы, спектр которых в водном растворе имеет максимум на 514 нм для DMASEBT, и 515 нм для 2M-DMASEBT. Ко второму типу относим молекулы, которые взаимодействуют непосредственно с фибриллами. Спектр поглощения последних, как видно из рисунка 1, имеет максимум на ~570 нм для DMASEBT, и на ~575 нм для 2M-DMASEBT. Данный спектральный сдвиг красителей при взаимодействии с АФ мы объясняем встраиванием молекул красителей в структуру фибрилл, где их окружение становится менее полярным, а потому стабилизация основного состояния значительно меньше, чем в водном растворе, имеющем высокую полярность.

Также установлено, что при увеличении концентрации АФ в растворе происходит существенное возрастание интенсивности флуоресценции красителей. Так, в присутствии АФ с концентрацией 0,1 мг/мл интенсивность флуоресценции DMASEBT возрастает примерно в 42 раза, а 2M-DMASEBT – примерно в 100 раз. Мы считаем, что значительное возрастание интенсивности свечения в присутствии АФ вызвано их встраиванием в жесткую структуру фибрилл. При встраивании микроокружение молекул тормозит торсионное вращение их фрагментов и блокирует переход в нефлуоресцирующее состояние.

Для вычисления констант встраивания и получения представления о количестве центров встраивания использовали метод Скэтчарда [2]. В данном методе строили графики в следующих координатах:

$$\left(\frac{C_b}{C_p}\right) \frac{1}{C_f} = \sum_{i=1}^N \frac{n_i}{1/K_{bi} + C_f}; \quad \left(\frac{C_b}{C_p}\right) = \sum_{i=1}^N \frac{n_i C_f}{1/K_{bi} + C_f},$$

где K_{bi} – константа встраивания, n_i – число мест встраивания в расчете на одну молекулу белка инсулина.

На рисунке 2 представлены графики в координатах Скэтчарда для DMASEBT и 2M-DMASEBT в присутствии АФ. Нелинейный характер полученных экспериментальных зависимостей свидетельствует о наличии как минимум двух ($N = 2$) центров встраивания, отличающихся параметрами встраивания.

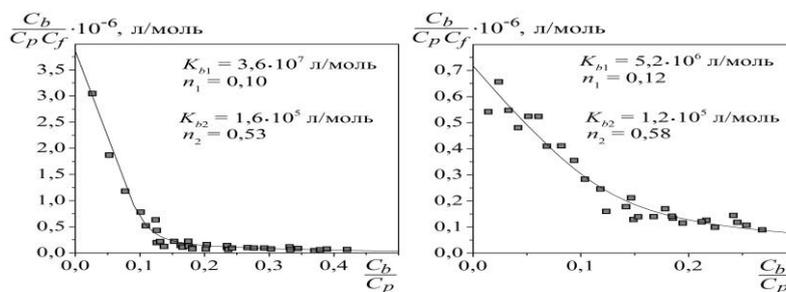


Рисунок 2 – Графики в координатах Скэтчарда, характеризующие встраивание DMASEBT (а) и 2M-DMASEBT (б) в АФ (точки – экспериментальные данные; сплошная линия – подгоночная кривая)

Важно отметить, что для ThT в работе [3] также получено число центров встраивания, равное двум. Представленные на рисунке константы встраивания производных ThT в АФ близки к константам встраивания ThT, однако число мест встраивания n для производных значительно выше, чем для ThT.

Таким образом, результаты исследований показывают, что новые производные ThT могут рассматриваться как весьма перспективные флуоресцентные зонды для обнаружения и изучения структуры амилоидных фибрилл в растворе, а также в биологических тканях.

Список литературы

1. Лавыш, А. В. Торсионная релаксация новых производных тиофлавина Т в возбужденном состоянии / А. В. Лавыш // Веснік Гродзенскага дзярж. ун-та ім. Я. Купалы, Сер. 2. Матэматыка. Фізіка. Інфарматыка, вылічальная тэхніка і кіраванне. – 2015. – № 1 – С. 71–82.
2. Scatchard, G. The attractions of proteins for small molecules and ions / G. Scatchard // Ann. N.Y. Acad. Sci. – 1949. – V. 51. – P. 660–672.
3. Kuznetsova, I. M. A new trend in the experimental methodology for the analysis of the thioflavin T binding to amyloid fibrils / I. M. Kuznetsova, A. I. Sulatskaya, V. N. Uversky, K. K. Turoverov // Molecular Neurobiology. – 2012. – V. 45. – P. 488–498.

The results of studying the spectral properties of new thioflavin T derivatives in aqueous solution in the presence of insulin amyloid fibrils are presented. It is found that new derivatives effectively incorporate into amyloid fibrils. This leads to large bathochromic shift of absorption spectrum and significant increase of fluorescence intensity of derivatives. Using the Scatchard method the binding constant for interaction between derivatives and fibrils are determined.

Лавыш Андрей Валентинович, аспирант кафедры общей физики физико-технического факультета ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь, andrewlavvysh@mail.ru.

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

УДК 544.18

А. В. ЛАВЫШ

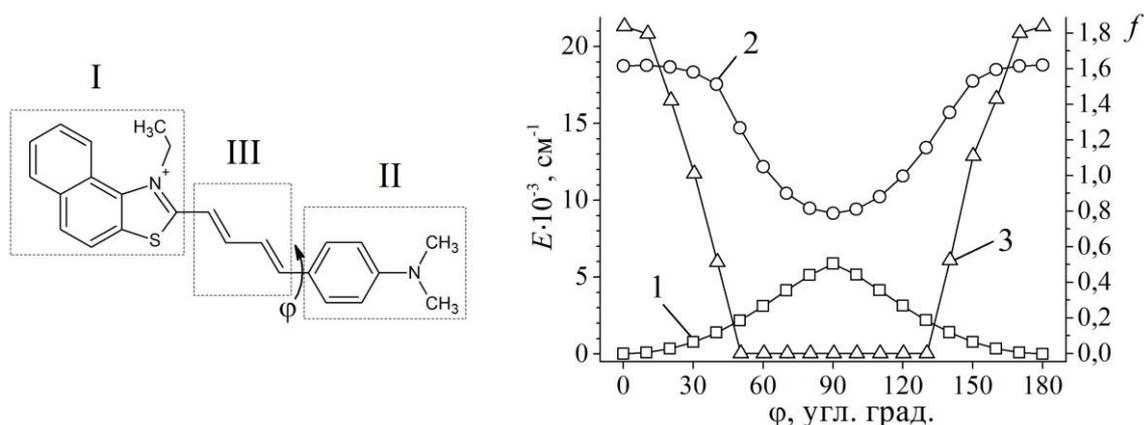
КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЁТЫ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ НОВОГО ПРОИЗВОДНОГО ТИОФЛАВИНА Т

Представлены результаты квантово-химических расчетов нового флуоресцентного красителя – производного тиофлавина Т в основном и возбужденном синглетных состояниях. Установлено, что в основном состоянии молекула имеет плоскую геометрию. При переходе в возбужденное состояние молекула претерпевает релаксацию в нефлуоресцирующее состояние, которая сопровождается торсионным поворотом фрагментов молекулы друг относительно друга. Результаты расчетов позволили предположить, что данное химическое соединение является молекулярным ротором.

Широко известным флуоресцентным зондом для обнаружения и изучения амилоидных фибрилл (нерастворимых белковых агрегатов) является тиофлавин Т (ThT). Флуоресцентные свойства ThT, являющегося молекулярным ротором, определяются фотофизическими процессами, происходящими в возбужденном состоянии. Установлено, что при фотовозбуждении происходит торсионная релаксация молекулы ThT, которая приводит к образованию нефлуоресцирующего состояния [1, 2]. В настоящее время ведется интенсивная работа по синтезу химических соединений на основе структуры молекулы ThT с целью создания флуоресцентных красителей, которые имели бы спектры поглощения и флуоресценции, значительно смещенные в красную область спектра. Применение таких красителей позволит улучшить чувствительность метода обнаружения амилоидных фибрилл в биологических тканях и в растворе.

В качестве нового флуоресцентного красителя предложен 2- $\{(E)-2-[4-(диметиламино) фенил] этинил\}-1$ -этилнафто [1,2- d'] [1,3] тиазол-1-иум. Квантово-химические расчеты данного соединения выполняли с помощью программы Firefly 8.1.0 [3]. В качестве метода расчеты выбран метод теории функционала плотности (DFT) [4] с применением функционала B3LYP и набора базисных функций 3-21G. Расчеты выполняли для молекулы в газовой фазе при отсутствии электромагнитных полей.

Результаты расчетов показали, что в основном состоянии (S_0) геометрия молекулы характеризуется плоской конформацией, т.е. фрагменты I, II и III (см. рисунок) лежат в одной плоскости. Оптимизация геометрии молекулы в возбужденном состоянии (S_1) показала, что минимуму энергии соответствует структура, в которой фрагмент II повернут относительно фрагмента III на угол $\phi \approx 90^\circ$. При этом изменение угла между плоскостями фрагментов I и III практически не происходит. Таким образом, при релаксации возбужденного состояния происходят значительные конформационные изменения геометрии молекулы, которые выражены в торсионном повороте фрагмента II относительно остальной части молекулы.



I, II и III – номера молекулярных фрагментов, ϕ – угол между плоскостями фрагментов II и III,
1 – зависимость энергии состояния S_0 от ϕ , 2 – зависимость энергии состояния S_1 от ϕ , 3 – зависимость силы осциллятора f перехода $S_1 \rightarrow S_0$ от ϕ

Рисунок – Зависимость энергии E синглетных электронных состояний (1 и 2) и силы осциллятора f (3) от угла ϕ между плоскостями фрагментов II и III

Для более детального изучения динамики конформационных изменений геометрии молекулы, выполняли расчет ее энергии в состояниях S_0 и S_1 в зависимости от угла ϕ в диапазоне от 0° до 180° с шагом 10° . Полученные зависимости (см. рисунок) показывают, что в состоянии S_0 поворот фрагмента II сопряжен с преодолением достаточно высокого барьера ($\sim 6000 \text{ cm}^{-1}$). Это указывает на невозможность торсионного вращения фрагментов молекулы друг относительно друга в основном состоянии. Напротив, в возбужденном состоянии при увеличении угла ϕ происходит значительное уменьшение энергии молекулы на 9500 cm^{-1} . При этом важно отметить, что сила осциллятора перехода $S_1 \rightarrow S_0$ при увеличении угла ϕ резко уменьшается и стремится к нулю уже при 50° . Отсюда следует, что вероятность излучательного перехода $S_1 \rightarrow S_0$ близка к нулю при $\phi \geq 50^\circ$. Известно, что вероятность электронного перехода определяется интегралом перекрывания волновых функций в возбужденном и основном состояниях. Анализ квадрата модуля волновой функции показал, что при торсионном повороте фрагмента II относительно остальной части молекулы происходит перераспределение электронной плотности в молекуле. Это перераспределение приводит к тому, что в состояниях S_1 и S_0 волновые функции локализованы на различных молекулярных фрагментах и их пространственное перекрывание пренебрежимо мало. Можно сделать вывод, что при торсионном вращении фрагментов в возбужденном состоянии молекула переходит в нефлуоресцирующее состояние (так называемое TICT-состояние). Флуоресценция же осуществляется из возбужденного состояния с плоской конформацией (LE-состояние), для которого угол $\phi \approx 0^\circ$, а сила осциллятора $f \approx 1,8$. Следует отметить, что для молекулы ThT картина фотофизических процессов подобная [1], однако интересно, что сила осциллятора перехода $S_1 \rightarrow S_0$ достигает нуля только при 90° .

Таким образом, на основании результатов квантово-химических расчетов можно утверждать, что дезактивация энергии возбужденного состояния может осуществляться по двум основным конкурирующим каналам. Первым каналом является излучательный переход из состояния LE(0°) в франк-кондоновское состояние $S_0^*(0^\circ)$, которое затем релаксирует в состояние $S_0(0^\circ)$. Вторым каналом дезактивации является торсионная релаксация в состояние TICT(90°), которое является нефлуоресцирующим. Переход из TICT(90°) в состояние $S_0^*(90^\circ)$ происходит без испускания кванта света, после чего происходит торсионная релаксация состояния $S_0^*(90^\circ)$ в состояние $S_0(0^\circ)$.

Описанные выше фотофизические процессы являются характерными для класса молекул, называемых молекулярными роторами. Следовательно, рассматриваемое нами химическое соединение может быть отнесено к классу роторов.

Список литературы

1. Stsiapura, V. I. Computational study of thioflavin T torsional relaxation in the excited state / V. I. Stsiapura, A. A. Maskevich, V. A. Kuzmitsky, K. K. Turoverov, I. M. Kuznetsova // J. Phys. Chem. A. – 2007. – Vol. 111. – P. 4829–4835.
2. Stsiapura, V. I. Thioflavin T as a molecular rotor: fluorescent properties of thioflavin T in solvents with different viscosity / V. I. Stsiapura, A. A. Maskevich, V. A. Kuzmitsky, V. N. Uversky, I. M. Kuznetsova, K. K. Turoverov // J. Phys. Chem. B. – 2008. – Vol. 112. – P. 15893–15902.
3. Granovsky, A. A. FireFly version 8.1.0; <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>.
4. Kohn, W. Nobel Lectures: Electronic structure of matter – wave functions and density functionals / W. Kohn // Rev. Mod. Phys. – 1999. – Vol. 71. – P. 1253.

The results of quantum-chemical calculations of new fluorescent dye, thioflavin T derivatives, in the ground state and first excited singlet state are presented. Established that the molecule in the ground state has a planar conformation. In the excited state the

molecule undergo a torsion relaxation to the non-fluorescent state. Quantum-chemical calculations allowed us to classify molecule as molecular rotor.

Лавыш Андрей Валентинович, аспирант кафедры общей физики физико-технического факультет ГрГУ им. Янки Купалы, Гродно, Беларусь, andrewlavysh@mail.ru.

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

УДК 541.15

О. А. ЛУКАШИК

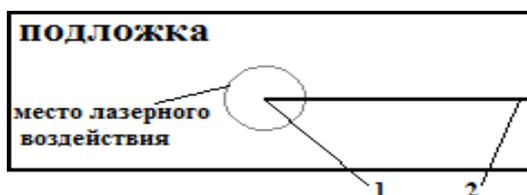
ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ ПОКРЫТИЙ ZnCo, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

Исследовано влияние ЛИ на структуру Zn-Co покрытий. Установлено, что обработка поверхности покрытий, осажденных в поле рентгеновского излучения, ЛИ, генерируемым рубиновым лазером ГОР-100М с модуляцией добротности на пассивных затворах из оптического стекла КС-19, позволявшего получать моноимпульсы длительностью ~ 100 нс и энергией в импульсе 5Дж с равномерным пространственным распределением энергии по пятну фокусировки, приводит к формированию однородной мелкодисперсной структуры в зоне обработки.

Направленное изменение физико-механических свойств поверхностного слоя позволяет на качественном уровне решать одну из важнейших задач обеспечения максимально возможной поверхностной прочности изделий. Как известно, практически почти все процессы, приводящие к отказам изделий (износ, коррозия, усталостные явления), начинаются с поверхности и определяются свойствами относительно тонкого поверхностного слоя.

В работе представлены результаты исследования влияния высокоинтенсивного лазерного излучения (ЛИ) на морфологию поверхности покрытий Zn-Co, сформированных методом электролитического осаждения при плотности катодного тока 2 А/дм² из сульфатных, слабокислых электролитов. Облучение покрытий ЛИ, генерируемым рубиновым лазером ГОР-100М, проводилось в двух режимах: в режиме свободной генерации (длина волны излучения – 694,3 нм, длительность импульса – 1,2 мс, плотность потока от 10⁴ до 10⁶ Вт/см²), облучение в моноимпульсном режиме длительностью ~ 100 нс и энергией в импульсе 5Дж, с равномерным пространственным распределением энергии по пятну фокусировки.

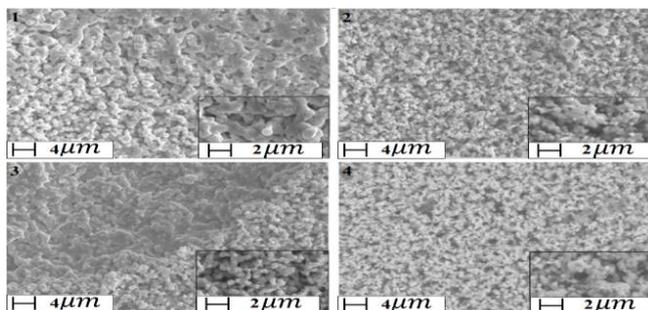
С целью выявления однородности модифицированной поверхности, исследования проводились методом растровой электронной микроскопии в двух точках: на краю и в центре покрытия (рисунок 1).



1 – центр, 2 – край

Рисунок 1 – Расположение снимков относительно изображения подложки

На рисунках 2, 3 приведены фотографии морфологии поверхности покрытий ZnCo, сформированных в поле рентгеновского излучения и без, модифицированные ЛИ в режиме свободной генерации и в моноимпульсном режиме.



1,3 – центр; 2,4 – край

Рисунок 2 – Морфология поверхности в центре и на краю контрольных образцов (1,2) и образцов, сформированных в условиях облучения рентгеновским излучением (3,4), модифицированных ЛИ в режиме свободной генерации

На рисунке 2 видно, что воздействие ЛИ на покрытия приводит к реструктуризации их поверхности. На поверхности заметны вспученные области, образованные в результате нагрева металла. Обнаружено, что покрытий, сформированных в поле рентгеновского излучения морфология поверхности более мелкозернистая. Покрытия визуально более плотные, чем контрольные не облучаемые в процессе осаждения рентгеновским излучением образцы.

На рисунке 3 изображена морфология образцов, полученных после облучения ЛИ в моноимпульсном режиме. Видно, что геометрия поверхности контрольных не облучаемых рентгеновским излучением образцов сильно развита. На поверхности присутствуют обширные очаги оплавленного покрытия. На поверхности облучаемых в процессе осаждения покрытий рентгеновским излучением присутствуют мелкие капельки, которые также свидетельствуют об оплавлении покрытия при воздействии ЛИ, работающего в моноимпульсном режиме.

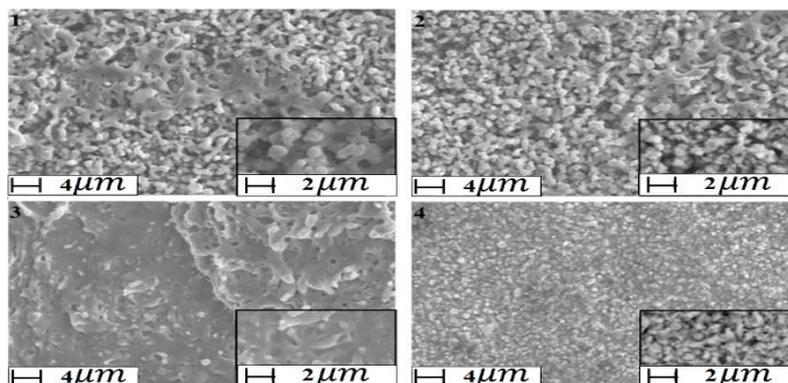


Рисунок 3 – Морфология поверхности в центре и на краю контрольных образцов (1,2) и образцов, сформированных в условиях облучения рентгеновским излучением (3,4), модифицированных ЛИ в моноимпульсном режиме

Анализ морфологии поверхности по пятну фокусировки ЛИ показал, что поверхность образцов, обработанная ЛИ в режиме свободной генерации отличается возмущенностью по зонам. Обнаружено, в центре кратера (центр), кристаллическое зерно покрытий существенно меньше, чем у покрытий, не подвергавшихся лазерному облучению. На краю видно присутствие кристаллических образований, похожих на усы, свидетельствующих о начале локальных процессов плавления, происходящих при лазерной обработке. У образцов, обработанных ЛИ в моноимпульсном режиме подобных кристаллических образований не обнаружено.

Таким образом, обнаружены закономерности изменения геометрии поверхности и концентрации элементов, входящих в сплавы, от режимов облучения ЛИ. Установлено, что обработка поверхности покрытий, ЛИ в моноимпульсном режиме приводит к формированию однородной мелкодисперсной структуры с размерами зерен порядка 50 нм, с постоянной концентрацией элементов сплава в зоне обработки покрытия. После воздействия ЛИ, генерируемым лазером, работающим в режиме свободной генерации, видна реструктуризация поверхности: на поверхности присутствуют вспученные области, образованные в результате нагрева металла, а также обширные очаги оплавления.

Список литературы

- 1 Валько, Н. Г. Электролитическое осаждение Zn-Co покрытий в поле рентгеновского излучения / Н. Г. Валько, В. В. Война, О. А. Лукашик, Е. Ю. Петрученя // Радиационная физика твёрдого тела : тр. XXV международная конф., Севастополь, 6–11 июля 2015 г. / под ред. Г. Г. Бондаренко. – М. : ФГБНУ «НИИ ПМТ», 2015. – 644 с.
- 2 Valko, N. G. The Electrodeposition the Zn-Co Alloys in the X-ray irradiation field/ N. G. Valko, V. M. Anishcik, V. V. Vojna // 5th International conference «Radiation Interaction with materials : fundamentals and applications 2014», 12–15 May. – P. 108–109.

The effect of laser radiation on the structure of the Zn-Co coating. It was found that the treatment of surface coatings deposited in the X-ray field of laser radiation, generated by a ruby laser ГОР-100М Q-switched to passive gates of optical glass KC-19, allows you to receive single pulses of ~ 100 ns and a pulse energy of 5 J with a uniform space energy distribution over the focus spot, leading to the formation of a homogeneous fine structure in the treatment zone.

Лукашик Ольга Анатольевна, студентка 5 курса физико-технического факультета ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь, olka3333@mail.ru.

Научный руководитель – *Война Владимир Васильевич* кандидат физико-математических наук, доцент кафедры общей физики ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь, nvalko@gmail.com.

А. А МАЛАШЕВИЧ, А. К. КУЛЕШОВ

ТВЁРДЫЙ СПЛАВ Т15К6 С ПОКРЫТИЕМ ИЗ ТИТАНА, МОДИФИЦИРОВАННЫЙ СИЛЬНОТОЧНЫМИ ЭЛЕКТРОННЫМИ ПУЧКАМИ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ РЕЖИМАХ

Проведено исследование фазового состава твердого сплава Т15К6 (TiC – 15 %, Co – 6 %, WC – 79 %) с покрытием из титана, облученного СЭП при различных режимах. В результате анализа изображений поперечных шлифов была оценена толщина модифицированного СЭП слоя и построена зависимость толщины исследуемого слоя от режимов облучения.

Спеченные твердые сплавы, наряду с быстрорежущими сталями, являются одной из основных групп инструментальных материалов. В настоящее время они нашли широкое применение в промышленности (изготовление режущих инструментов различного назначения, оснащение измерительного инструмента) ввиду своей высокой твердости, износостойкости и теплостойкости [1, 2].

Среди различных методов модификации свойств твердых сплавов особое место отводится СЭП технологии. В результате взаимодействия СЭП с поверхностью твердого сплава формируется модифицированный слой. Образование данного слоя, в первую очередь, обусловлено разогревом поверхности твердого сплава до температур выше температуры плавления карбидов, входящих в состав твердого сплава Т15К6 и сверхбыстрой кристаллизацией. Такая обработка твердых сплавов позволяет значительно улучшать их эксплуатационные характеристики.

В настоящей работе проведен анализ фазового состава и микроструктуры поперечных шлифов твердого сплава Т15К6 с покрытием из титана (Ti), облученного СЭП при различных режимах. Исследуемые образцы облучались СЭП с плотностью энергии 40 Дж/см², 60 Дж/см², 80 Дж/см² и длительностью импульса 100 мкс, 150 мкс, 200 мкс.

Фазовый состав модифицированных СЭП слоев изучали на дифрактометре Rigaku Ultima IV в фокусировке Брэгга-Брентано с использованием медного излучения. Результаты фазового состава исследуемых образцов представлены на рисунке 1.

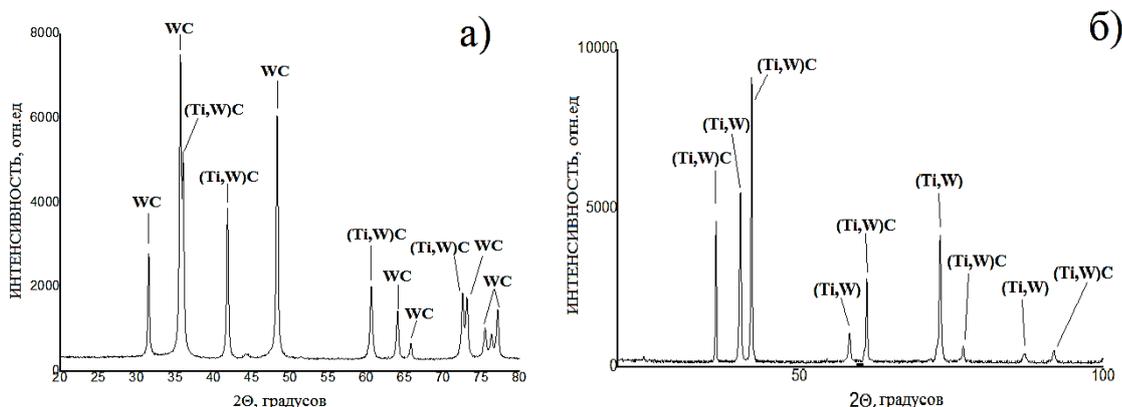


Рисунок 1 – Рентгенограмма а) исходного, необлученного образца, б) образца, облученного с плотностью энергии 40 Дж/см² и плотностью энергии 100 мкс

Из рисунка 1 видно, что облучение твердого сплава Т15К6 сильноточными электронными пучками приводит к изменению фазового состава, с образованием твердых растворов (Ti,W), (Ti,W)C. Изменения фазового состава поверхностных слоев твердого сплава, прежде всего, обусловлены расплавлением поверхностного слоя, а также его сверхбыстрой кристаллизацией, которая проходит в неравновесных условиях. Аналогичный фазовый состав был получен для всех образцов, облученных СЭП при других исследуемых режимах.

Далее была проанализирована микроструктура поперечных шлифов твердого сплава, облученного СЭП при различных режимах (рисунок 2). На рисунке 2 можно наблюдать образование поверхностного модифицированного СЭП слоя, толщина которого зависит как от плотности энергии, так и от длительности импульса. Мелкодисперсная структура этого слоя с размером кристаллов менее 0.5 мкм заметно отличается от структурного состояния исходного сплава представляющего собой крупные кристаллические зерна светлого (карбид WC) и серого цвета (карбид (Ti, W)C) размером несколько микрон. За модифицированным слоем расположен частично переплавленный слой, содержащий расплавленные светлые прослойки WC между нерасплавленными зёрнами (Ti,W)C. Далее следует слой с нерасплавленными зёрнами как WC, так и (Ti,W)C.

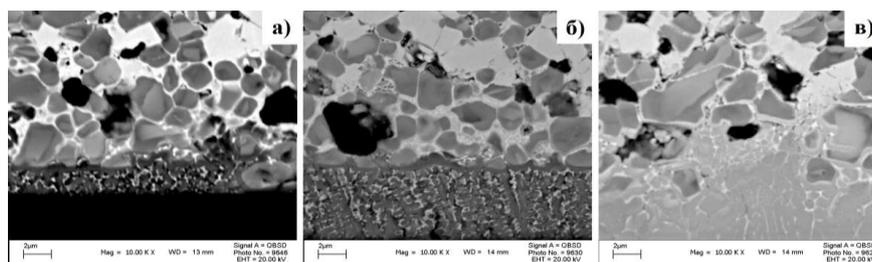


Рисунок 2 – Микроструктура поперечного шлифа: а) образца, облученного СЭП с плотностью энергии 40 Дж/см² и длительностью импульса 200 мкс, б) образца, облученного СЭП с плотностью энергии 60 Дж/см² и длительностью импульса 200 мкс, в) образца, облученного СЭП с плотностью энергии 80 Дж/см² и длительностью импульса 200 мкс

На рисунке 3 представлены зависимости толщины модифицированного слоя от режимов облучения.

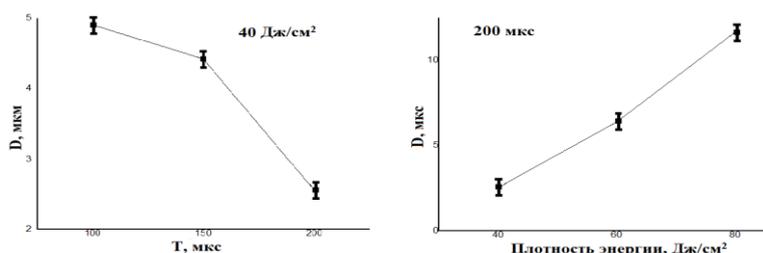


Рисунок 3 – Зависимость толщины модифицированного слоя от режимов облучения

В результате исследований, приведенных в настоящей работе, было установлено, что облучение твердосплавных пластин T15K6 с титановым покрытием сильноточными электронными пучками формирует модифицированную область, глубина которой растет с 2 до 12 мкм по мере увеличения плотности поглощенной энергии, при постоянной длительности импульса 200 мкс. Глубина модифицированного слоя уменьшается с ростом длительности импульса при всех значениях плотности поглощенной энергии. Фазовый состав модифицированного слоя представляет собой твердые растворы (Ti,W), (Ti,W)C, имеющие мелкодисперсную структуру.

Список литературы

- Петрушин, С. И. Оптимизация свойств материала в композиционной режущей части лезвийных инструментов : учеб. пособие / С. Н. Петрушин, Б. Д. Даниленко, О. Ю. Ретюнский. – Томск : изд-во ТПУ, 1999. – 99 с.
- Ярьско, С. М. Физические и технологические основы упрочнения твердых сплавов / С. М. Ярьско. – Самара : Изд-во Самарского научного центра РАН, 2006. – 244 с.

The pulse low energy high current electron beam action on the structure and phase of surface layers of the T15K6 hard alloy is investigated. It is found that the formation of supersaturated on tungsten solid solution (Ti, W)C occurred as a result of carbide melting with the increase of the electron beam energy density.

Малашевич Александр Анатольевич, студент 6 курса физического факультета БГУ, Минск, Беларусь, malalilya@mail.ru.

Научный руководитель – *Кулешов Андрей Константинович*, кандидат физико-математических наук, заведующий лабораторией ионно-плазменной модификации твердых тел физического факультета БГУ, Минск, Беларусь, kuleshak@bsu.by.

УДК 544.183

Д. Н. МЕНЯЙЛОВА

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЁТ НИЖНИХ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ И МОДЕЛИРОВАНИЕ РОВИБРОННОГО СПЕКТРА МОЛЕКУЛЫ YbCs

В рамках приближения CASSCF(3,12)/XMCQDPT2 с учетом спин-орбитального взаимодействия рассчитаны функции потенциальной энергии для нижних электронных состояний молекулы YbCs. Получено распределение факторов Франка-Кондона для вибранных переходов между соответствующими рассчитанными состояниями.

В настоящее время полярные двухатомные молекулы, содержащие атомы различных щелочных металлов, открывают перспективы для реализации новых форм квантовой материи и использования при разработке квантовых компьютеров [1]. Молекула YbCs – это гетероядерный полярный двухатомный димер, который имеет неспаренный электрон. Это придает молекуле парамагнитные свойства и возможность манипулирования магнитными полями. Последние достижения в физике ультрахолодных молекулярных газов позволяют установить связь между конденсированным состоянием и вырожденным молекулярным газом. Более того, экспериментально получен конденсат Бозе-Эйнштейна на основе фермионных атомных пар и делокализованного спаривания фермионов (модель Бардина-Купера-Шриффера). Среди других возможных применений такой молекулы рассматривают экспериментальное исследование постоянного электрического дипольного момента электрона и построение моделей решеток спинов для квантовых вычислений. В таких случаях необходимо знать точные формы функций потенциальной энергии (ФПЭ) электронных состояний, а также спектральные, энергетические и динамические характеристики их ровибронных состояний. *Ab initio* расчеты электронных термов позволяют рассчитать все необходимые характеристики ровибронных состояний. Чтобы предсказать наиболее вероятные вибронные переходы необходимо знать их интенсивность. Интенсивность таких переходов пропорциональна произведению факторов Франка-Кондона (ФФК) и четвертой степени частоты переходов. Таким образом, ФФК имеют решающее значение для моделирования спектра. Система электронных состояний молекулы YbCs не исследована экспериментально и поэтому *ab initio* расчеты и моделирование спектра являются актуальной задачей.

В данной работе представлены термы, соответствующие двум асимптотическим пределам: Yb($6s^2$) + Cs($6s$), который включает в себя основное состояние $X^2\Sigma^+$, и Yb($6s^2$) + Cs($6p$), включающий $2^2\Sigma^+$ и $1^2\Pi$ состояния. При учете спин-орбитального взаимодействия (COB) $2^2\Sigma^+$ состояния не расщепляются, а $1^2\Pi$ состояние расщепляется на $1^2\Pi_{1/2}$ и $1^2\Pi_{3/2}$ (рисунок 1). Термы молекулы получены на SA-CASSCF(3,12)/XMCQDPT2 уровне теории, COB рассчитано с помощью одноэлектронного оператора Паули-Брейта. Такие расчеты были проведены в работах [3-4] для молекул KRb и YbRb и показали хорошее согласие с экспериментальными данными. Поэтому для молекулы YbCs также можно ожидать согласия с асимптотическим поведением. В расчетах используются Stuttgart RSC ECP. В диссоциационном пределе энергии нижних возбужденных состояний по отношению к основному состоянию составляют 11178.3 и 11732.3 cm^{-1} с COB, равным 554.0 cm^{-1} . Соответствующие рассчитанные энергии нижних термов относительно основного состояния на расстоянии 17 Å: 11177.8 ($\Omega = 1/2$) и 11732.3 cm^{-1} ($\Omega = 3/2$) с COB, равным 554.5 cm^{-1} . Эти результаты показывают, что расчеты отлично согласуются с экспериментальными энергиями. Глубина потенциальной ямы основного состояния 158.7 cm^{-1} , равновесное межъядерное расстояние составляет 5.775 Å.

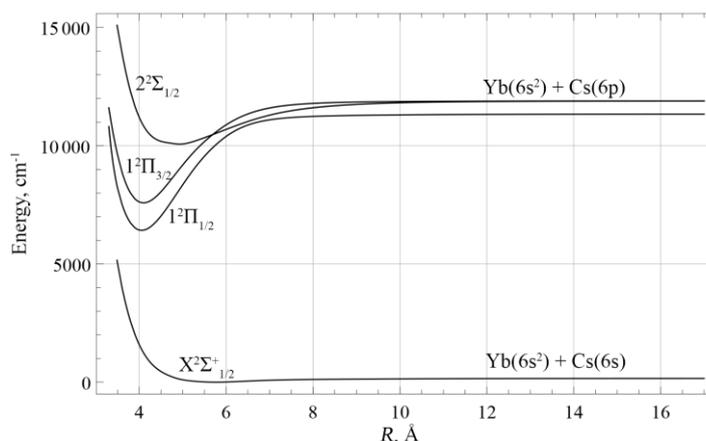


Рисунок 1 – Рассчитанные в CASSCF(3,12)/XMCQDPT2 приближении с учетом COB нижние термы молекулы YbCs

ФФК были рассчитаны для вибронных переходов между соответствующими *ab initio* состояниями. Эти расчеты выполнены между фиксированным вибронным уровнем v' верхнего возбужденного электронного состояния и вибронным уровнем v'' основного состояния (с применением правил отбора $\Delta\Omega = 0, \pm 1$). ФФК для $2^2\Sigma^+_{1/2} \rightarrow X^2\Sigma^+_{1/2}$, $1^2\Pi_{1/2} \rightarrow X^2\Sigma^+_{1/2}$ и $1^2\Pi_{3/2} \rightarrow X^2\Sigma^+_{1/2}$ переходов показаны на рисунке 2.

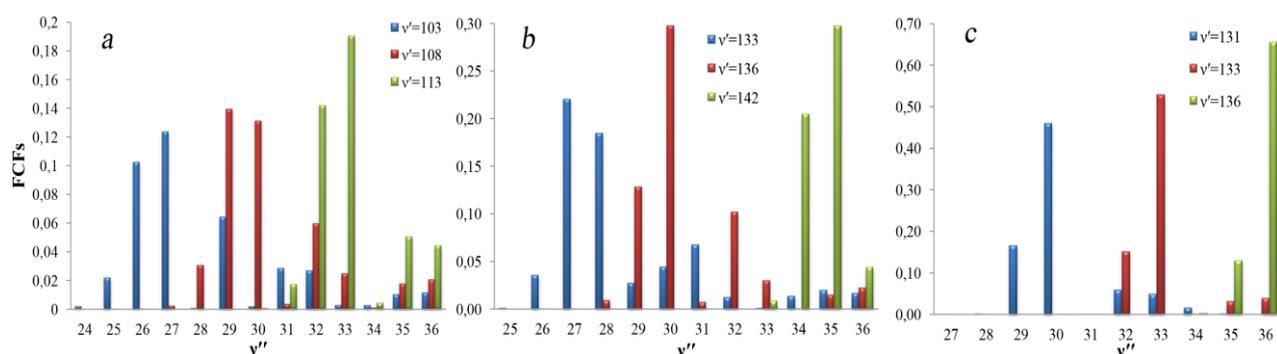


Рисунок 2 – ФФК для $2^2\Sigma^+_{1/2} \rightarrow X^2\Sigma^+_{1/2}$ перехода (a): $v' = 103, 108, 113 \rightarrow v'' = 24 \dots 36$; $1^2\Pi_{1/2} \rightarrow X^2\Sigma^+_{1/2}$ перехода (b): $v' = 133, 136, 142 \rightarrow v'' = 25 \dots 36$; $1^2\Pi_{3/2} \rightarrow X^2\Sigma^+_{1/2}$ перехода (c): $v' = 131, 133, 136 \rightarrow v'' = 27 \dots 36$

Равновесные межъядерные расстояния для $X^2\Sigma^+_{1/2}$, $2^2\Sigma^+_{1/2}$, $1^2\Pi_{1/2}$, $1^2\Pi_{3/2}$ составляют 5.775 Å, 4.950 Å, 4.025 Å и 4.100 Å соответственно. Из распределения ФФК (рисунок 2) видно, что наиболее вероятные вибронные переходы наблюдаются для состояний вблизи диссоциационных пределов. Для $1^2\Pi_{3/2} \rightarrow X^2\Sigma^+_{1/2}$ переходов ненулевые ФФК имеют распределение с большими значениями, чем для других рассматриваемых переходов.

Список литературы

1. Dulieu, O. The formation and interactions of cold and ultracold molecules: new challenges for interdisciplinary physics / O. Dulieu, C. Gabbanini // Rep. Prog. Phys. – 2012. – № 72, P. 086401–1–086401–10.
2. Granovsky, A. A. Extended multi-configuration quasi-degenerate perturbation theory: The new approach to multi-state multi-reference perturbation theory / A. A. Granovsky // J. Chem. Phys. – 2011. – № 134, P. 214113–1–214113–14.
3. Ab initio multi-reference perturbation theory calculations of the low-lying singlet and triplet states of the KRb molecule: Abstracts of 2nd School-Conference on Atomistic Simulation of Functional Materials (ASFM 2015 Summer), Moscow, 23–24 June / Photochemistry Centre RAS; Bagaturyants [and others]. – PCRAS, 2015. – P. 11.
4. Ab initio multi-reference perturbation theory calculations of the ground and some excited states of the YbRb molecule: Abstracts of 3rd School-Conference on Atomistic Simulation of Functional Materials (ASFM 2015 Fall), Moscow, 6–7 October / Photochemistry Centre RAS ; Bagaturyants [and others]. – PCRAS, 2015. – P. 34.

The potential energy curves were calculated at the CASSCF (3, 12) / XMCQDPT2 level of theory taking into account the spin-orbit splitting for the low-lying electronic states of YbCs molecule. The distribution of the Franck-Condon factors for vibronic transitions between the relevant states calculated was performed.

Меняйлова Дарья Николаевна, магистрант физического факультета БГУ, Минск, Беларусь, darhon.yo@gmail.com.

Научный руководитель – Шундалов Максим Борисович, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физической оптики физического факультета БГУ, Минск, Беларусь, shundalov@bsu.by.

УДК 537.226(078.8)

А. А. МУЛЯРЧИК

МОДИФИЦИРУЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ НАПОЛНИТЕЛЕЙ С РАЗЛИЧНОЙ НАНОРАЗМЕРНОСТЬЮ ИХ ЧАСТИЦ

Анализируются модифицирующие свойства наноразмерных частиц с различной формой: наносферы, наностержни и нанопластинки. Эти частицы описываются различным числом наноразмерных параметров. Для трех наноразмерных частиц – это радиус сферы, у двух наноразмерных наностержней – радиус поперечного сечения, у нанопластин – их толщина. Целью исследований являлся анализ модифицирующих свойств наночастиц с различной формой в зависимости от их геометрических параметров и толщины модифицированного слоя.

Композиционные материалы различного назначения представляют собой сочетание двух фаз: непрерывного вещества основы (матрицы) и дисперсного распределения частиц наполнителей различного назначения (рисунок 1) [1].

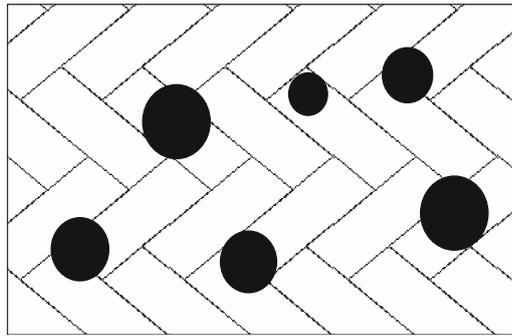


Рисунок 1 – Структура композиционного материала: - - вещество основы, • – частица модификатора

Изменение параметров наноразмерных материалов по сравнению с аналогичными значениями для вещества основы обусловлено тем, что в приповерхностном слое частиц наполнителя происходит возникновение межмолекулярного взаимодействия между наполнителем и матрицей. Это приводит к появлению приповерхностного модифицированного слоя. В композите существует три типа структурно-химических областей: модификатора, частиц вещества основы и модифицированный приповерхностный слой вещества основы. Граница между модифицированным слоем и частицей определяется ее поверхностью. Между модифицированным слоем и веществом основы резкой границы нет. С некоторыми допущениями можно ввести понятие приповерхностного модифицированного слоя.

Для анализа влияния формы наночастиц на коэффициент модифицирования величину рассмотрим три простых случая: наночастицы имеют форму сферы, наностержня с круговым сечением и нанопластинок. Эти частицы являются трех, двух и одномерным нанобъектом соответственно, то есть для сферы $|r| < L_0$, для наностержня радиус сечения $r' < L_0$, для чешуйки $h < L_0$, где L_0 -размерная граница между нано- и макросостоянием равная $L_0 = 230 \Theta_D^{-1/2}$ [нм], где Θ_D -дебаевская температура, коэффициент $230 = \sqrt{1,5 h / \sqrt{km}}$,

имеет размерность [нм K^{1/2}], h,k,m-постоянные Больцмана, Планка и масса электрона соответственно [2]. Рассмотрим модифицирующую активность наночастиц с формами наносфер, наностержней и нанопластинок. Пусть частицы соответствующих форм имеют определенные размеры с одинаковыми для каждого типа наночастиц значениями. Эти геометрические параметры можно рассмотреть как усредненные значения. Геометрические параметры наночастиц их модифицирующей основы приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Модифицирующие характеристики сферических, вискерных (наностержней), чешуйчатых частиц наполнителей-модификаторов

I		II			III	IV	параметры модификации	
		Геометр.пар.					$n_i = \frac{C_i}{V_i}$	h_i
частица		НП	ДП	V_i	C_i			
1	Сф	r_1	-	$4/3\pi r_1^3$	C_1	h_c	h_1	$\mu_1^{(1)} = \frac{4}{3}\pi[(r_1 + h_1)^3 - r_1^3]$
2	Ст	r_2	l	$\pi r_2^2 l$	C_2	h_b	h_2	$\mu_2^{(2)} = \pi l[(r_2 + h_2)^2 - r_2^2]$
3	Пл	t	S	t S	C_3	h_n	h_3	$\mu_3^{(3)} = 2h_3 S$

		параметры модификации		
		$v_i = \mu_i + v$	M_i	N_i
1		$v_1^{(1)} = \frac{4}{3}\pi(r_1 + h_1)^3$	$M_1 = [(\frac{h_1}{r_1})^3 - 1]C_1$	$N_1 = (\frac{h_1}{r_1} + 1)^3 C_1$
2		$v_2^{(1)} = \pi l(r + h)^2$	$M_2 = [(1 + \frac{h_2}{r_2})^2 - 1]C_2$	$N_2 = (\frac{h_2}{r_2} + 1)^2 C_2$
3		$v_3^{(1)} = (2h + t) S$	$M_3 = 2hC_3/t$	$N_3 = C_3(1 + 2\frac{h}{t})$

В этой таблице, в соответствии с ее столбцами и строчками приведены следующие величины. I-частица: 1-Сф (наносфера), 2-Ст (наностержень), 3-Пл (наночастица). II Геометрические параметры наночастиц: НП-нанопараметры, r_1 -радиус сферы, r_2 -радиус поперечного сечения наностержня, t -толщина нанопластины. ДП-другие параметры, l -длина наностержня, S -площадь наночастицы, V -объем наночастицы. III-объемная концентрация: C_1, C_2, C_3 -сферических частиц, наностержней, нанопластин соответственно. IV-число частиц наполнителя в единице объема: n_1, n_2, n_3 -сфер, наностержней и нанопластинок соответственно. V-параметры модификации. $h=h_i$ ($i=1,2,3$)-толщина модифицируемого слоя на поверхности частицы. μ_i -объем основы (матрицы), модифицируемой одной частицей, $v_i^{(1)} = (\mu_i^{(1)} + v_i)$ - объем модифицирующего кластера с учетом объема расположенной в нем частицы.

Частицы наномодификаторов композитов могут иметь различную форму в зависимости от структуры их объемного аналога и метода их получения. Точечная группа симметрии кристалла является подгруппой точечной группы формы частиц. Следовательно, в зависимости от сингонии макрокристалла его нанокристаллы могут иметь форму сфер, эллипсоидов, стержней и пластинок. Последние две являются частными случаями эллипсоидов в зависимости от соотношения их осей: у стержня $c \gg a, b$, у пластинок $c \ll a, b$. Нанопластины, наностержни и наносферы являются соответственно одномерными, двумерными и трехмерными наноразмерными частицами. Параметр наноразмерности указывается числом наноразмерных величин форм вдоль трех координатных осей. При внесении частицы модификатора в вещество (матрицу) основы на поверхности частицы образуется модифицированный слой, то есть возникают модифицирующий кластер, внутри которого находится частица наномодификатора. На основе геометрических параметров наночастиц и толщины модифицированного слоя рассмотрен метод определения коэффициента модификации для малых объемных концентраций модификатора. Если функциональные свойства улучшаются при увеличении концентрации наполнителя, то это наблюдается до определенного значения этой концентрации. Дальнейшее увеличение этого параметра может резко ухудшить свойства композита. Это будет наблюдаться в случае когда модифицированные объемы начнут соприкасаться друг с другом. При несферических формах частиц нанонаполнителей эти частицы могут формировать структуры по типу жидких кристаллов. Если распределение наностержней или нанопластинок соответствует смектическим или холестерическим аналогам, то свойства таких кристаллов будут анизотропными. Например, для тензоров второго ранга эти коэффициенты взаимосвязаны: $t_{11} = t_{22}, t_{12} = -t_{21}, t_{33} \neq 0, t_{13} = t_{23} = t_{31} = t_{32} = 0$. Если несферические частицы различаются по типу нематического жидкого кристалла, а также при статистическом распределении сферических частиц, то композит является изотропным веществом. Следовательно, тензоры второго ранга имеют значения $t_{11}=t_{22}=t_{33}$, а остальные равны нулю. Но и для этих случаев можно создать анизотропные композиты, если они имеют сэндвичевую структуру, в которой чередуются слои с большой и меньшей концентрацией частиц наполнителя.

Список литературы

1. Авдейчик, С. В. Введение в физику наноконпозиционных машиностроительных материалов / С. В. Авдейчик, В. А. Лиопо, А. А. Рыскулов, В. А. Струк ; под науч. ред. В. А. Лиопо, В. А. Струка. – Гродно : ГГАУ, 2009. – 43 с.
2. Полимер-силикатные машиностроительные материалы, физико-химия, технология, применение / С. В. Авдейчик [и др.] ; под ред. В. А. Струка, В. Я. Щербы. – Минск : Тэхналогія, 2007. – 431 с.

Analyzed modifying the properties of nano-sized particles of different shapes: nanospheres, nanorods and nanoplatelets and these particles are described by different numbers of nanoscale parameters.

Мулярчик Андрей Анатольевич, магистрант физико-технического факультета ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь, life1993.93@mail.ru.

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

УДК 621.793.2:539.234

НГУЕН НГОК ТУ

РЕАКТИВНЫЙ ИОННО-ЛУЧЕВОЙ СИНТЕЗ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ TiBN

Исследованы процессы формирования тонкопленочных покрытий из TiBN реактивным ионно-лучевым распылением мишени из диборида титана. Установлены зависимости скорости нанесения, удельного объемного сопротивления и температурного коэффициента сопротивления от парциального давления азота в рабочем газе и температуры подложки.

Для получения пленочных структур с различными свойствами и для различных целей используется большое многообразие материалов. Покрытия из TiBN и TiBC обладают уникальным сочетанием экстремальных термомеханических свойств, радиационной стойкости, электрофизических параметров в

сочетании с высокой твёрдостью и прочностью, технологической и коммерческой значимостью [1]. Широко известны примеры эффективного использования TiBN и TiBC в качестве материалов атомной, химической индустрии, для получения конструкционной керамики, при производстве абразивов, защитных покрытий, износостойких материалов. Эти соединения также примечательны тем, что обладают целым набором свойств, которые необходимы при получении плёночных структур: тугоплавкость, химическая инертность и стойкость, высокие электро- и теплопроводность, износостойкость, пластичность [2].

Формирование покрытий из TiBN осуществляли на модернизированной установке вакуумного напыления УРМ 3.279.017. В качестве ионного источника использовался двухлучевой плазменный ускоритель с анодным слоем. Он позволяет формировать два независимых пучка ионов: из верхней ступени в виде полого цилиндра и конусообразный из нижней ступени. Первый пучок предназначен для ионной очистки, второй – для распыления мишени. Вакуумный объём откачивался диффузионным насосом, что обеспечило получение остаточного вакуума $(2-3) \cdot 10^{-3}$ Па. Покрытия из TiBN наносились на подложки из стекла, окисленного кремния, кремния использованием метода реактивного ионно-лучевого распыления мишени из TiB₂ в среде аргона и азота. В качестве рабочих газов использовались аргон газообразный, чистый марки «А», ГОСТ 10157-73 и азот ГОСТ 9293-74.

Скорость нанесения тонкоплёночных покрытий V_n является важным параметром, характеризующим как сам метод нанесения, так и наносимый материал. На скорость нанесения при ионно-лучевом методе оказывают параметры ионного пучка, а именно, энергия ионов и величина ионного тока, а также род рабочего газа.

Таблица 1 – Результаты исследования влияния парциального давления азота на процесс нанесения покрытий из TiBN

№ образца	$\rho_v, \times 10^2$ мкОм.см	α, K^{-1}	$P_{N_2}, \times 10^{-3}$ Па	d, нм	t_n, c	$V_n, nm \cdot c^{-1}$
1	12,7	-3,8	5,3	0,08	360	2,2
2	24,9	-6,5	8	0,08	360	2,8
3	54,6	-7,3	10,6	0,1	360	3,3
4	198	-10,9	13,3	0,1	360	3,3
5	1120	-16,5	14,7	0,1	360	3,3
6	1590	-18,1	18,7	0,08	360	2,2

Исходя из данных, приведенных в таблице, скорость нанесения плёнок сложным образом зависит от давления азота. Рост скорости нанесения объясняется формированием нитрида бора BN, который имеет низкую плотность ($2,18 \text{ г/см}^3$). Дальнейшее увеличение парциального давления азота приводит к снижению V_n из-за меньшей массы ионов азота, по сравнению с ионами аргона.

При увеличении давления азота удельное объемное сопротивление пленки TiBN сильно растет (рисунок 1 а). Это можно объяснить ростом фазы BN, что приводит к повышению удельного сопротивления. На рисунке 1 б представлена зависимость удельного объемного сопротивления плёнок TiBN от температуры подложки T_n . Парциальное давление азота составляло $1,1 \cdot 10^{-2}$ Па. Установлено, что ρ_v монотонно снижается при повышении T_n . Это можно объяснить некоторым ростом размеров зерна, уплотнением структуры покрытия, десорбцией аргона и активных газов из пленки.

Температурный коэффициент сопротивления (ТКС) характеризует зависимость электрического сопротивления от температуры и рассчитывался по формуле

$$TKC = \frac{\rho_2 - \rho_1}{\rho_1 \cdot (T_2 - T_1)}, \quad (1)$$

где ρ_1, ρ_2 – начальное и конечное значение удельного поверхностного сопротивления, T_1, T_2 – начальная и конечная температура измерения.

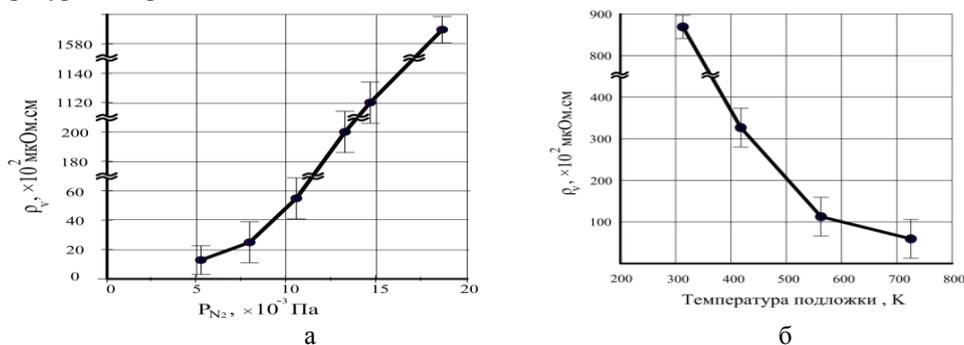


Рисунок 1 – Зависимость удельного объемного сопротивления плёнок TiBN от парциального давления азота (а) и температуры подложки (б)

При увеличении давления азота абсолютное значение ТКС пленок TiBN увеличивается. Этот результат, а также отрицательный знак ТКС можно объяснить ростом диэлектрической фазы (BN). При увеличении температур подложки ТКС пленок уменьшается. Это можно связать с упорядочением структуры покрытия, отжигом дефектов, ростом размеров зерна и как, следствие, уменьшением площади межзеренных границ.

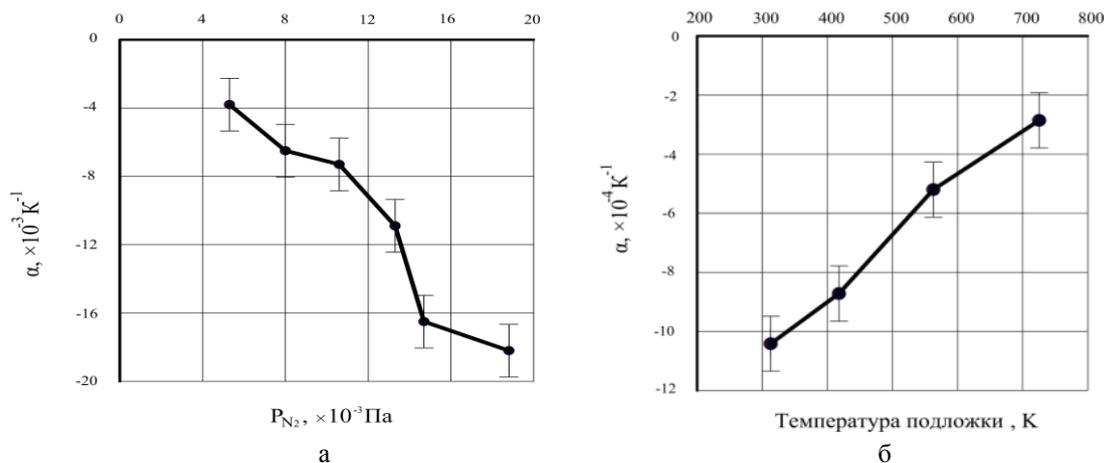


Рисунок 2 – Зависимость ТКС пленок TiBN от парциального давления азота (а) и температуры подложки (б)

Следует отметить, что ТКС у TiBN имеет отрицательный знак и относительно небольшую величину, что делает эти материалы весьма перспективными для производства высокостабильных тонкопленочных резисторов.

Список литературы

1. Garcia-Gonzalez, L. Structure and mechanical properties of TiBN coatings fabricated by dc reactive sputtering technique / L. Garcia-Gonzalez, J. Hernandez-Torres, P. J. Garcia-Ramirez, J. Martinez-Castillo, A. Saucedo, A. L. Herrera-May, F. J. Espinoza-Beltran // Journal of Materials Processing Technology. – 2007. – V. 186. – P. 362–366.
2. Mollart, T. P. Nanostructured titaniumboronnitride coatings of very high hardness / T. P. Mollart, M. Baker, J. Haupt, A. Steiner, P. Hammer, W. Gissler. // Surface and coatings technology. – 1995. – V. 74–75. – P. 491–496.

Processes of formation of thin-film coatings from TiBN by a reactive ion-beam sputtering of titanium diboride target are explored. Dependences of deposition rate, specific volume resistance and a temperature coefficient of resistance on partial pressure of nitrogen in working gas and substrate temperatures are established.

Нгуен Нгок Ту, студент БГУИР, Минск, Беларусь, ngngt@gmail.ru.

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

УДК 538.955

НГУЕН ТХИ ТХАНЬ БИНЬ

ОСОБЕННОСТИ ПАРАМАГНИТИЗМА ДЕТОНАЦИОННОГО НАНОАЛМАЗА И ОБЛУЧЁННОГО НЕЙТРОНАМИ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО АЛМАЗА

Методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) измерялась дисперсия магнитной восприимчивости порошка детонационного наноалмаза (ДНА). Результаты позволяют предположить сходство структурного состава образцов ДНА и CVD-алмаза, облученного нейтронами флюенсом $5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2}$.

Известно, что дисперсия X_1 магнитной восприимчивости $X = X_1 - iX_2$ образца проявляется в изменении частоты резонатора, а поглощение СВЧ-излучения X_2 – в изменении его добротности [1]. Обычно при измерении ЭПР в исследуемых объектах записывается первая производная линии резонансного поглощения СВЧ-излучения по внешнему магнитному полю. Однако, если в этом процессе записи наблюдается немонотонное изменение частоты резонатора, то это обстоятельство позволяет измерять дисперсию одновременно с записью сигнала поглощения [2]. Цель работы – установить аналогии в парамагнетизме двух алмазных систем – нанокристаллических зерен алмаза, полученных в процессе ударно-волнового синтеза и CVD алмаза, облученного высокоэнергетическими нейтронами флюенсом $5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2}$. *Методика эксперимента.*

Исследованы образцы порошков ДНА, синтезированные по методу, описанному в работе [3]. Регистрация ЭПР образцов проводилась на радиоспектрометре RadioPan SE/X-2543 в X-диапазоне. *Результаты и их обсуждение.* В процессе регистрации первой производной линии резонансного поглощения в образцах ДНА наблюдались синфазный сигнал ЭПР и немонотонное изменение при этом частоты резонатора в момент прохождения резонанса. Такое же явление наблюдалось в образцах CVD-алмаза, облученного потоками нейтронов флюенсом $5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2}$, подробно описанное в работе [2]. По аналогии с указанной работой построена кривая дисперсии X_1 магнитной восприимчивости для порошка ДНА (рис.1 а).

На рис. 1б показана кинетика насыщения ЭПР-сигнала образца ДНА при увеличении мощности СВЧ излучения, которая имеет идентичный характер и для нейтронно-облученного CVD-алмаза. Из сопоставления указанных результатов образцов порошков ДНА и CVD-алмаза, облученного нейтронами флюенсом $5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2}$, можно предполагать сходство спиновой структуры и окружения парамагнитных центров в этих образцах, представляющие собой аморфнонанокристаллическую систему с ближним порядком. Именно для этой области можно ожидать появления интересных с научной и практической точки зрения квантово-размерных эффектов.

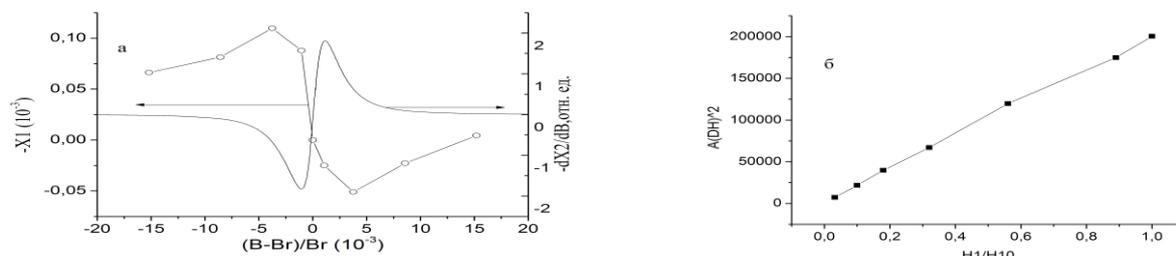


Рисунок 1 – а) изменение дисперсии X_1 и dX_1/dB (первой производной от резонансного поглощения СВЧ-излучения по индукции внешнего постоянного магнитного поля) для ДНА при прохождении резонансного значения $B_r=332,2$ мТл (ширина линии $\Delta B=0,83$ мТл, резонансная частота $f=f_r=9,3092467$ ГГц, $g=2,00236$). б) зависимость амплитуды сигнала ЭПР в порошке наноалмаза от напряженности H_1 магнитной компоненты СВЧ-поля в резонаторе (H_{10} – магнитная компонента СВЧ поля H_1 при ослаблении мощности 0 дБ)

Список литературы

1. Пул, Ч. Техника ЭПР-Спектроскопии. / Ч. Пул. – М., 1970. – Гл. 12.
2. Поклонская, О. Н. Электронный спиновый резонанс облученных нейтронами поликристаллических CVD-алмазов: состояние спинового стекла / О. Н. Поклонская // Вестник БГУ. - 2013. Сер. 1. - № 2. – С. 60-65.
3. Пат. 2109683 РФ, С01В 31/06. Способ выделения синтетических ультрадисперсных алмазов / В. Ю. Долматов, В. Г. Суцев, В. А. Марчуков, Т. М. Губаревич, А. П. Корженевский. - Опубл. 27.04.1998, Бюл. № 12.

Dispersion of magnetic susceptibility of DNA was measured by method of EPR-spectroscopy. It was assumed similarity of the structure composition of DNA samples and diamond irradiated with neutron of fluence $5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-2}$.

Нгуен Тхи Тхань Бинь, аспирант физического факультета БГУ, Минск, Беларусь, thaoanhnguyen125@gmail.com.

Научный руководитель - *Лапчук Наталья Михайловна*, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики полупроводников и наноэлектроники физического факультета БГУ, Lapchukn@gmail.com.

УДК 678.06:621.867

М. С. НИКОЛАЕВ, А. Ю. ВАЛЮК, А. И. ГРИЦКЕВИЧ

ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТЫ С ПОВЫШЕННОЙ СТОЙКОСТЬЮ К ГОРЕНИЮ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ РОЛИКООПОР ЛЕНТОЧНЫХ КОНВЕЙЕРОВ

Разработаны полимерные композиционные материалы с повышенной стойкостью к горению для изготовления роликкоопор ленточных конвейеров с синергическим сочетанием параметров деформационно-прочностных, теплофизических и триботехнических характеристик.

Для изготовления конструктивных элементов ленточных конвейеров - конвейерной ленты и роликкоопор, используемых в шахтном производстве, применяют материалы с повышенной устойчивостью к воздействию повышенных температур и горению. Однако, в ряде случаев использование труднотопящихся полимерных композитов не обеспечивает достижения полноценной альтернативы металлическим материалам, т.к. в условиях эксплуатации шахтных конвейеров важным фактором, определяющим эксплуатационный ресурс, является устойчивость к коррозионно-механическому изнашиванию.

Для разработки композиционных материалов с синергическим сочетанием параметров деформационно-

прочностных, теплофизических и триботехнических характеристик в качестве матрицы использовали термопластичные регенерированные полиолефины (полипропилен ПП, полиэтилен высокого давления ПЭВД и низкого давления ПЭНД), которые промышленно производят на ОАО «Белвкторполимер».

Предварительный анализ совокупности случайных характеристик этих материалов свидетельствует, что они не уступают первичным, при существенно более низкой стоимости. Поэтому эти материалы при целевом модифицировании могут быть полноценной альтернативой металлическим материалам в виде профильного проката, из которых изготавливают роликоопоры ленточных конвейеров.

Для модифицирования термопластичных матриц использовали функциональные компоненты – антипирены (АП), ультрадисперсные частицы политетрафторэтилена (УПТФЭ), и коллоидного графита (КГ) и фосфогипса (ФГ). Модифицирование осуществляли по технологии термомеханического совмещения, используя шнековый смеситель с регулируемой скоростью вращения и температурой.

Оценку параметров деформационно-прочностных и теплофизических характеристик осуществляли на стандартных образцах по общепринятым методикам.

Анализ экспериментальных данных свидетельствует о том, что при введении в состав композитов дисперсных частиц фосфогипса (ФГ) удаётся сохранить параметр стойкости к горению при уменьшении количества дорогостоящего антипирена.

Для одновременного достижения синергического эффекта - сочетания повышенных параметров деформационно-прочностных характеристик, стойкости к абразивному изнашиванию и стойкости к воздействию повышенных температур – целесообразно совместное введение фосфогипса и термоэластопласта (ТЭП) на основе полиолефинов.

Разработанные составы композитов на основе регенерированного ПП обладают необходимыми параметрами реологических характеристик, оцениваемых по значению показателя текучести расплава (ПТР), которые позволяют их перерабатывать как методом экструзии, так и литья под давлением.

Опытные партии композитов позволили изготовить комплектующие элементы металлополимерной опоры ленточного конвейера – обечайку и корпус подшипника – в соответствии с технической документацией ЗАО «Солигорский Институт проблем ресурсосбережения с Опытным производством». Апробацию металлополимерных роликоопор осуществляли на предприятиях ОАО «Беларуськалий» в конструкциях шахтных наземных ленточных конвейеров. Результаты эксплуатации свидетельствуют о том, что металлополимерные роликоопоры не только не уступают металлическим по эксплуатационному ресурсу, а, в ряде случаев, их превосходят благодаря повышенной устойчивости к коррозионно-механическому изнашиванию. Использование для изготовления обечайки и корпуса подшипника трудногорючих полимерных композитов на основе регенерированного полипропилена, позволит применять металлополимерные роликоопоры в технологических операциях добычи минерального сырья при шахтном способе.

Учитывая более высокую технологичность изготовления полимерных элементов роликоопоры и их низкую себестоимость по сравнению с металлическими, целесообразно расширенное их применение на предприятиях горнодобывающей, строительной, нефтехимической и перерабатывающей отраслей промышленности.

Список литературы

1. Приседский, Г. В. Исследование подвесных роликоопор с деталями из полимерных материалов / Г. В. Приседский, В. С. Бондарев, Ф. М. Шоргский // Горнотранспортное оборудование карьеров. – Киев : Техника, 1974. – С. 94-103.
2. Фильченкова А. Ф. Дифференциально-термический анализ и его применение для исследования процесса термического разложения материалов / А. Ф. Фильченкова // Высокотемпературный тепло- и массоперенос. – Минск : ИТМО АН БССР, 1975. - С. 71-92.
3. Охлопкова, А. А. Нанокompозиты на основе политетрафторэтилена, модифицированного бинарным наполнителем / А. А. Охлопкова, Т. С. Стручкова // Поликомтриб-2009 : тез. докл. междунар. науч.-техн. конф. – Гомель, 2009. – С. 171-172.
4. Металлополимерные нанокompозиты (получение, свойства, применение) / В. М. Бузник [и др.]. – Новосибирск : Изд-во СО РАН, 2005. – 260 с.

Developed polymer composite materials with increased resistance to combustion for the production of belt conveyors rolikoopor with a synergistic combination parameters of deformation and strength, thermal and tribological characteristics.

Николаев Максим Сергеевич, магистрант факультета инновационных технологий машиностроения ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь, Nikolaev_MS_15@student.grsu.by.

Валюк Антон Юрьевич, студент 5 курса факультета инновационных технологий машиностроения ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь, Valjk_AJ_11@student.grsu.by.

Грицкевич Артём Иванович, студент 5 курса факультета инновационных технологий машиностроения ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь, Grickevich_AI_11@student.grsu.by.

Научные руководители – *Струк Василий Александрович*, доктор технических наук, профессор ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь, struk@grsu.by.

Сорокин Валерий Геннадьевич, старший преподаватель кафедры МиРТ ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь, sorvg@grsu.by.

УДК 621.7.026.6

ПАЛМЕРА Д. МИГЕЛЬ А., ДИАС Л. РОСЕЛИНА А.

ПОЛУЧЕНИЕ ПЛЁНОК SiO_2 МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОГО ИСПАРЕНИЯ

Оптические пленки SiO_2 были получены методом электронного-лучевого испарения с предварительной ионно-лучевой очисткой. Представлены результаты экспериментальных измерений толщины и скорости роста покрытий в зависимости от скорости испарения и расстояния тигель - подложка.

В настоящее время разработка новых оптических систем требует постоянного повышения характеристик их элементов. Одним из путей улучшения параметров оптических элементов является нанесение на них оптических покрытий различного функционального назначения. Например, для свето- и спектроредления, поляризации и светопоглощения, просветления и отражения, создания полосовых и многозонных фильтров. В основе построения таких покрытий лежат оптические законы преломления и распространения света в средах с различными коэффициентами преломления. Поэтому, как правило, в промышленности для этих целей применяют оксиды и нитриды кремния и различных металлов. Чтобы обеспечить максимальную эффективность таких структур выбирают чередование слоев из двух материалов с заданной прозрачностью, а также с низким и высоким коэффициентами преломления соответственно. В соответствии с функциональным назначением выбирают материалы и рассчитывают толщины и количество чередующихся слоев.

Актуальным направлением развития техники на сегодня является альтернативная энергетика, особенно солнечные электростанции. Однако проблема повышения эффективности преобразования солнечной энергии решается не только повышением эффективности самих преобразующих элементов, но и совершенствованием оптических структур на защитном стеклянном экране. Наиболее простым и действенным решением для улучшения оптических характеристик таких защитных экранов кремниевых солнечных элементов является создание на них просветляющих (антиотражающих) покрытий.

Поэтому в данной работе мы исследуем характеристики получаемых пленок диоксида кремния для создания на их основе просветляющего покрытия для солнечных батарей.

При проектировании функциональных оптических структур необходимо учитывать также физико-механические параметры и экологические требования. Так в видимой области спектра, пара материалов MgF_2 и TiO_2 может предложить наибольшую разницу в коэффициентах преломления (1.38 и 2.4 соответственно) и спектральный диапазон. Тем не менее, из-за ряда ограничений и недостатков фторида магния, как правило, в качестве материала с низким коэффициентом преломления применяют диоксид кремния (SiO_2). Этот материал пригоден для создания оптических покрытий, работающих в диапазоне от ультрафиолетовой (УФ) до ближней инфракрасной области (БИК). Диоксид кремния относится к материалам с низким коэффициентом преломления ~1,46 в видимой области спектра. Высококачественное покрытие из этого материала может быть получено такими методами как: электронно-лучевого испарения; реактивное магнетронное распыление (ВЧ разряд); химическое осаждение из паро-газовой фазы в плазме высокой плотности.

Исследования проводились на установке «Ортус» производства ООО «Изовак» оснащенной электронно-лучевым испарителем фирмы «FerroTec» EMC-10. Высоковакуумная откачка осуществлялась спиральным насосом «Sumitomo» Marathon CP-8, совместно с форвакуумным насосом «Edwards» XSD 46. Остаточное давление в камере не хуже $4 \cdot 10^{-4}$ Па. Рабочее давление при включении ионного источника находилось в диапазоне от 0,03 до 0,05 Па. Газ подавался при помощи регуляторов расхода газа с максимальным расходом 20 см³. Для получения слоёв диоксид кремния использовался метод электронно-лучевого испарения с предварительной ионно-лучевой очисткой. Исходный SiO_2 имел чистоту 99,99 %. На рисунке 1. представлены фотографии пленок SiO_2 осажденных на подложку из стекла К8 с очисткой этиловым спиртом (а) и с дополнительной ионно-лучевой очисткой (б) при ионном токе 30 мА и энергии ионов 2,5 кэВ.



(а)



(б)

Рисунок 1 – Изображение поверхности покрытия SiO_2 без ионно-лучевой очистки (а) и с ней (б)

Видно, что в первом случае пленка имеет низкую адгезию и отслоилась, в то время как во втором случае пленка лежит без повреждений, что показывает высокую эффективность предложенной методики.

Затем, мы исследовали зависимость изменения толщины пленки и скорости ее нанесения при изменении тока эмиссии катода электронно-лучевого испарителя. Время процесса составляло 5 минут при ускоряющем напряжении 6 кВ, расстоянии тигель-подложка 180 мм, ток эмиссии изменяют от 40 до 120 мА. Толщина образцов были измерены с помощью микроинтерферометра МИИ-4 и определяется по формуле $h = \Delta x * \lambda / 2x$; где λ – длина волны используемого света (в этом случае 5400 Å); Δx – смещение ахроматической полосы на ступеньке; x – расстояние между полосами. Как видно из рисунка 2 при токе эмиссии более 70 мА

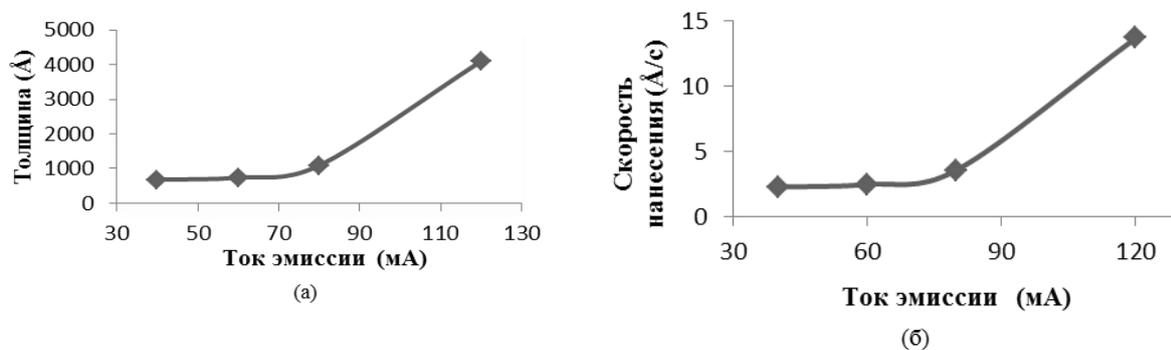


Рисунок 2 – Зависимость толщины пленки (а) и скорости осаждения (б) от тока эмиссии катода

наблюдается существенный рост толщины пленки, что является следствием увеличения скорости испарения. Также представляет интерес изменения толщины пленки и скорости ее роста в зависимости от расстояния тигель-подложка. Время процесса составляло 10 минут при ускоряющем напряжении 6 кВ, ток эмиссии катода - 100 мА, расстояние тигель-подложка изменяли от 150 до 250 мм.

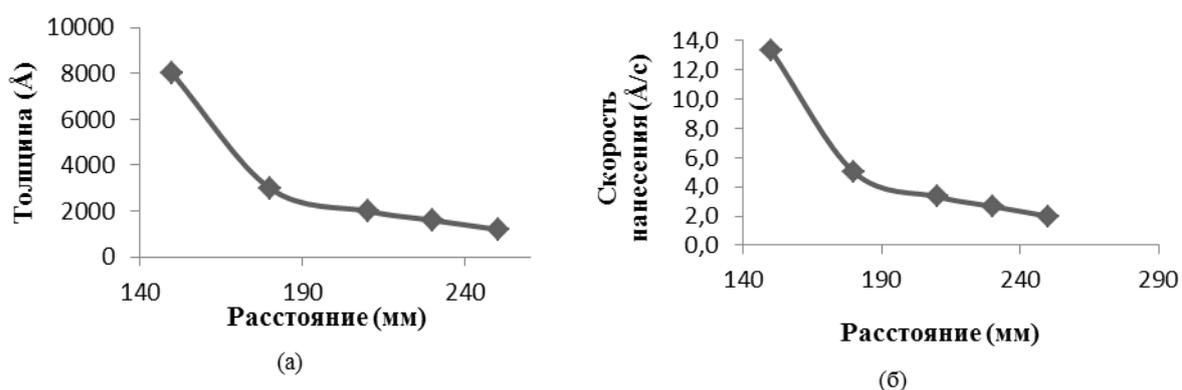


Рисунок 3 – Зависимость толщины пленки (а) и скорости осаждения (б) от расстояния тигель-подложка

Из графиков на рисунке 3 видно, что толщина образцов уменьшается с увеличением расстояния от тигля до подложки. В соответствии с изменением величины толщины покрытия пленки SiO₂ изменяется от 1000 до 8000 Å. Исходя из результатов проведенных экспериментальных исследований, можно задавать режимы осаждения слоев диоксида кремния при формировании многослойных просветляющих покрытий солнечных элементов.

Список литературы

1. Ronald R. Willey Getting Better SiO₂ and HfO₂ Results, www.willeyoptical.com.
2. Alvisi M, De Nuncio G, Di Giulio M, Ferrara MC, Perrone MR, Protopapa L, Vasanelli L (1999) Deposition of SiO₂ films with high laser damage thresholds by ion-assisted electron-beam evaporation. Appl. Opt. 38: 1237–1243.

Optical SiO₂ films were prepared by electron-beam evaporation with ion-beam cleaning. The results of experimental measurements of thickness and coating growth rates depending on the rate of evaporation and the crucible-substrate distance.

Палмера Давила Мигель Анхель, БГУИР, Минск, Мерида, Венесуэла, bfcmikerp@gmail.com.

Диас Лусена Роселина А., БГУИР, Минск, Мерида, Венесуэла, Diazr89@gmail.com.

Научный руководитель – Котов Дмитрий Анатольевич, кандидат технических наук, доцент кафедры микро- и нанoeлектроник БГУИР, Минск, Беларусь, kotov@bsuir.by.

Д. С. ПАНАСИК

ОПТИМИЗАЦИЯ АДСОРБЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ФИЛЬТРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ ОЧИСТКИ ВОЗДУХА

Проведены сравнительные исследования исходных образцов фильтровальной бумаги, которая используется в производстве, и образцов, подвергнутых лазерному воздействию. При подборе режимов облучения образцов можно улучшить служебные характеристики исходных материалов, используемых в производстве фильтрующих элементов. Исследования показали увеличение поверхностной энергии фильтровальной бумаги после облучения ЛИ, что приводит к активизации поверхностного слоя и улучшению адсорбционных характеристик.

По статистике, обычный двигатель автомобиля за 10 километров пути потребляет около 15 кубических метров воздуха. Как известно, на наших дорогах в воздухе содержится множество примесей различных веществ, пыли, тяжелых металлов и прочего. Если бы не было воздушного фильтра, то всего лишь за какие-то 10 000 километров во внутреннюю часть автомобиля могло бы попасть порядка килограмма пыли и мелких частиц различных веществ. Тем самым двигатель попросту бы засорился и перестал работать [1].

На сегодняшний день самой распространенной системой фильтрации воздуха для автомобильного двигателя стали сменные сухие воздушные фильтры. Они имеют множество достоинств, среди которых главными являются долгий срок эксплуатации и хорошее качество фильтрации.

Для всех воздушных фильтров основу составляет фильтрующий элемент, который выполняет главную задачу по очистке воздуха для двигателя. Основная задача воздушных фильтров – улавливание твердых частиц (минеральной пыли, сажи, органических остатков, взвешенных в воздухе, поступающем в двигатель). Благодаря применению качественных фильтрующих материалов воздушные фильтрующие элементы могут обеспечивать эффективность очистки до 99,8 % для частиц размером в несколько микрон. Для обеспечения такой высокой эффективности фильтрации, фильтрующие элементы должны характеризоваться низким сопротивлением потока воздуха, стойкостью к ударным нагрузкам и вибрации, а так же высокой поглотительной способностью, т.е. хорошими адсорбционными характеристиками [2].

Объектом исследования взята фильтровальная бумага двух марок – А-111 и А-151 промышленного изготовления, произведенная на Украине. Эту бумагу используют на унитарном предприятии «Фильтр» ОО «БелТИЗ» для изготовления фильтрующих элементов воздушных фильтров.

Для модифицирования образцов фильтровальной бумаги использовали лазерную установку «Квант-15», генерирующую лазерное излучение с длиной волны $\lambda_0 = 1,06$ мкм и длительностью импульса $2,0 \cdot 10^{-6}$ с. Энергия однократного импульса составляла около 1,5 Дж. Напряжение накопителя 900 В. Пучок расфокусированный диаметром 5 мм. Образцы подвергались пятикратному и десятикратному воздействию.

Оптические исследования проводили на металлографическом комплексе MDS. В обоих случаях для двух марок образцов бумаги наблюдается эффект увеличения блеска после воздействия лазерного излучения. Сама структура бумаги не изменяется, а эффект увеличения блеска на снимках оптического комплекса говорит об изменении энергетического состояния поверхностного слоя фильтровальной бумаги обеих марок, что может положительно повлиять на их адсорбционные свойства и способность более эффективно задерживать инородные частицы, находящиеся в воздухе.

Результаты исследований поверхностной энергии образцов различных марок фильтровальной бумаги методом краевого угла смачивания показывают уменьшение угла смачивания, а это говорит о том, что поверхностная энергия образцов фильтровальной бумаги увеличивается. У марки А-111 это изменение более ярко выражено.

Установлен эффект изменения энергетического состояния поверхностных слоёв фильтровальной бумаги в результате исследований поверхностной энергии образцов методом спектроскопии термостимулированных токов (ТСТ - спектроскопии). Увеличение поверхностной энергии активизирует поверхность, что несомненно приводит к оптимизации адсорбционных характеристик.

Можно констатировать факт, что при подборе режимов облучения образцов, можно улучшать служебные характеристики исходных материалов, используемых в производстве фильтрующих элементов. Исследования показали увеличение поверхностной энергии фильтровальной бумаги после облучения ЛИ, что приводит к активизации поверхностного слоя и улучшению адсорбционных характеристик.

Список литературы

1. Воздушные фильтры / В.С. Чупалов [и др.]. // СПб. : СПбГУТД, 2005. – 167 с.
2. Предназначение воздушного фильтра двигателя [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [Link:http://novosti-n.org/ukraine/read/98721.html](http://novosti-n.org/ukraine/read/98721.html). / – Дата доступа: 26.02.2016.
3. Брандон, Д. Микроструктура материалов. Методы исследования и контроля / Д. Брандон, У. Каплан. – М. : Техносфера, 2004. – 384 с.

Conducted comparative studies of initial samples of filter paper, which is used in the production of, and specimens subjected to laser exposure. In the selection of sample irradiation modes can be improved service characteristics of raw materials used in the production of filter elements. Studies have shown an increase in the surface energy of the filter paper after exposure the laser radiation, which causes the activation of the surface layer and improved adsorption characteristics.

Панасик Дмитрий Сергеевич, студент 5 курса дневной формы обучения кафедры МиРТ факультета инновационных технологий машиностроения ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь, diman01994@list.ru.

Научный руководитель – *Сорокин Валерий Геннадьевич*, старший преподаватель кафедры МиРТ ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь, sorvg@grsu.by.

УДК 543:621.35

Д. А. ПАРАФИНЮК

ИЗУЧЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ КОЭФФИЦИЕНТА ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ ЭЛЕКТРОЛИТОВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ДЛЯ ОСАЖДЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ЦИНКА

Представлены результаты исследования коэффициента поверхностного натяжения электролитов, используемых для электролитического осаждения защитных композиционных покрытий ZnNi/SiO₂, в интервале температур от 20 °С до 50 °С. Обнаружены зависимости коэффициента поверхностного натяжения от температуры и концентрации наночастиц SiO₂ (7–15 нм) в растворе.

Композиционные электролитические покрытия (КЭП) на основе цинка с наночастицами SiO₂ широко используются в промышленности как защитные слои. Однако получение КЭП на основе цинка и металлов семейства железа из электролитов несколько затруднено вследствие образования и адсорбции в процессе электроосаждения на поверхности катода труднорастворимой пленки из продуктов промежуточного восстановления металла, ингибирующей включение частиц второй фазы [1–2]. Поэтому актуальным является исследование влияния внешних факторов на свойства электролитов, в частности, их термической стабильности. Целью данной работы являлось исследование коэффициента поверхностного натяжения электролитов, используемых для электролитического осаждения защитных композиционных покрытий ZnNi/SiO₂. Исследования проводились в интервале температур от 20 °С до 50 °С. В качестве объектов исследования были выбраны сульфатные слабокислые электролиты для осаждения покрытий ZnNi, а также для осаждения композиционных покрытий ZnNi/SiO₂ с концентрацией наночастиц в электролите, равной 0,05 г/дм³, 0,1 г/дм³. Определение коэффициента поверхностного натяжения сводилось к измерению сила отрыва прямоугольной пластинки, толщиной 1мм, от поверхности электролита с помощью торсионных микровесов, точность которых составляла 0,5 мг [3].

Коэффициент поверхностного натяжения рассчитывался по формуле:

$$\sigma_{ZnNi} = \sigma_{H_2O} \frac{F_{ZnNi} - P_{ZnNi}}{F_{H_2O} - P_{H_2O}}, \quad \text{где}$$

σ_{H_2O} – коэффициент поверхностного натяжения воды, равный $72,25 \cdot 10^{-3}$ Н/м,

F_{ZnNi} – сила отрыва пластинки от поверхности электролита,

F_{H_2O} – сила отрыва пластинки от поверхности воды,

P_{ZnNi} – вес пластинки с капелькой электролита,

P_{H_2O} – вес пластинки с капелькой воды.

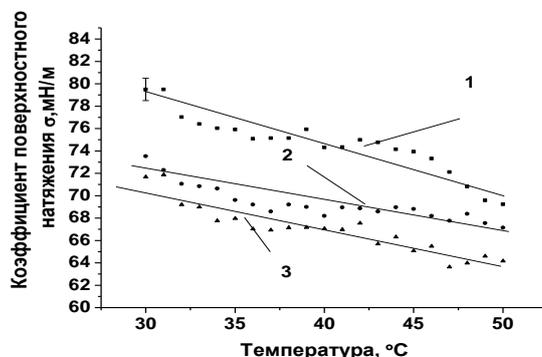
Измерения проводились в термостатируемой кювете. Сила отрыва определялась при измерении температуры раствора на 1 °С.

На рисунке 1 представлены зависимости коэффициента поверхностного натяжения от температуры для трех электролитов: для осаждения покрытий ZnNi, для осаждения КЭП ZnNi/SiO₂ с концентрацией наночастиц в электролите, равной 0,05 г/дм³, для осаждения КЭП ZnNi/SiO₂ с концентрацией наночастиц в электролите, равной 0,1 г/дм³.

Обнаружено, что с увеличением температуры электролита коэффициент поверхностного натяжения уменьшается. Данная закономерность наблюдается как для электролита, используемого для осаждения ZnNi, так и для электролитов с наночастицами SiO₂. Так, в частности величина коэффициента поверхностного натяжения для электролитов, используемых для электроосаждения ZnNi, снижается от 79 до 73 мН/м, а для электролитов с наночастицами SiO₂ от 73 до 69 мН/м и от 72 до 65 мН/м для электролитов с содержанием наночастиц 0,05 г/дм³ и 0,1 г/дм³, соответственно. Уменьшение коэффициента поверхностного натяжения с увеличением температуры электролита связано в первую очередь с уменьшением

интенсивности межмолекулярного взаимодействия с увеличением температуры. Кроме того, согласно [4–5], вдали от критической температуры поверхностное натяжение уменьшается прямо пропорционально росту температуры.

Как показал эксперимент, коэффициент поверхностного натяжения электролитов, для осаждения покрытий ZnNi снижается при добавлении в электролит частиц твердой фазы. Обнаружено, что с увеличением концентрации наночастиц в электролите коэффициент поверхностного натяжения сульфатных электролитов уменьшается.



- 1 – электролит для осаждения ZnNi
 2 – электролит для осаждения ZnNi/SiO₂ с концентрацией наночастиц в растворе 0,05 г/дм³
 3 – электролит для осаждения ZnNi/SiO₂ с концентрацией наночастиц в растворе 0,1% г/дм³

Рисунок 1 – Зависимость коэффициента поверхностного натяжения от температуры для электролитов с различной концентрацией наночастиц в растворах

Таким образом, в результате исследований коэффициента поверхностного натяжения электролитов, используемых для электролитического осаждения защитных ZnNi покрытий, а также композиционных покрытий ZnNi/SiO₂, в интервале температур от 20 °C до 50 °C были обнаружены зависимости коэффициента поверхностного натяжения от температуры и концентрации наночастиц SiO₂ (7–15 нм) в растворе.

Список литературы

1. Гамбург, Ю. Д. Гальванические покрытия. Справочник по применению / Ю. Д. Гамбург. – М. : Техносфера, 2006. – 216 с.
2. Гусев, М. С. Кинетические закономерности электроосаждения сплавов и композиционных электрохимических покрытий на основе цинка, полученных из малоконцентрированных кислых электролитов: автореф. дис. канд. хим. наук: 02.00.05. / М. С. Гусев – Саратов, 2008. – 21 с.
3. Война, В. В. Молекулярная физика : лабораторный практикум : пособие / В. В. Война, Н. Г. Валько. – Гродно : ГрГУ, 2012. – 183с.
4. Матвеев, А. Н. Молекулярная физика ; учеб. пособие для вузов / А. Н. Матвеев. – М. : Высш. шк., 1981. – 400 с.
5. Наркевич, И. И., Физика для вузов. Механика. Молекулярная физика. / И. И. Наркевич, Э. И. Волмянски, С. И. Лобко. – Минск : Выш. шк., 1992. – 450 с.

The results of the study of a surface tension of electrolytes used for the deposition of protective composite ZnNi / SiO₂ coatings at temperature range from 20 °C to 50 °C are presented in the work. It was observed the dependences of the surface tension on a temperature and from the concentration of SiO₂ nanoparticles (7–15 nm) in solution.

Парафинюк Дарья Александровна, студентка 2 курса физико-технического факультета ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь, dasha123parafinuk@mai.ru.

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

УДК 544.032

Е. Ю. ПЕТРУЧЕНЯ

ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ МАГНИТНЫХ СПЛАВОВ CoNiFe, СФОРМИРОВАННЫХ В УСЛОВИЯХ ОБЛУЧЕНИЯ РЕНТГЕНОВСКИМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

В работе представлены результаты исследования коррозионной стойкости методом полярографии магнитных покрытий CoNiFe, осажденных из сульфатных электролитов при различных режимах электролиза, в поле рентгеновского излучения с мощностью экспозиционной дозы 100 кР/ч.

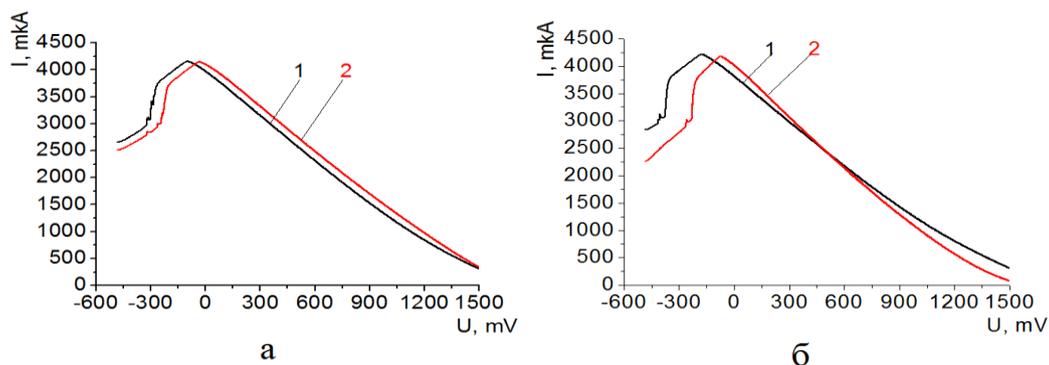
Повышение коррозионной стойкости магнитных материалов на основе кобальта, широко применяемых в современной промышленности – важная научная проблема. Перспективным методом получения магнитных покрытий с требуемыми свойствами, в том числе коррозионной стойкости, является метод электролитического осаждения при воздействии рентгеновского излучения, позволяющего не только интенсифицировать процессы электроосаждения, но и формировать покрытия с требуемым элементным и фазовым составом.

Целью настоящей работы является оценка эффективности магнитных сплавов на основе кобальта, полученных методом электролитического осаждения при различных условиях электролиза от воздействия коррозионно-активной среды. Для изучения коррозионной стойкости покрытий был выбран метод полярографии, который основан на расшифровке вольтамперных кривых – полярограмм, получаемых при электролизе исследуемых растворов и выражающих зависимость силы тока от приложенного к электролитической ячейке постоянного по форме напряжения [1]. Следует отметить, что ускоренные коррозионные испытания, в которых создаются условия, вызывающие быстрое коррозионное разрушение вследствие увеличения агрессивности среды являются наиболее важными и информативными.

Коррозионная стойкость покрытий исследовалась в 1 М растворе серной кислоты. Для получения полярографических кривых использовался полярограф ПУ-1, предназначенный для изучения процессов электролиза. Режимы работы полярографа:

- начальное напряжение на полярографе $-0,5$ В;
- диапазон тока 5000 мкА;
- амплитуда развертки 1,8 В;
- скорость развертки не менее 10 мВ/с.

На рисунке представлены вольтамперные характеристики анодного растворения покрытий CoNiFe, полученных при плотностях катодного тока осаждения $1,0$ А/дм² и $1,5$ А/дм² как в поле рентгеновского излучения (обл.), так и вне его, контрольных образцов (к.о.). Поляризационные кривые получали через 20 мин. После начала эксперимента. Видно, что вид и расположение полярографических кривых, полученных при анодном растворении покрытий CoNiFe, зависит от условий осаждения образцов, а именно от плотности катодного тока осаждения и от облучения рентгеновским излучением электролита в процессе формирования покрытий.



1 – к.о.; 2 – обл.

Рисунок 1 – Полярографические кривые анодного растворения сплава Co-Ni-Fe, осажденного при плотности тока $1,0$ А/дм² (а) и $1,5$ А/дм² (б), полученные через 20 мин

Анализ полярографических кривых, полученных при коррозионных испытаниях облученных образцов, показал смещение потенциалов разложения в сторону положительных потенциалов в сравнении с контрольными покрытиями, что может быть связано с появлением анодной поляризации, которая вызвана замедленностью одной из стадий коррозионных процессов, в частности разрушением твердой фазы. Обнаружено, что потенциалы разложения у контрольных образцов, полученных при плотности тока 1 А/дм² равен -370 В, а для образцов, осаждаемых при плотности катодного тока $1,5$ А/дм² равен -390 В. На рисунке видно, что потенциалы разложения в 1М растворе H₂SO₄ покрытий CoNiFe, сформированных в поле излучения, смещены в электроположительную область относительно потенциалов разложения контрольных образцов, что также указывает на их повышенную коррозионную стойкость в сравнении с контрольными образцами [2]. Данная закономерность обнаружена и для облучаемых в процессе осаждения образцов. В таблице 1 представлены результаты расчета кинетических параметров коррозионных процессов сплавов CoNiFe, которые коррелируют с данными, полученными при анализе полярографических кривых. Следует отметить, что потенциал полувольты $U_{1/2}$, характеризующий скорость протекания коррозионных процессов, определялся на полувысоте полярографической кривой, а ток насыщения I – путем проведения перпендикуляра к оси ординат [3].

Таблица 1 – Кинетические характеристики сплава Co-Ni-Fe, нанесенного при различных плотностях тока

Плотность тока осаднения	Характеристики	Контрольный образец	Облученный образец
1,0 А/дм ²	I, мкА	3790	3747
	U _{1/2} , мВ	-296	-230
1,5 А/дм ²	I, мкА	3840	3845
	U _{1/2} , мВ	-370	-225

При исследовании морфологии поверхности покрытий после коррозионных испытаний была также обнаружена корреляция с данными, полученными при анализе полярографических кривых. Обнаружено, что поверхность контрольных образцов после коррозионных испытаний отличаются большей степенью разрушений. Это можно объяснить зависимостью характера изменения поверхности металла при коррозионных испытаниях от условий его растворения и осаждения. При этом стоит учитывать, что растворение идеальных кристаллов начинается с углов и ребер. Наличие дефектов и нарушений в структуре кристаллической решетки металла, в том числе и дислокаций, облегчает растворение его [4].

Таким образом, исследование влияния режимов электроосаждения на коррозионную стойкость магнитных сплавов CoNiFe, осажденных из сульфатных электролитов, показали зависимость коррозионной стойкости от режимов электролиза, заключающейся в повышении защитных свойств покрытий с увеличением плотности тока осаждения. Обнаружено, что действие рентгеновского излучения в процессе осаждения покрытий CoNiFe приводит к формированию покрытий с повышенной коррозионной стойкостью.

Список литературы

1. Брук, Б. С. Полярографические методы: Физические и физико-химические методы контроля состава и свойств вещества / Б. С. Брук. – М. – Л., – 1965. – 320 с.
2. Гейровский, Я. Основы полярографии / Я. Гейровский, В. П. Гулятья, В. А. Кузнецов ; под ред. С. Г. Майрановского. – М. : Мир, 1965. – 235 с.
3. Колотыркин, Я. М. Защита металлов. Основы теории и практики электрохимической обработки металлов и сплавов / Я. М. Колотыркин Я. М. – М., 1983. – 326 с.
4. Петрученя, Е. Ю. Исследование коррозионной стойкости магнитных покрытий на основе кобальта / Е. Ю. Петрученя // Республиканский конкурс научных работ студентов высших учебных заведений Республики Беларусь. – Гродно, 2015. – 25 с.

This paper presents the results of a study of corrosion resistance CoNiFe magnetic coatings deposited from sulfate electrolytes at different electrolysis modes in the field of X-ray exposure dose to 100 kR / h by polarography method.

Петрученя Евгений Юрьевич, студент физико-технического факультета ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь, jea-ostrovo@yandex.ru.

Научный руководитель – *Война Владимир Васильевич*, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры общей физики ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь.

УДК 620.197.5

Д. В. ПОВИДАЙКО, А. Ю. СУПЫТКО

РАЗРАБОТКА ПРОТЕКТОРОВ НА ОСНОВЕ ВТОРИЧНОГО АЛЮМИНИЕВОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ЗАЩИТЫ КУЗОВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ АВТОМОБИЛЬНОЙ ТЕХНИКИ

Разработаны составы протекторов на основе вторичного алюминиевого сырья для защиты кузовных элементов автомобильной техники, выполнен расчёт теоретической токоотдачи протекторов, исследована эффективность действия разработанных протекторов.

Одним из известных способов защиты металлических конструкций автотранспорта от негативного воздействия коррозии является протекторная защита, реализация которой состоит в присоединении к защищаемой металлической конструкции более электроотрицательного металла (протектора), который растворяясь в окружающей агрессивной среде, защищает от разрушения основную конструкцию [1–3].

Целью данной работы является исследование эффективности использования в качестве протекторов цветных сплавов, полученных на основе вторичного алюминиевого сырья.

В качестве исходных материалов для разработки альтернативных отечественных составов протекторов, предназначенных для защиты кузовных элементов автомобилей, были приняты следующие материалы: вторичный алюминиевый лом, представленный алюминиевой проволокой и кусковыми отходами алюминиевого сплава марки АМг6, а также цинк гранулированный марки Ц0. Влияние массовой доли

основных компонентов в сплаве протектора на коэффициент теоретической токоотдачи и коэффициент эффективности токоотдачи протекторов представлено в таблице 1. В качестве прототипа использовали протектор марки ЦП1 ГОСТ 26251–84.

Удельная теоретическая токоотдача рассчитывается по формуле:

$$Q = Q' \cdot \alpha, \text{ А} \cdot \text{ч} \cdot \text{кг}^{-1} \quad (1)$$

где: Q' – токоотдача основного металла. Q'_i – токоотдача легирующего элемента, входящего в сплав, α – коэффициент поправки на содержание легирующих элементов.

Коэффициент поправки на содержание легирующих элементов рассчитывается по следующей формуле:

$$\alpha = \sum x_i \cdot Q'_i / (100 \cdot Q') \quad (2)$$

где: x_i – содержание легирующего элемента i , %; Q'_i – токоотдача легирующего элемента, входящего в сплав.

Согласно данным работы [3] токоотдача для чистого алюминия составляет $2981 \text{ А} \cdot \text{ч} \cdot \text{кг}^{-1}$, для чистого магния токоотдача составляет $2204 \text{ А} \cdot \text{ч} \cdot \text{кг}^{-1}$, для чистого цинка токоотдача составляет $820 \text{ А} \cdot \text{ч} \cdot \text{кг}^{-1}$.

Таблица 1 – Влияние массовой доли основных компонентов в сплаве протектора на коэффициент теоретической токоотдачи и коэффициент эффективности токоотдачи протекторов

Номер состава	Массовая доля основных компонентов в сплаве протектора, %				α	Q.
	Алюминиевый сплав марки АМг6	Алюминиевая проволока	Цинк гранулированный	ЦП1		
1	100	–	–	–	–	2934
2	–	100	–	–	–	2981
3	–	–	100	–	–	820
4	–	97	3	–	0,98	2916
5	–	94	6	–	0,96	2851
6	–	91	9	–	0,93	2787
7	–	88	12	–	0,91	2722
8	97	–	3	–	0,98	2917
9	94	–	6	–	0,96	2852
10	91	–	9	–	0,94	2788
11	88	–	12	–	0,91	2723
12				100	1,01	831

Эффективность действия протекторов на основе исследуемых составов сплавов оценивали по защитному радиусу действия протектора. В качестве агрессивной среды использовали кислотный раствор, приготовленный на основе хлорида калия со значением водородного показателя $\text{pH} = 4$, что соответствует значению pH водной среды дорожного покрытия после обработки специальными растворами в зимний период. Результаты исследований эффективности действия протекторов на основе вторичного алюминиевого сырья представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Результаты исследований эффективности действия протекторов на основе вторичного алюминиевого сырья

Номер состава	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Радиус действия протектора, мм	48	25	176	54	95	125	174	67	112	117	123	224

Можно видеть (таблица 2), что наилучшими защитными свойствами по сравнению с протектором прототипом (ЦП1) обладают составы с номером 3 и 7 на основе гранулированного цинка и алюминиевой проволоки с добавкой гранулированного цинка. При этом установлено, что радиус действия протекторов на основе кусковых отходов алюминиевого сплава марки АМг6 при добавлении гранулированного цинка в количестве от 3 до 12 % от объема основы увеличивается в 1,4–2,8 раза, а в случае использования алюминиевой проволоки в среднем в 1,8–3,2 раза. Необходимо отметить, что дальнейшее увеличение количества вводимого гранулированного цинка к данным основам приводило к незначительному увеличению радиуса действия

протектора, не более чем на 2–3 мм, что лежит в области погрешности проводимых экспериментов, которая в свою очередь составляет ± 3 мм. Промежуточные результаты получены при использовании составов 4 и 5, худший результат – при использовании составов с номерами 1 и 2, где в качестве шихты использовалось вторичное сырье. Полученный результат можно объяснить тем, что в шихте вторичного сырья присутствует множество коррозионно-активных примесей, таких как железо, медь и др., которые в значительной степени способствуют снижению эффективности действия полученного материала протектора.

В ходе проведенных исследований установлено, что при разработке составов протекторов с высокими антикоррозионными свойствами для защиты кузовных элементов автомобильной техники целесообразно использовать вторичное алюминиевое сырье, а именно кусковые отходы алюминиевого лома марки АМг6 и алюминиевой проволоки, с добавкой гранулированного цинка в пределах от 12 до 15 % от объема шихты. При этом защитные свойства протекторов, полученных на основе данных шихтовых материалов с добавкой гранулированного цинка, обладают достаточно высокими антикоррозионными свойствами по сравнению с протектором, выпускаемым на основе чистых исходных шихтовых материалов.

Список литературы

1. Бородин, В. В. Защита автомобиля от коррозии электрохимическим способом : Советы бывалого. / В. В. Бородин. – М. : Транспорт, 1994. – 30 с.
2. Улиг, Г. Г., Ревы Р. У. Коррозия и борьба с нею. Введение в коррозионную науку и технику : пер. с англ. / Г. Г. Улиг, Р. У. Ревы ; под ред. А. М. Сухотина. – Ленинград : Химия, 1989. – 456 с.
3. Бэкман, В., Швенк, В. Катодная защита от коррозии : пер. с нем. / В. Бэкман, В. Швенк. – М. : Металлургия, 1984. – 496 с.

Development protectors compositions based on recycled aluminum raw materials for the protection of body parts of motor vehicles, made a theoretical calculation of the current output protectors, investigated the effectiveness of the developed protector.

Повидайко Дмитрий Вадимович, магистрант факультета инновационных технологий машиностроения ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь, dimarovichaiko@mail.ru.

Сутько Артур Юрьевич, студент факультета инновационных технологий машиностроения ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь, asutyko@bk.ru.

Научный руководитель – *Пивоварчик Александр Антонович*, кандидат технических наук, доцент, факультет инновационных технологий машиностроения ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь Pivovarchik_AA@grsu.by.

УДК 537.31/32+54–165+546.73+666.654

Е. Г. ПУГАЧЕВ, Н. С. КРАСУЦКАЯ

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ КЕРАМИКИ $(\text{Ca}, \text{Bi})_3(\text{Co}, \text{Bi})_4\text{O}_{9+\delta}$

Твердофазным методом синтезирована керамика $(\text{Ca}, \text{Bi})_3(\text{Co}, \text{Bi})_4\text{O}_{9+\delta}$ и исследован ее фазовый состав, кристаллическая структура и термоэлектрические свойства. Установлено, что создание в керамике на основе слоистого кобальтита кальция фазовой неоднородности позволяет значительно улучшить ее термоэлектрические свойства.

При создании высокотемпературных термоэлектрических генераторов (ТЭГ) необходимы материалы, которые характеризуются одновременно высокими значениями электропроводимости (σ) и термо-ЭДС (S) и низкой теплопроводностью (λ), а также являются устойчивыми на воздухе и при повышенных температурах [1]. В частности, слоистые кобальтиты кальция $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ и твердые растворы на его основе удовлетворяют вышеперечисленным требованиям и являются полупроводниками p -типа, которые в последнее время рассматриваются как перспективные материалы p -ветвей высокотемпературных ТЭГ [2,3].

Целью настоящей работы являлся поиск и изучение новых композиционных материалов на основе слоистых кобальтитов кальция $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ с частичным совместным замещением кальция и кобальта висмутом, являющихся перспективными для применения в качестве p -ветвей высокотемпературных термоэлектродгенераторов нового поколения.

Порошки состава $\text{Ca}_{3-x}\text{Bi}_x\text{Co}_{3,85}\text{Bi}_{0,15}\text{O}_{9+\delta}$ ($0,2 \leq x \leq 0,5$) получали керамическим методом из CaCO_3 (ч.д.а.), Bi_2O_3 (х.ч.) и Co_3O_4 (ч.), взятых в соответствующих стехиометрических соотношениях. Тщательно перемешанную и перетертую в агатовой ступке шихту прессовали с добавлением этанола под давлением 40 МПа в таблетки диаметром 25 мм и высотой 5–7 мм, которые отжигали при температуре 1133 К на воздухе в течение 12 ч, затем снова повторяли операции помола и прессования, при котором образцы под давлением 110–130 МПа формировали в виде прямоугольных параллелепипедов размером $5 \times 5 \times 30$ мм, а затем спекали при температуре 1173 К на воздухе в течение 12 ч. Для измерения электропроводности из спеченной керамики вырезали образцы в форме прямоугольных параллелепипедов размером $4 \times 4 \times 2$ мм.

Рентгенофазовый анализ (РФА) порошков проводили на дифрактометре Bruker D8 XRD Advance

(CuK α -излучение). Кажущуюся плотность образцов (ρ) находили по их массе и геометрическим размерам. Микроструктуру и элементный состав спеченной керамики изучали при помощи сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и энергодисперсионного микроанализа (МРСА) на сканирующем электронном микроскопе Quanta 200, оснащенный микрозондовой приставкой EDAX. Тепловое расширение, электропроводность (σ) и коэффициент термо-ЭДС (S) образцов исследовали на воздухе в интервале температур 300–1100 К по методикам описанным в [4–6]. Величину коэффициента линейного теплового расширения (КЛТР, α) образцов определяли по линейным участкам зависимостей $\Delta l/l_0 = f(T)$. Значения фактора мощности (P) исследованных материалов рассчитывали по формуле $P = S^2 \cdot \sigma$.

После заключительной стадии синтеза образец состава $\text{Ca}_{2,8}\text{Bi}_{0,2}\text{Co}_{3,85}\text{Bi}_{0,15}\text{O}_{9+\delta}$ был, в пределах погрешности РФА, однофазным, а его структура соответствовала структуре базового кобальтита кальция $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ [7]. На рентгеновских дифрактограммах остальных образцов, помимо рефлексов основной фазы – твердого раствора на основе слоистого кобальтита кальция $(\text{Ca},\text{Bi})_3(\text{Co},\text{Bi})_4\text{O}_{9+\delta}$ – наблюдались рефлексы примесной фазы, идентифицированной как слоистый кобальтит висмута–кальция $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,7}\text{O}_x$ [3], при этом интенсивность рефлексов примесной фазы возрастала при увеличении содержания оксида висмута Bi_2O_3 в образцах. Согласно результатам РФА, растворимость висмута в слоистом кобальтите кальция при введении его одновременно в подрешетки кальция и кобальта составляет около 5 мол. %, что находится в хорошем согласии с литературными данными.

Кажущаяся плотность керамики состава $\text{Ca}_{3-x}\text{Bi}_x\text{Co}_{3,85}\text{Bi}_{0,15}\text{O}_{9+\delta}$ изменялась в пределах 3,51–4,47 г/см³, возрастая с ростом x , и была значительно выше, чем для базовой фазы $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ ($\rho = 2,71$ г/см³). Таким образом, спекаемость материалов на основе слоистого кобальтита кальция улучшается при введении в шихту оксида висмута Bi_2O_3 , причем наибольшее повышение спекаемости наблюдается для неоднородной керамики. Кристаллиты полученной керамики имели форму пластин размером 5–25 (10–35) мкм и толщиной 0,75–1,5 (1–3) мкм для состава $\text{Ca}_{2,7}\text{Bi}_{0,3}\text{Co}_{3,85}\text{Bi}_{0,15}\text{O}_{9+\delta}$ ($\text{Ca}_{2,5}\text{Bi}_{0,5}\text{Co}_{3,85}\text{Bi}_{0,15}\text{O}_{9+\delta}$) (рисунок). Согласно [6] кристаллиты однофазной керамики $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ ($\text{Ca}_{2,7}\text{Bi}_{0,3}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$) также имели форму пластин размером 1–3 (4–8) мкм и толщиной 1 (1) мкм. Сопоставляя результаты настоящей работы с данными [6], можно заключить, что легирование слоистого кобальтита кальция $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ оксидом висмута Bi_2O_3 приводит к увеличению размеров кристаллитов и степени их анизотропии, что наиболее выражено для неоднородной керамики.

Величина КЛТР керамики $\text{Ca}_{2,7}\text{Bi}_{0,3}\text{Co}_{3,85}\text{Bi}_{0,15}\text{O}_{9+\delta}$ в исследованном интервале температур составила $10,6 \cdot 10^{-6}$ К⁻¹ и была значительно ниже, чем для незамещенного $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ ($12,8 \cdot 10^{-6}$ К⁻¹), что, очевидно, обусловлено уменьшением пористости (увеличением плотности) керамики на основе слоистого кобальтита кальция при легировании ее оксидом висмута Bi_2O_3 .

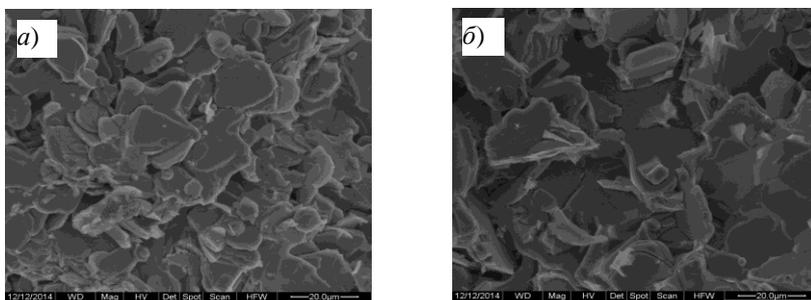


Рисунок – Электронные микрофотографии поверхности сколов керамики состава $\text{Ca}_{2,7}\text{Bi}_{0,3}\text{Co}_{3,85}\text{Bi}_{0,15}\text{O}_{9+\delta}$ (а) и $\text{Ca}_{2,5}\text{Bi}_{0,5}\text{Co}_{3,85}\text{Bi}_{0,15}\text{O}_{9+\delta}$ (б).

Согласно результатам измерения электротранспортных свойств все кобальтиты $\text{Ca}_{3-x}\text{Bi}_x\text{Co}_{3,85}\text{Bi}_{0,15}\text{O}_{9+\delta}$ являются полупроводниками p -типа ($\partial\sigma/\partial T > 0$, $S > 0$), при этом характер проводимости фазы $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ вблизи 900 К изменялся от полупроводникового к металлическому ($\partial\sigma/\partial T < 0$), что обусловлено частичным восстановлением образцов с повышением температуры.

Коэффициент термо-ЭДС кобальтитов $(\text{Ca},\text{Bi})_3(\text{Co},\text{Bi})_4\text{O}_{9+\delta}$ возрастал при увеличении температуры и для всех висмутзамещенных производных кобальтита кальция был приблизительно таким же как и для базовой фазы $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$. Наибольшее значение коэффициента термо-ЭДС наблюдалось для неоднородной керамики $\text{Ca}_{2,6}\text{Bi}_{0,4}\text{Co}_{3,85}\text{Bi}_{0,15}\text{O}_{9+\delta}$ и составило 211 мкВ/К при температуре 1100 К, что выше, чем для незамещенной фазы $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ и по всей видимости, обусловлено фазовой неоднородностью данного материала.

Значения фактора мощности исследованной керамики возрастали при увеличении температуры и для исследованных твердых растворов были ниже, чем для незамещенного кобальтита кальция, за исключением кобальтита $\text{Ca}_{2,5}\text{Bi}_{0,5}\text{Co}_{3,85}\text{Bi}_{0,15}\text{O}_{9+\delta}$, который характеризовался наибольшим значением P – 165 мкВт/(м \cdot К²) при температуре 1100 К, что на 65 % выше, чем для $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$.

Твердофазным методом синтезированы образцы термоэлектрической керамики $(\text{Ca},\text{Bi})_3(\text{Co},\text{Bi})_4\text{O}_{9+\delta}$. Определен

фазовый состав и изучены электропроводность и термо-ЭДС данной керамики. Установлено, что совместное замещение кальция и кобальта висмутом улучшает спекаемость исследуемой керамики $(\text{Ca,Bi})_3(\text{Co,Bi})_4\text{O}_{9+\delta}$. Наилучшими термоэлектрическими характеристиками обладает фазово неоднородная керамика состава $\text{Ca}_{2,5}\text{Bi}_{0,5}\text{Co}_{3,85}\text{Bi}_{0,15}\text{O}_{9+\delta}$ при 1100K ($P_{1100} = 165 \text{ мкВт}/(\text{м}\cdot\text{K}^2)$), что в 1,65 раза выше, чем для базового однофазного кобальтита кальция $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$.

Работа выполнена в рамках ГПНИ «Функциональные и композиционные материалы, наноматериалы», подпрограмма «Кристаллические и молекулярные структуры», задание 1.23.

Список литературы

1. Иоффе, А. Ф. Полупроводниковые термоэлементы / А. Ф. Иоффе, – М., – 1956. – 188 с.
2. Wang, H. Fabrication and thermoelectric properties of highly textured $\text{Ca}_9\text{Co}_{12}\text{O}_{28}$ ceramic / H. Wang, X. Sun, X. Yan [et al.] // J. Alloys and Comp. – 2014. – V. 582. – P. 294–298.
3. Sotelo, A. Solutionbased synthesis routes to thermoelectric $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,7}\text{O}_x$ / A. Sotelo, Sh. Rasekh., M. A. Madre [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. – 2011. – V. 31. – P. 1763–1769.
4. Клындюк, А. И. Синтез и свойства твердых растворов $\text{Ca}_{2,8}\text{Ln}_{0,2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ ($\text{Ln} - \text{La, Nd, Sm, Tb-Er}$) / А. И. Клындюк, И. В. Мацукевич // Неорган. матер. – 2012. – Т. 48. – № 10. – С. 1181–1186.
5. Клындюк, А. И. Синтез, структура и свойства слоистых термоэлектриков $\text{Ca}_3\text{Co}_{3,85}\text{M}_{0,15}\text{O}_{9+\delta}$ ($\text{M} - \text{Ti-Zn, Mo, W, Pb, Bi}$) / А. И. Клындюк, И. В. Мацукевич // Неорган. матер. – 2015. – Т. 51. – № 9. – С. 1025–1031.
6. Термоэлектрические свойства керамики на основе слоистых кобальтитов натрия и кальция / А. И. Клындюк, Н. С. Красуцкая, И. В. Мацукевич [и др.] // Термоэлектричество. – 2011. – № 4. – С. 49–55.
7. Misfit-layered cobaltite with an anisotropic giant magnetoresistance: $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ / А. С. Masset, С. Michel, А. Maignan [et al.] // Phys. Rev. B. – 2000-I. – V. 62. – N 1. – P. 166–175.

Ceramic $(\text{Ca,Bi})_3(\text{Co,Bi})_4\text{O}_{9+\delta}$ was synthesized by solid-state method and studied phase composition, crystal structure and thermoelectric properties. It is established the creation of ceramics based on layered calcium cobaltite phase heterogeneity improves its thermoelectric properties.

Пугачев Егор Сергеевич, студент 5 курса факультета химической технологии и техники БГТУ, Минск, Беларусь.

Красуцкая Наталья Сергеевна, младший научный сотрудник кафедры физической и коллоидной химии БГТУ, Минск, Беларусь, kns121@rambler.ru, krasutskaya@belstu.by.

Научный руководитель – *Клындюк Андрей Иванович*, кандидат химических наук, доцент БГТУ, Минск, Беларусь, kai_17@rambler.ru, klyndyuk@belstu.by.

УДК 544.2

О. П. РЫБАЧЁНОК, Т. Н. НАВИЦКАЯ, О. М. КОМАР

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОРАЗМЕРНОГО ДИСИЛИЦИДА ТИТАНА

Разработаны научные основы создания наноразмерного дисилицида титана, сформированного ионно-плазменным, импульсно-плазменным осаждением, который может быть использован в качестве катализатора при разложении воды до водорода и кислорода.

Целью работы являлось исследование процессов получения полупроводникового TiSi_2 методами Ленгмюра-Блоджетт, ионно-плазменного, импульсно-плазменного осаждения и механоактивации порошков кремния и титана при условии образования наноразмерных структур.

Были проведены исследования по получению частиц методом химического синтеза из мономолекулярной пленки реагента на поверхности воды в виде частиц из оксида кремния с дальнейшим напылением на их поверхность металлического титана.

Нанесение мономолекулярных пленок Ленгмюра-Блоджетт кремнийорганических фторированных полимеров по рулонной технологии осуществлялось на установке LT-201, предназначенной для моно- и мультислойного формирования пленок Ленгмюра-Блоджетт методом горизонтального осаждения и рулонным методом.

В результате проведенных исследований установлено, что формируемые таким методом частицы обладают субмикронными размерами, порядка 200 нм, и получение наноразмеров как и воспроизводимого по объему частиц стехиометрического состава затруднительно. Поэтому такой метод требует дополнительных объемных исследований с целью снижения размеров формируемых частиц, а также синтеза частиц с воспроизводимым стехиометрическим составом по всему их объему.

Экспериментальная разрядная система для получения наночастиц импульсно-плазменным методом из моносилана и тетрахлорида титана в плазме атмосферного диэлектрического барьерного разряда имела коаксиальную конфигурацию. Электрод под высоким потенциалом, выполненный в виде трубки, располагался в кварцевом изоляторе, снаружи которого был закреплен второй электрод. Питание осуществлялось переменным током с частотой 32 кГц с напряжением порядка 10 кВ, что позволило сформировать диффузный

факел в объеме между электродами и на выходе кварцевой трубки. В зону разряда подавалась рабочая смесь из тетрахлорида титана и моносилана, в качестве газа носителя выступал аргон [1].

На рисунке 1 приведена фотография с растрового электронного микроскопа и гистограмма распределения частиц по размерам полученных при характерных режимах их генерации. Видно, что распределение частиц близко к нормальному. Такие частицы пригодны к использованию в качестве катализатора для получения водорода, потому что основная их часть имеет размер 70 нм и менее [2].

В общем случае размер частиц и производительность метода определяются мощностью разряда, соотношением подаваемых реагентов и геометрическими параметрами разрядной системы.

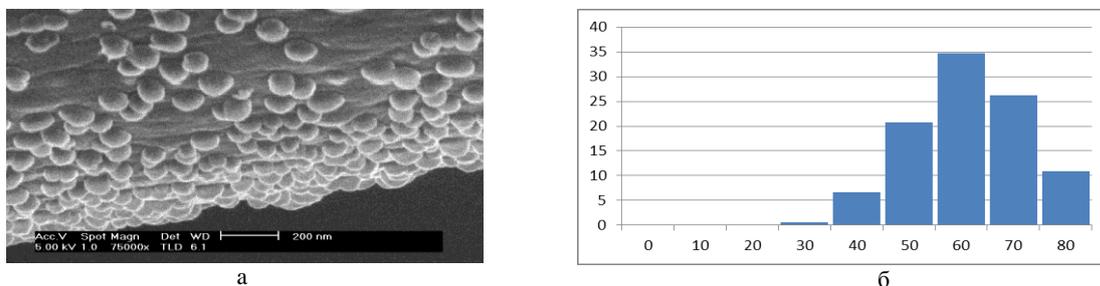


Рисунок 1 – Изображение наночастиц полученное методом растровой электронной микроскопии (а) и гистограмма распределения частиц по размерам (б)

Для получения наночастиц использовалась ионно-плазменная магнетронная распылительная система с диаметром мишени 50 мм из кремния и титана. Экспериментальный комплекс был разработан на основе установки ВУ-16. Предварительное давление в камере осаждения составляло $8 \cdot 10^{-3}$ Па. Распыление проводилось в камере конденсации в среде аргона при давлениях в диапазоне 50–200 Па.

На рисунке 2 приведена фотография с растрового электронного микроскопа (а) и гистограмма распределения частиц по размерам полученных при характерных режимах их формирования (б). Из фотографий и гистограмм видно, что распределение частиц близко к нормальному. Такие частицы пригодны к использованию в качестве катализатора для получения водорода, потому что основная их часть имеет размер 50 нм и менее.

Также на размер частиц оказывает влияние поток подаваемого аргона, и соответственно, рабочее давление в камере конденсации.

Влияние разрядного тока магнетронной распылительной системы имеет обратную зависимость – уменьшение размера частиц с повышением тока разряда.

Исходя из результатов представленных исследований, можно говорить о применимости ионно-плазменного метода с применением магнетронной распылительной системы для формирования наночастиц дисилицида титана в диапазоне от 10 нм до 40 нм. Тем не менее будет полезна отработка режимов с целью повышения однородности частиц по размеру и эффективности катализа на них.

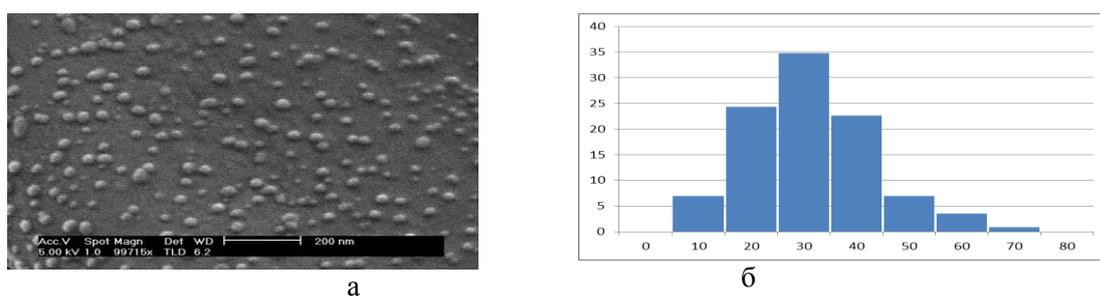


Рисунок 2 – Изображение наночастиц, полученное методом растровой электронной микроскопии (а), и гистограмма распределения частиц по размерам (б)

В общем случае диапазон варьирования средними размерами наночастиц ограничен значениями от 40 до 76 нм для импульсно-плазменного метода. Ионно-плазменный метод с применением магнетронной распылительной системы позволяет формировать наночастицы дисилицида титана в диапазоне от 10 нм до 40 нм.

Таким образом частицы, полученные импульсно-плазменным и ионно-плазменными методами пригодны к использованию в качестве катализатора для получения водорода, потому что основная их часть имеет размер 70 нм и менее.

Список литературы

1. Sobota A., Guaitella O. and Garcia-Caurel E. Experimentally obtained values of electric field of an atmospheric pressure plasma jet impinging on a dielectric surface // J. Phys. D : Appl. Phys., 2013. – № 46. – P. 1–5.

Scientific foundations of formation nanoparticles titanium disilicide by ion-plasma, pulsed plasma deposition, which can be used as a catalyst for the decomposition of water to hydrogen and oxygen have been developed.

Рыбачёнок Ольга Петровна, студентка БГУИР, Минск, Беларусь, olua26.04@mail.ru.

Навицкая Татьяна Николаевна, студентка БГУИР, Минск, Беларусь.

Комар Ольга Михайловна, аспирант БГУИР, Минск, Беларусь, olga_komar@tut.by.

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

УДК 539.217.2

В. М. РЫМКО, В. И. САРАТОКИНА

ВЛИЯНИЕ СРЕДЫ НА ФОТОРЕЗИСТ ПРИ ИММЕРСИОННОМ ЭКСПОНИРОВАНИИ

Рассматривается влияние иммерсионной жидкости на профиль структуры фоторезиста. Изучено максимальное время нахождения фоторезиста в иммерсионной жидкости без последствий для рисунка, что является важным фактором, который определяет технологические особенности производства полупроводниковых пластин.

Целью работы являлось исследование изменения поверхности фоторезиста под действием воды, с применением метода атомно-силовой микроскопии и измерение поглощения воды фоторезистом, а также исследование времени, при котором изменение фоторезиста становится критичным для получения четкого рисунка.

В процессе проведения исследования поверхности фоторезиста после контакта с водой, рассчитано среднеквадратичное отклонение шероховатости линии края по данным атомно-силовой микроскопии. Исследовано поглощение воды фоторезистом во времени путем взвешивания (через определенные интервалы). Выявлено максимальное время нахождения фоторезиста в воде, путем наблюдения структур в оптическом микроскопе.

Иммерсионная литография – режим литографии, при котором пространство, между проекционным оптическим объективом и фоторезистом, заполняется иммерсионной жидкостью (жидкость с высоким показателем преломления), для достижения большей глубины фокуса (апертура ниже 1,0) или для получения проекционной системы с числовой апертурой более 1,0, что в результате улучшает разрешающую способность [1].

Одной из проблем иммерсионной литографии является проникновение воды в рисунок фоторезиста, что приводит к его набуханию. Это негативно сказывается на планарности поверхности, а также на неровностях края линии [2]. При исследовании анализ проводили с помощью атомно-силовой микроскопии (NT – 206) до и после воздействия с водой, что показано на рисунке 1. Фоторезист AZ– MiR – 701 толщина 0,3–0,7 мкм, который нанесен на 100 мм кремневую подложку (100) Si путем вращения ее при 7000 оборотах в минуту в течение 60 сек.

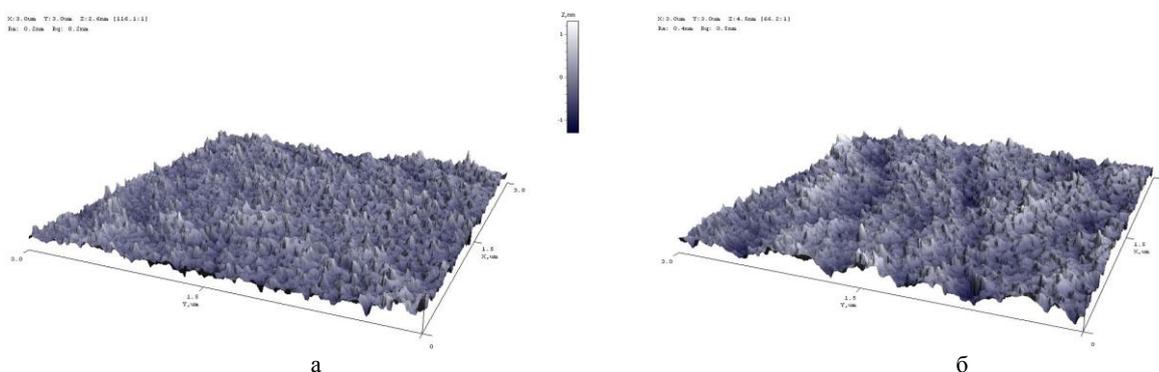


Рисунок 1 – Поверхность фоторезиста до контакта с водой (а) и после контакта с водой (б) (атомно-силовая микроскопия)

После контакта фоторезиста с водой в течение 5 часов, проводится сушка. В результате того, что сначала пленка фоторезиста набухает от воды, а во время сушки вода испаряется, происходит нарушение слоя

фоторезиста, т.к. вода испаряется из всей его толщи. Следовательно, именно это и влияет на то, что поверхность становится более шероховатой.

Для оценки проникновения воды при иммерсионной литографии в фоторезист пластину погружали в воду и взвешивали, а именно от 1 до 15 часа, с шагом 1,25 часа. Воду перемешивали для поддержания потока жидкости на рисунке фоторезиста, как при промышленном производстве, где в потоке воды находится только небольшой участок рисунка фоторезиста. После погружения в воду, каждый образец был подвержен сушке в атмосфере азота и прогрет при 120 °С, в течение 1 мин.

Исследование поглощения воды фоторезистом после контакта с водой, проводили путем измерения массы пластины Si до и после контакта воды с использованием микровесов (Kern, АВТ 220и – 5DM). Образец был измерен в сухой атмосфере, и затем погружен в воду [3]. На рисунке 2 показано изменение поглощения воды в образце, который контактирует с водой в течение различного времени.

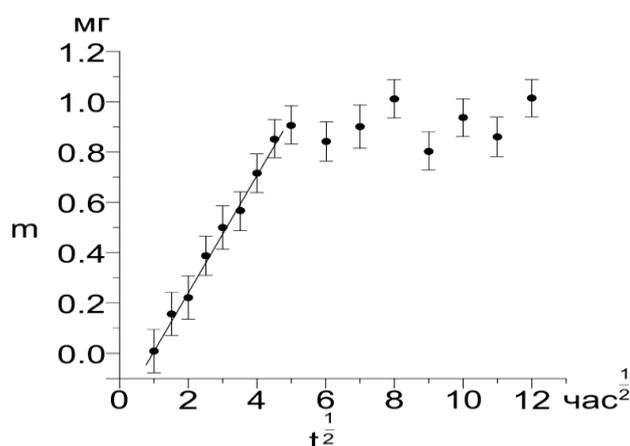


Рисунок 2 – Масса поглощения воды в пленке фоторезиста. Наклон участка на начальном этапе (сплошная линия)

В результате проведенных исследований установлено, что поглощение воды имеет линейную зависимость от квадрата времени, что можно рассматривать как хорошее согласование с законом Фика на начальный этап в течение 5 часов. Следовательно, данный тип фоторезиста отлично подходит для нужд иммерсионной фотолитографии, что в свою очередь положительно сказывается на стоимости конечных изделий, т.к. не требуется наносить дополнительные защитные покрытия, а также сокращает время производства.

Список литературы

1. Вонг, Б. П. Нано-КМОП-схемы и проектирование на физическом уровне / Б. П. Вонг, А. Миттал, Ю. Цао, Г. Старп // М. : – Техносфера, 2014. – 432 с.
2. Wei, Yayi. Advanced processes for 193-nm immersion lithography / Yayi Wei and Robert // SPIE – 2009. – P. 5–10.
3. Sung Il Ahn. Effect of Water-Contact on the Roughness of Patterned Photoresist Investigated by AFM Analysis / Sung Il Ahn, Jae Hyun Kim, Wang-Cheol Zin // Journal of Applied Polymer Science. – 2007. – Vol. 104. – P. 2361–2365.

The article touches upon the issue of immersion liquid impact on photoresist structure profile. The authors researched the maximum time of photoresist located in immersion liquid over which picture remains unchanged.

Рышко Вячеслав Михайлович, магистрант БГУИР, Минск, Беларусь, grodno_alfa@mail.ru.

Саратокина Виктория Игоревна, студентка 4 курса факультета радиотехники и электроники БГУИР, Минск, Беларусь, hamsterchik20@gmail.com.

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

УДК 533.9.082.5; 543.423; 621.373.826

А. В. САВКОВ, Е. В. ЕМЕЛЬЯНЕНКО

ЛАЗЕРНАЯ АТОМНО-ЭМИССИОННАЯ СПЕКТРОМЕТРИЯ ЛОКАЛЬНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МАКРОЭЛЕМЕНТОВ В ОБРАЗЦАХ КРОВИ, ВЫСОХШИХ НА ТВЁРДОЙ ПОВЕРХНОСТИ

Рассмотрены вопросы разработки методик количественной оценки локального пространственного распределения жизненно необходимых элементов в высохших каплях крови человека методом локальной атомно-эмиссионной многоканальной спектроскопии. Результаты таких оценок могли бы служить основой при проведении диагностических исследований различных заболеваний человека.

В последние годы анализ биологических объектов стал одной из основных областей применения инструментальных, в том числе и спектральных методов анализа. Такие исследования актуальны при диагностике врожденных патологий, экологически обусловленных заболеваний, профессиональных заболеваний, связанных со спецификой промышленного производства, и др.

Патологическое состояние организма тесно связано с изменениями содержания химических элементов в биологических жидкостях (БЖ). Известно огромное влияние макроэлементов (кальций, калий, натрий, магний и др.) и микроэлементов (цинк, медь, железо, алюминий и др.) на функционирование организма и состояние здоровья. В связи с этим особое значение приобретает разработка методов ранней диагностики накопления и распределения некоторых химических элементов в БЖ человека.

Относительно недавно в медицинской диагностике нашел применение метод клиновидной дегидратации. Метод позволяет на основании визуального анализа структур, образовавшихся при высыхании капли БЖ, выявлять различные заболевания человека на доклинической стадии. Исследования ведутся по качественным особенностям на феноменологическом уровне. Хотя проблема и требует более глубокого изучения, выявленные эмпирические закономерности активно используются в медицинской практике.

Тем не менее, как отмечается в работе [1], остается ряд проблем в практическом применении морфологии твердой фазы БЖ. В первую очередь это касается перевода данных методов из теоретических в практическую деятельность медицины. За исключением отдельных запатентованных способов диагностики заболеваний по особенностям структуризации БЖ большая часть исследований находится на стадии феноменологического описания вследствие трудности количественного анализа получаемых паттернов, что, в свою очередь, затрудняет применение статистических методов анализа. Высокая степень субъективизма в оценке результатов также не способствует решению данной проблемы. Весомым минусом методов является недостаточная обоснованность механизмов дегидрационной самоорганизации БЖ. Ведь в данном случае особо ценным является не феноменологическое описание типа «вид патологии – наблюдаемые структуры», а анализ обменных процессов, обуславливающих особенности механизмов формирования структуры твердой фазы БЖ.

Механизмы переноса коллоидных частиц в высыхающих каплях в настоящее время достаточно хорошо изучены как теоретически, так и экспериментально. Однако влияние диффузии на перемещение внутри капли молекул малого размера (соли) изучено еще недостаточно. В настоящей работе анализируется пространственное распределение (по диаметру капли) кальция при высыхании на поверхности капель крови пациентов с раком предстательной железы.

Образцы готовили по следующей методике. Каплю крови наносили на поверхность тщательно промытой подложки из ПММА с помощью микропипетки. Объем капли составлял 10 мкл. Процесс сушки проходил при температуре 20–25 °С и относительной влажности воздуха 60–65 % в течение примерно 20–24 часов. Диаметр высохших капель на поверхности подложки из ПММА равен примерно 6 мм. Средняя толщина высохшей капли примерно 0,07 мм. Использование предметного стекла в лазерном атомно-эмиссионном методе исключается из-за наличия в самом стекле большинства исследуемых элементов.

Снимки высохших капель крови пациентов с диагнозом рак предстательной железы приведены на рисунке 1. Для получения снимков использовался микроскоп со светодиодной подсветкой.



Рисунок 1 – Снимки высохших капель крови пациентов с диагнозом рак предстательной железы

Суть метода диагностики на основе дегидратации капли крови (БЖ) состоит в том, что в норме они имеют однородную структуру, и при дегидратации возникают регулярные и однородные структуры (радиальное растрескивание). При малейшем нарушении структуры белков начинаются процессы агрегации молекул белков, которые существенным образом изменяют вид структур, возникают аномальные и нерегулярные структуры. Основным физическим механизмом, отвечающим за формирование структур в капле, является уменьшение объема БЖ при гелеобразовании (высыхании). При уменьшении объема в геле возникают напряжения, которые вызывают различного вида растрескивания и разрывы в структуре геля. А эти процессы уже проявляются на макроуровне. Таким образом, микро нарушения белков на молекулярном уровне вызывают

нарушение структур на макроуровне. Если в норме всего 2 % белков имеют нарушения в структуре (третичной или четвертичной), то при патологии до 50 % белков имеют нарушения в структуре [1].

Для оценки локального пространственного распределения макро- и микроэлементов в каплях экспериментально с помощью лазерной многоканальной спектрометрии исследованы образцы высушенных капель крови. Для проведения исследований использовался лазерный многоканальный атомно-эмиссионный спектрометр LSS-1. Лазерное излучение фокусируется на образец с помощью ахроматического конденсора с фокусным расстоянием 100 мм. Размер пятна фокусировки примерно 50 мкм. Все эксперименты проводились в атмосфере воздуха при нормальном атмосферном давлении. На рис. 2 представлена зависимость интенсивности линий кальция в спектрах высушенных капель крови пациентов с диагнозом рак предстательной железы.

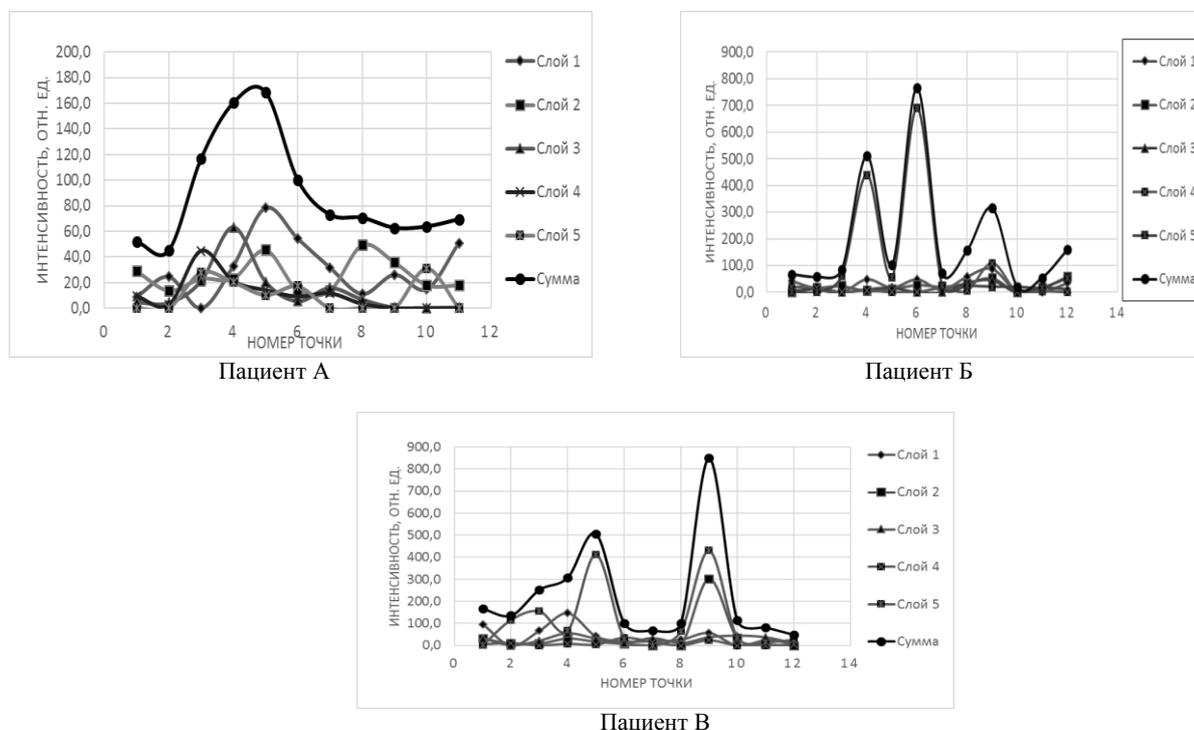


Рисунок 2 – Интенсивность линии Ca II (393,239 нм) в атомно-эмиссионных спектрах крови

Настоящее исследование с использованием метода ЛАЭМС показало, что возбуждение сдвоенными лазерными импульсами анализируемой поверхности высохшей капли БЖ является перспективным направлением для полуколичественной оценки распределения эссенциальных элементов по диаметру капли и может быть со временем использовано для поиска маркеров заболеваний.

Результаты таких оценок могли бы служить основой при проведении диагностических исследований, поскольку на начальных стадиях развития болезни общее содержание макроэлементов в БЖ пациентов, как правило, лежит в пределах нормы.

Список литературы

1. Максимов, С. А. Морфология твердой фазы биологических жидкостей как метод диагностики в медицине / С. А. Максимов // Бюллетень сибирской медицины. – 2007. – № 4. – С. 80–85.

This work presents the development of the methods intended for quantitative estimation of the local spatial distribution of vitally important elements in dried drops of human blood and blood plasma with the use of multichannel local atomic-emission spectrometry. The results of these estimates may form the basis for diagnostics of different diseases.

Савков Александр Владимирович, магистрант кафедры лазерной физики и спектроскопии БГУ, Минск, Беларусь, savkov.00@mail.ru.

Научный руководитель – Зажогин Анатолий Павлович, доктор физико-математических наук, профессор кафедры лазерной физики и спектроскопии БГУ, Минск, Беларусь, zajogin_an@mail.ru.

Емельяненко Евгений Владимирович, МГЭИ им. А. Д. Сахарова БГУ, Минск, Беларусь, zheka-ava@mail.ru.

Научный руководитель – Тарутин Игорь Германович, доктор технических наук, профессор, РНПЦ ОМР им. Н. Н. Александрова.

А.В. САВКОВ, Е. В. ЕМЕЛЬЯНЕНКО

ЛАЗЕРНАЯ АТОМНО-ЭМИССИОННАЯ СПЕКТРОМЕТРИЯ ЛОКАЛЬНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МАКРОЭЛЕМЕНТОВ В ОБРАЗЦАХ ПЛАЗМЫ, ВЫСОХШИХ НА ТВЁРДОЙ ПОВЕРХНОСТИ

В работе рассмотрены вопросы разработки методик количественной оценки локального пространственного распределения жизненно необходимых элементов в высохших каплях плазмы человека методом локальной атомно-эмиссионной многоканальной спектрометрии. Результаты таких оценок могли бы служить основой при проведении диагностических исследований различных заболеваний человека.

В последние годы анализ биологических объектов стал одной из основных областей применения инструментальных, в том числе и спектральных методов анализа. Такие исследования актуальны при диагностике врожденных патологий, экологически обусловленных заболеваний, профессиональных заболеваний, связанных со спецификой промышленного производства, и др.

Патологическое состояние организма тесно связано с изменениями содержания химических элементов в биологических жидкостях (БЖ). Известно огромное влияние макроэлементов (кальций, калий, натрий, магний и др.) и микроэлементов (цинк, медь, железо, алюминий и др.) на функционирование организма и состояние здоровья. В связи с этим особое значение приобретает разработка методов ранней диагностики накопления и распределения некоторых химических элементов в БЖ человека.

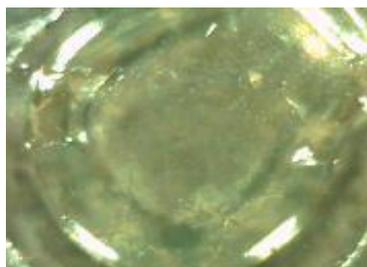
Относительно недавно в медицинской диагностике нашел применение метод клиновидной дегидратации. Метод позволяет на основании визуального анализа структур, образовавшихся при высыхании капли БЖ, выявлять различные заболевания человека на доклинической стадии. Исследования ведутся по качественным особенностям на феноменологическом уровне. Хотя проблема и требует более глубокого изучения, выявленные эмпирические закономерности активно используются в медицинской практике.

Тем не менее, как отмечается в работе [1], остается ряд проблем в практическом применении морфологии твердой фазы БЖ. В первую очередь это касается перевода данных методов из теоретических в практическую деятельность медицины. За исключением отдельных запатентованных способов диагностики заболеваний по особенностям структуризации БЖ большая часть исследований находится на стадии феноменологического описания вследствие трудности количественного анализа получаемых паттернов, что, в свою очередь, затрудняет применение статистических методов анализа. Высокая степень субъективизма в оценке результатов также не способствует решению данной проблемы. Весомым минусом методов является недостаточная обоснованность механизмов дегидрационной самоорганизации БЖ. Ведь в данном случае особо ценным является не феноменологическое описание типа «вид патологии – наблюдаемые структуры», а анализ обменных процессов, обуславливающих особенности механизмов формирования структуры твердой фазы БЖ.

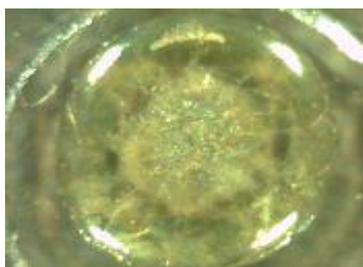
Механизмы переноса коллоидных частиц в высыхающих каплях в настоящее время достаточно хорошо изучены как теоретически, так и экспериментально. Однако влияние диффузии на перемещение внутри капли молекул малого размера (соли) изучено еще недостаточно. В настоящей работе анализируется пространственное распределение (по диаметру капли) кальция при высыхании на поверхности капель плазмы пациентов с раком предстательной железы.

Образцы готовили по следующей методике. Каплю плазмы наносили на поверхность тщательно промытой подложки из ПММА с помощью микропипетки. Объем капли составлял 10 мкл. Процесс сушки проходил при температуре 20–25 °С и относительной влажности воздуха 60–65 % в течение примерно 20–24 часов. Диаметр высохших капель на поверхности подложки из ПММА равен примерно 6 мм. Средняя толщина высохшей капли примерно 0,07 мм. Использование предметного стекла в лазерном атомно-эмиссионном методе исключается из-за наличия в самом стекле большинства исследуемых элементов.

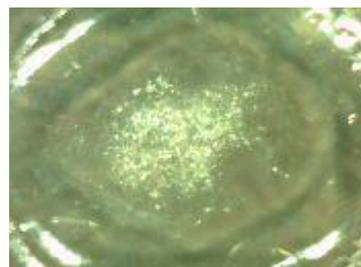
Снимки высохших капель плазмы пациентов с диагнозом рак предстательной железы приведены на рисунке 1. Для получения снимков использовался микроскоп со светодиодной подсветкой.



Пациент А



Пациент Б



Пациент В

Рисунок 1 – Снимки высохших капель плазмы пациентов с диагнозом рак предстательной железы

Суть метода диагностики на основе дегидратации капли плазмы (БЖ) состоит в том, что в норме они имеют однородную структуру, и при дегидратации возникают регулярные и однородные структуры (радиальное растрескивание). При малейшем нарушении структуры белков начинаются процессы агрегации молекул белков, которые существенным образом изменяют вид структур, возникают аномальные и нерегулярные структуры. Основным физическим механизмом, отвечающим за формирование структур в капле, является уменьшение объема БЖ при гелеобразовании (высыхании). При уменьшении объема в геле возникают напряжения, которые вызывают различного вида растрескивания и разрывов в структуре геля. А эти процессы уже проявляются на макроуровне. Таким образом, микро нарушения белков на молекулярном уровне вызывают нарушение структур на макроуровне. Если в норме всего 2 % белков имеют нарушения в структуре (третичной или четвертичной), то при патологии до 50 % белков имеют нарушения в структуре [1].

Для оценки локального пространственного распределения макро- и микроэлементов в каплях экспериментально с помощью лазерной многоканальной спектроскопии исследованы образцы высушенных капель крови. Для проведения исследований использовался лазерный многоканальный атомно-эмиссионный спектрометр LSS-1. Лазерное излучение фокусируется на образец с помощью ахроматического конденсора с фокусным расстоянием 100 мм. Размер пятна фокусировки примерно 50 мкм. Все эксперименты проводились в атмосфере воздуха при нормальном атмосферном давлении. На рис. 2 представлена зависимость интенсивности линий кальция в спектрах высушенных капель плазмы пациентов с диагнозом рак предстательной железы.

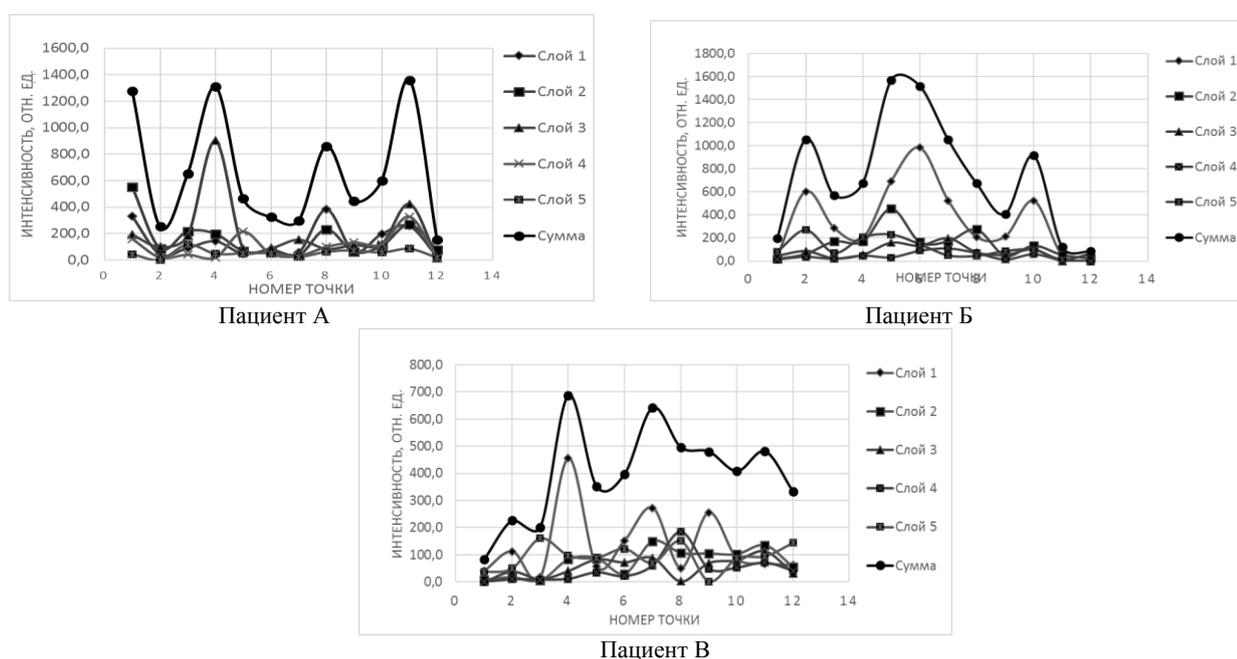


Рисунок 2 – Интенсивность линии Ca II (393,239 нм) в атомно-эмиссионных спектрах крови

Настоящее исследование с использованием метода ЛАЭМС показало, что возбуждение двоекными лазерными импульсами анализируемой поверхности высохшей капли БЖ является перспективным направлением для полуколичественной оценки распределения эссенциальных элементов по диаметру капли и может быть со временем использовано для поиска маркеров заболеваний.

Результаты таких оценок могли бы служить основой при проведении диагностических исследований, поскольку на начальных стадиях развития болезни общее содержание макроэлементов в БЖ пациентов, как правило, лежит в пределах нормы.

Список литературы

1. Максимов, С. А. Морфология твердой фазы биологических жидкостей как метод диагностики в медицине / С. А. Максимов // Бюллетень сибирской медицины. – 2007. – № 4. – С. 80–85.

This work presents the development of the methods intended for quantitative estimation of the local spatial distribution of vitally important elements in dried drops of human blood and blood plasma with the use of multichannel local atomic-emission spectrometry. The results of these estimates may form the basis for diagnosis of different diseases.

Савков Александр Владимирович, магистрант кафедры лазерной физики и спектроскопии Белорусского государственного университета, Беларусь, г. Минск, savkov.00@mail.ru.

Научный руководитель - *Зажогин Анатолий Павлович*, доктор физико-математических наук, профессор кафедры лазерной физики и спектроскопии БГУ, Минск, Беларусь, zajogin_an@mail.ru.

Емельяненко Евгений Владимирович, МГЭИ им. А. Д. Сахарова БГУ, Минск Беларусь, zheka-ava@mail.ru.

Научный руководитель – *Тарутин Игорь Германович*, доктор технических наук, профессор, РНПЦ ОМР им. Н. Н. Александрова, Минск, Беларусь, itarutin@tut.by.

УДК 621.793.2:539.234

С. В. СВЯТОХО

СИНТЕЗ ПЛЁНОК SiO₂ ИЗ ИОННЫХ ПУЧКОВ ТЕТРАЭТОКСИСИЛАНА, КИСЛОРОДА И ХЛАДОНА-218

Исследованы процессы синтеза пленок SiO₂ прямым осаждением из ионных пучков. Была достигнута высокая скорость осаждения 4,33 нм/с. Установлено, что добавка кислорода улучшает оптические характеристики пленок. Использование хладона позволило уменьшить диэлектрическую постоянную и потери.

Разработка процессов формирования тонкопленочных покрытий с заданными параметрами является актуальной проблемой. Основными в настоящее время методами получения тонких пленок являются термическое испарение, ионное распыление, плазмохимическое осаждение из газовой фазы. Возможности этих методов ограничены возможностью управления энергией осаждаемых частиц, отсутствием направленного переноса и точного прямого контроля количества осаждаемого вещества.

Метод прямого осаждения из ионных пучков предполагает использование только рабочего газа, стоимость которого намного ниже стоимости мишеней и материалов для испарения [1]. Такой способ позволяет контролировать энергию и плотность потока осаждаемых частиц, направленность ионного пучка, контроль скорости нанесения, оказывающих влияние на свойства формирующегося покрытия.

В настоящей работе изучено влияние состава рабочего газа и режимов нанесения на скорость нанесения V_n и на характеристики покрытий из диоксида кремния, полученных прямым осаждением из ионных пучков тетраэтоксисилана (ТЭОС), кислорода и хладона-218.

Для нанесения покрытий использовалась модернизированная установка вакуумного напыления ВУ-1А, оснащенная ионным источником на основе торцевого холловского ускорителя (ТХУ). Покрытия наносились на подложки из оптического стекла К8 и кремния, устанавливаемые на неподвижный держатель с возможностью их предварительного нагрева. В качестве рабочих газов использовалась смесь ТЭОС и кислорода. Остаточный вакуум в процессе нанесения не превышал значения $5,3 \cdot 10^{-3}$ Па. Температура подложки составляла около 350 К. Режимы нанесения представлены в таблице 1.

Установлено, что определяющее влияние на V_n оказывает ток разряда I_p и, соответственно, плотность ионного потока на подложке, состав рабочего газа и температура подложки. Увеличение I_p и парциального давления ТЭОС приводит к существенному росту V_n до 4,33 нм/с, которая оказалась значительно выше, чем при использовании смеси 5 % SiH₄+95 % Ar [1]. Добавка к смеси ТЭОС+O₂ хладона-218 (C₃F₈) с парциальным давлением $6,3 \cdot 10^{-2}$ Па при токе разряда 3,0 А и напряжении на аноде 60 В позволила получить скорость нанесения около 3,73 нм/с.

Таблица 1 – Результаты формирования покрытий из смеси ТЭОС и кислорода

№ обр.	P _{O2} , Па	P _{ТЭОС} , Па	U _а , В	I _р , А	V _н , нм/с
1	–	$1,33 \cdot 10^{-1}$	100	2,0	2,83
2	–	$1,33 \cdot 10^{-1}$	100	5,0	4,33
3	–	$1,33 \cdot 10^{-1}$	125	5,0	3,00
4	–	$1,60 \cdot 10^{-1}$	60	2,5	2,08
5	–	$1,86 \cdot 10^{-1}$	80	2,5	3,60
6	$6,65 \cdot 10^{-2}$	$2,00 \cdot 10^{-1}$	60	3,0	2,16
7	$6,65 \cdot 10^{-2}$	$3,7 \cdot 10^{-1}$	60	3,0	4,33

Спектры оптического пропускания и поглощения определялись при помощи спектрофотометра МС-121. Измерения показали, что пленки имели низкое поглощение и пропускание на уровне 83–96 %, причем последнее увеличивается с ростом парциального давления кислорода (рисунок 1).

Измерение ИК спектров пропускания осуществлялось с помощью FTIR спектрометра Vertex 70 в диапазоне 400...2500 см⁻¹. В этом диапазоне пленки имели четыре полосы поглощения: полосу около $\nu_s = 800$ см⁻¹, соответствующую валентным симметричным колебаниям Si → O ← Si; полосу около $\nu_{as} = 1085$ см⁻¹, соответствующую валентным антисимметричным колебаниям Si ↔ O ← Si; полосу около $\delta_{as} = 450$ см⁻¹, соответствующую деформационным дважды вырожденным колебаниям Si – O – Si, а также полосу поглощения около 680 см⁻¹, которая может соответствовать колебаниям связей Si–C или Si–H. Полученное

покрытие представляло собой двухфазную смесь кремния и диоксида кремния. По положению основной полосы поглощения был определен состав покрытий, который соответствовал $\text{SiO}_{1,75...1,76}$.

Фторированные пленки диоксида кремния являются перспективными материалами с пониженной диэлектрической постоянной для использования в качестве межуровневого диэлектрика [2]. Было проведено измерение емкости и тангенса диэлектрических потерь структуры Ni/SiOF/Si с использованием измерителя E7-20 в частотном диапазоне 50 Гц – 1МГц. Результаты измерений представлены на рисунке 2. Исследовалось влияние парциального давления хладона в рабочем газе на вышеуказанные параметры структуры Ni/SiOF/Si.

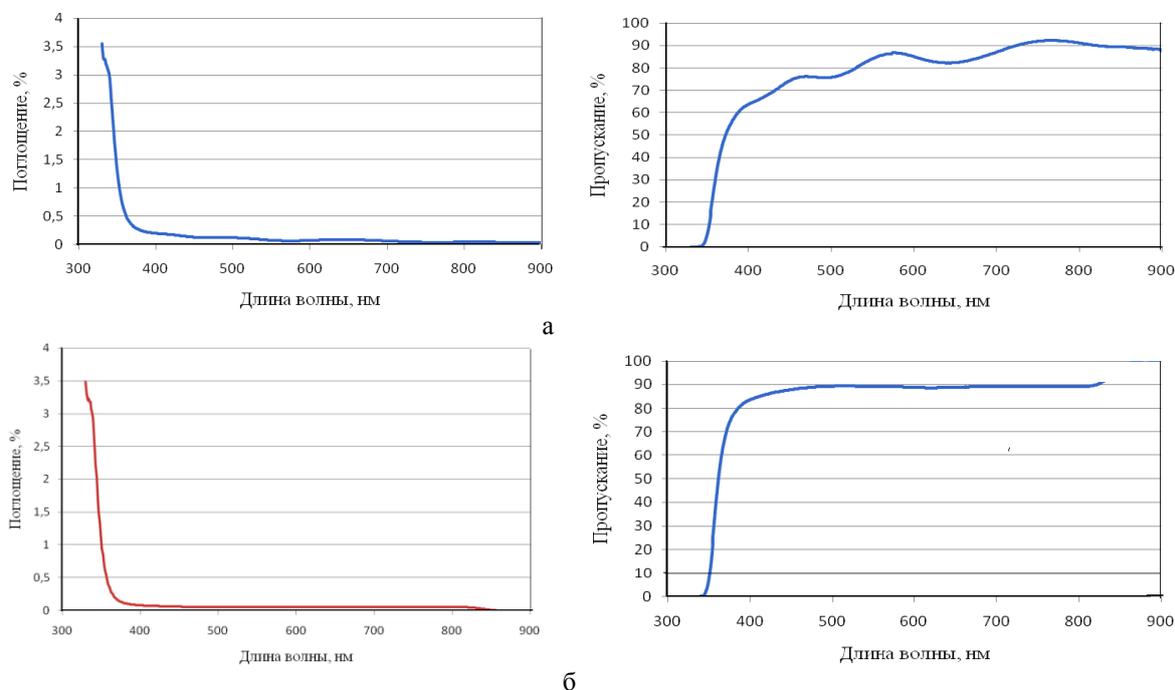
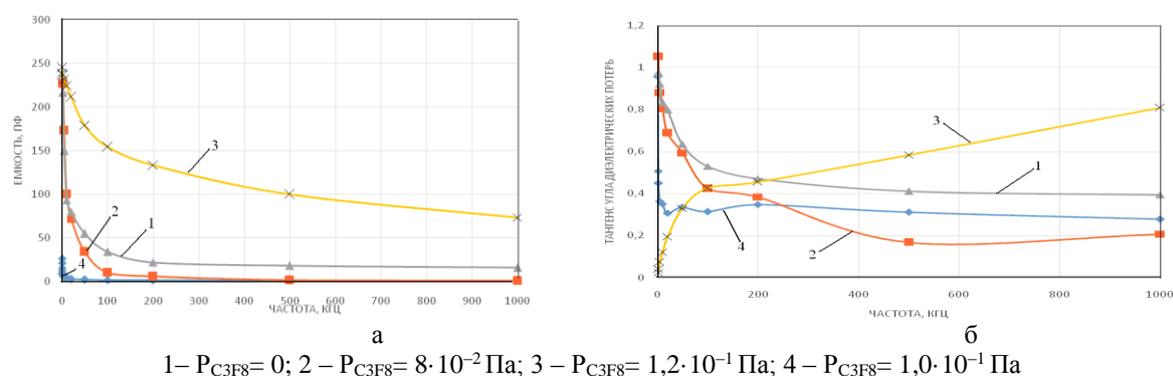


Рисунок 1 – Спектры поглощения и пропускания пленок, синтезированных при отсутствии кислорода (а) и при давлении кислорода $6,65 \cdot 10^{-3}$ Па (б)



1 – $P_{\text{C}_3\text{F}_8} = 0$; 2 – $P_{\text{C}_3\text{F}_8} = 8 \cdot 10^{-2}$ Па; 3 – $P_{\text{C}_3\text{F}_8} = 1,2 \cdot 10^{-1}$ Па; 4 – $P_{\text{C}_3\text{F}_8} = 1,0 \cdot 10^{-1}$ Па

Рисунок 2 – Частотная зависимость емкости (а) и тангенса диэлектрических потерь (б) структуры Ni/SiOF/Si

Анализ зависимостей показал, что повышение парциального давления хладона приводит к увеличению диэлектрических потерь. Оптимальное давление хладона должно не превышать $1,0 \cdot 10^{-1}$ Па. Это также будет способствовать снижению емкости и, соответственно, диэлектрической постоянной пленки SiOF.

Список литературы

1. Телеш Е. В. Формирование оптических покрытий прямым осаждением из ионных пучков. / Е. В. Телеш, Н. К. Касинский // Контенант, 2014. – Т. 13. – № 2. – С. 27–30.
2. Kim, Y. H. Infrared spectroscopy study of low – dielectric – constant fluorine – incorporated and carbon – incorporated silicon oxide films / Y. H. Kim, M. S. Sung, H. J. Kim // J. of Applied Physics. – 2001. – V. 90. – № 7. – PP. 3367–3370.

Processes of synthesis of films SiO_2 by direct ion beam deposition are explored. High rate of deposition of 4,33 nm/s has been reached. It is positioned, that the oxygen additive refines optical performances of films. Use chladone has allowed to reduce a dielectric constant and losses.

Святохо Сергей Викторович, студент БГУИР, Минск, Беларусь, stelsyas777@gmail.com.

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

УДК 543.42:663.9

Д. А. СЕВКО, Н. Н. КУРЬЯН

ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОЭЛЕМЕНТНОГО ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ЛИСТЬЕВ ТАБАКА МЕТОДОМ РЕНТГЕНО-ФЛУОРЕСЦЕНТНОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

Проведено описание состава, процесса производства табака. Приведены данные по содержанию вредных химических элементов в табаке и их влияние на организм человека. Целью исследования является исследование элементного химического состава табака методами рентгено-флуоресцентного спектрального анализа. При помощи данного метода, в образцах табака, в малых количествах, были обнаружены вредные химических элементы, такие как свинец, кадмий и ртуть.

Табак – это травянистое растение семейства пасленовых. Основными производителями являются США и Китай, а также в больших количествах выращивают в России, Бразилии, Индии и Турции [1]. Более 4000 веществ содержат табачные изделия, из которых 60 вызывают рак. Химический состав табака зависит от сорта, условий выращивания, способа и времени сбора урожая, но в большинстве – от состава почвы. Сигареты в основном состоят из никотина, смолы, канцерогенов, нитрозаминов, угарного газа, полония-210, цианистого водорода, акролеина, оксидов азота, свободных радикалов, 76 металлов, шестивалентного хрома, никеля, кадмия, железа, радиоактивных компонентов [2].

В листьях табака может присутствовать существенное количество тяжелых металлов. Это можно объяснить способностью этого растения поглощать их из почвы. В прошлом для обработки растений табака в качестве пестицида применялся арсенат свинца. Поскольку ни свинец, ни мышьяк в почве не разлагаются, их до сих пор находят везде, где раньше применяли данный пестицид. Также важнейшим фактором появления тяжелых металлов в почве является удобрение. Наиболее опасные для жизнедеятельности организмов металлы это ртуть, свинец, кадмий и таллий.

При изготовлении табака главным фактором является здоровая почва, благоприятный климат, профессионализм сборщиков табака и хорошее оборудование. Сразу после того как листья табака собрали и высушили, их доставляют на табачные фабрики. Затем, в зависимости от марки, их смешивают с дополнительными ингредиентами. На фабриках производство табака состоит из четырех стадий: подготовка листового табака к резке; резка и подготовка табака к производству папирос и сигарет; изготовление, упаковка папирос и сигарет [2]. Химический состав табака необходимо знать для заключения об удовлетворении требованиям ГОСТ, пригодности при дальнейшем использовании, точного содержания требуемых химических элементов.

Описание установок. Исследование проводилось при помощи метода рентгено-флуоресцентного спектрального анализа (РФА). Метод рентгено-флуоресцентного спектрального анализа основан на фиксации и анализе спектра рентгеновской флуоресценции, полученного после воздействия на исследуемый материал первичного рентгеновского излучения. При облучении атом переходит в возбужденное состояние, сопровождающееся переходом электронов внутренних оболочек на более высокие квантовые уровни. В возбужденном состоянии атом пребывает время порядка одной микросекунды, после чего возвращается в исходное положение. При этом электроны с внешних оболочек либо заполняют образовавшиеся вакантные места, а излишек энергии испускается в виде фотона, либо энергия передается другому электрону из внешних оболочек. При этом каждый атом испускает фотоэлектрон с энергией строго определенного значения, например, железо при облучении рентгеновскими лучами испускает фотоны $K_{\alpha} = 6,4$ кэВ. Далее соответственно по энергии и количеству квантов судят о строении вещества [3].

Методика проведения исследований и полученные результаты.

Для исследований химического состава были взяты образцы табака экспортируемого из Бразилии, Китая и Танзании. Образцы были предоставлены фабрикой ОАО «Гродненская табачная фабрика «Неман». Перед проведением исследования образцы высушили в электропечи, при температуре 40 °С. Высушенные образцы тщательно измельчили в лабораторной мельнице. Из измельченного количества табака на весах сформировали навеску 0,1000 г \pm 0,0001 г. Указанную навеску спрессовали в таблетку диаметром 10 мм при помощи гидравлического пресса. В ходе исследования было выявлено 33 химических элемента, из которых: 16 – переходных металлов, 5 – постпереходных металлов, 3 – щелочноземельных металла, 2 – галогена, 2 – полуметалла, 2 – щелочных металла, 2 – неметалла, 1 – актиноид. В больших количествах были обнаружены такие химические элементы, как Са (~ 7908,7 мкг/г), Cl (~ 2217,27 мкг/г), К (~ 8904,08 мкг/г), S (~ 4681,244 мкг/г). Из полученных данных видно, что в образцах присутствуют определенные отличия, у образца из Бразилии, по отношению к другим образцам, не обнаружено Hg (ртуть) и Nb (ниобий), у образца из Китая не обнаружено Со (кобальт), Ва (барий) и Ge (германий), и у образца из Танзании Cr (хром), Ва (барий) и Ge (германий). На это мог повлиять процесс обработки табака. В образцах табака из Бразилии, Китая, Танзании, в

малых количествах, присутствуют такие вредные химические элементы как Cd (~ 0,85 мкг/г) и Pb (~ 1,5 мкг/г), в образцах из Китая и Танзании присутствует Hg (~ 1,05 мкг/г). Данные химические элементы особо опасны, так как имеют свойство накапливаться в организме, что в дальнейшем может привести к плачевным последствиям. При накоплении в почках кадмия, может вызвать гипертонию. Также кадмий способствует ухудшению умственных способностей, так как препятствует усвоению цинка. Ртуть вызывает артрит, аллергию, нарушает мозговую деятельность и структуру соединительной ткани в коленях и локтях. Ухудшает зрение, поражает почки. Приводит к выпадению зубов и так же, как и кадмий, ослабляет иммунную систему. Свинец часто становится причиной возникновения артрита, анемии, нарушения деятельности головного мозга, повышения возбудимости. Свинец, как и кадмий с ртутью, ослабляет иммунитет, вызывает слабость, способствует возникновению психических расстройств, также поражает почки, печень, препятствует усвоению кальция, что приводит к ослаблению костной системы.

Причиной появления в табаке этих опасных химических элементов является то, что они входят в состав химических удобрений, выхлопных газов различных двигателей. Вариация концентраций кальция (Ca), хлора (Cl), калия (K), серы (S) в зависимости от страны произрастания табака, представлена на рисунке 1.

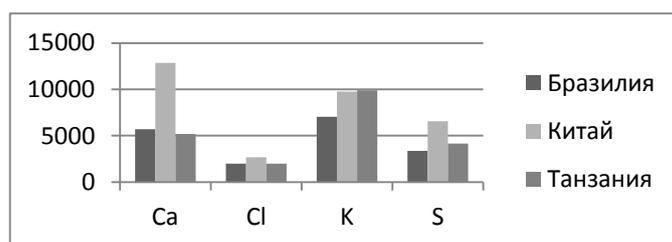


Рисунок 1 – Вариация концентраций кальция (Ca), хлора (Cl), калия (K), серы (S) в зависимости от страны произрастания табака

Концентрация кальция (Ca) в образце табака из Китая больше остальных в 2 раза и составляет 12865,2 мкг/г. Концентрация хлора (Cl) во всех странах примерно равная (~ 2300 мкг/г). Концентрация калия (K) для образцов табака из Китая и Танзании не имеет больших различий (~ 9800 мкг/г), но концентрация табака из Бразилии меньше в 1,5 раза. Концентрация серы (S) в образце табака из Китая выше образца из Танзании в 1,5 раза, а образца из Бразилии в 2 раза и составляет 6542,81 мкг/г. Применение метода рентгено-флуоресцентного спектрального анализа для образцов листьев табака позволило обнаружить порядка 33 химических элементов в различных количествах. В исследованных образцах в малых количествах имеются вредные химических элементы, такие как свинец, кадмий и ртуть, кроме образца из Бразилии, там ртуть отсутствует. Чтобы избавиться от содержания вредных химических элементов необходимо выращивать табак вдали от дорог, а также следить за процессом производства, составом удобрений и обработкой табака пестицидами.

Список литературы

1. Всё о табаке [Электронный ресурс]. /AyZdorov.ru/– Режим доступа: http://www.ayzdorov.ru/kyrenie_sposobi_tabak.php. – Дата доступа: 01.06.2015.
2. Производство табачных изделий [Электронный ресурс]. / Информационный портал «Пищевик» – Режим доступа: <http://mpnrik.ru/publ/1197-proizvodstvo-tabachnyh-izdeliy.html>. – Дата доступа: 01.06.2015.
3. Рентгенофлуоресцентный анализ. [Электронный ресурс]. / Евролаб. / – 2015. – Режим доступа: http://www.eurolab.ru/rfa_analiz. – Дата доступа: 13.09.2015.

In introduction the object of research – tobacco leaves is specified. The description of structure and production of leaves of tobacco, and also the content of harmful chemical elements and their influence on an organism is carried out. Research objective is receiving a chemical composition of tobacco by methods of the spectral analysis. By means of the X-ray fluorescent spectral analysis, in tobacco samples, in small quantities, elements, such as lead, cadmium and mercury were found harmful chemical.

Севко Дмитрий Алексеевич, студент физико-технического факультета ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь, sevko93@mail.ru.

Курьян Николай Николаевич, аспирант физико-технического факультета ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь, kurian90@mail.ru.

Научный руководитель – *Зноско Казимир Францевич*, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры лазерной физики и спектроскопии ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕМЕНТНОГО ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПЛАСТИКОВЫХ ОКОН МЕТОДОМ РЕНТГЕНО-ФЛУОРЕСЦЕНТНОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

Проведено описание состава и процесса производства пластиковых окон. Целью данного исследования является рентгено-флуоресцентный спектральный анализ (РФА) пластиковых окон. С помощью данного метода в образцах пластиковых окон были обнаружены вредные химические элементы, такие как Cd, Pb, Hg и As.

Поливинилхлорид (ПВХ), из которого изготавливаются современные пластиковые окна, является одним из самых ранних искусственных материалов, созданных учеными. Первым крупнейшим в мире производителем поливинилхлорида, сохранившим лидерство по сей день, стал немецкий химический концерн «BASF SE», начавший выпуск ПВХ в промышленных масштабах в 1931 году [1].

Производственный процесс пластикового профиля состоит из следующих этапов: подготовка смеси сырья (поваренная соль, нефть и газ); ее разогрев, пластификация и формовка профиля; калибровка и охлаждение; резка, упаковка и складирование готовой продукции [2].

Поливинилхлорид относится к группе термопластов. Исходным веществом для ПВХ, в первую очередь, является поваренная соль (хлорид натрия), из которой в результате электролиза высвобождается газообразный хлор. Во-вторых, используется нефть и газ – также натуральное сырье, из которого в результате крекинга получают газообразный этилен. В последующем производится хлорирование этилена (43 % этилена + 47 % газообразного хлора). Полученный полуфабрикат представляет собой винилхлорид (ВХ) в виде жидкого газа. В такой форме ВХ не применяется. В последующем в результате полимеризации получается поливинилхлорид (ПВХ) в виде порошка белого цвета, устойчивого химического соединения. Для производства оконных профилей в порошкообразный поливинилхлорид добавляют стабилизаторы, пигменты, модификаторы и вспомогательные добавки. Процесс получения ПВХ производится в соответствии с установленными нормами, это замкнутый процесс с соблюдением необходимых мер для безопасности окружающих [3].

Используемая аппаратура. Исследование проводилось при помощи рентгено-флуоресцентного спектрального анализа (РФА). Метод рентгено-флуоресцентного анализа основан на измерении интенсивности характеристического рентгеновского излучения атомов химических элементов при возбуждении их рентгеновским излучением с помощью миниатюрной рентгеновской трубки. Получаемый спектр состоит из набора аналитических линий в диапазоне от 1,0 до 34,5 кэВ. Регистрация интенсивностей осуществляется при помощи многоканального спектрометра с энергодисперсионным полупроводниковым детектором (Si-p-i-n диод) с термоэлектронным охлаждением. Специализированное программное обеспечение дает возможность построить наиболее вероятную модель спектра, обнаружить аналитические линии спектра в присутствии большого количества элементов в пробе (15-30 элементов), определить массовую долю элемента и точный вес объекта [4].

Методика проведения исследований и полученные результаты. Для исследования элементного химического состава пластиковых окон использовались образцы ПВХ следующих марок: КВЕ, Brusbox и Kening. Перед началом исследования была проведена подготовка проб к измерениям. При помощи напильника по металлу от каждого из образцов была получена стружка. Полученную стружку высушили в низкотемпературной лабораторной электропечи при температуре 40 °С. Высушенные образцы измельчают в лабораторной мельнице. Из измельченного количества пластиковой стружки на весах формируют навеску 0,1000 г ± 0,0001 г. Указанную навеску спрессовывают в таблетку диаметром 10 мм при помощи гидравлического пресса.

В ходе исследования в образцах ПВХ было выявлено 34 химических элемента, из которых: 1 – галоген, 2 – неметалла, 3 – щелочноземельных металла, 5 – постпереходных металлов, 17 – переходных металлов, 3 – полуметалла, 2 – щелочных металла, 1 – актиноид. В больших количествах были обнаружены такие химические элементы, как Cl (~ 384914,2 мкг/г), S (~ 20321,17 мкг/г), Ca (~ 10358,9 мкг/г), Pb (~ 5009,4 мкг/г), Ti (~ 2444,6 мкг/г) и Fe (~ 1098,3 мкг/г). Анализ полученных данных указывает на отличия валовых концентраций. У образца под маркой Brusbox отсутствуют такие химические элементы как Co, Ge и U; у образца под маркой КВЕ отсутствуют Ba, Y, Mo, W; у образца под маркой Kening отсутствуют Sr, Y, Co, Mo, Zr, Nb и U. На это могли повлиять различные факторы при производстве пластиковых окон.

В образцах ПВХ присутствуют вредные химические элементы Cd (~ 2,289 мкг/г), Pb (~ 5009,4 мкг/г), Hg (~ 3,698 мкг/г) и As (~ 131,88 мкг/г). Высокую концентрацию вредных химических элементов, по отношению к другим образцам, имеет образец под маркой Brusbox. Данные ядовитые вещества снижают защитные свойства организма, вызывают поражение печени и почек, бесплодие, рак. Но вред для здоровья человека эти химические элементы могут представлять лишь при попадании в организм человека через органы дыхания большого количества мелкоизмельченного пластика или паров расплавленного полимера. Выделение токсичных веществ из поливинилхлорида в воздух происходит только при очень высоких температурах – от 225 °С до 475 °С, если же температура не поднимется выше 60 градусов, то этот материал не нанесет вред

здоровью человека. Приведённые выше вредные химические компоненты отвечают за прочность конечного продукта, его светостойкость, устойчивость к ультрафиолетовым лучам, атмосферным осадкам и перепадам температур, цветовой оттенок, качество поверхности и прочность. Они присутствуют в стабилизаторах, модификаторах, красящих пигментах и различных вспомогательных добавках, которые добавляются в порошкообразный ПВХ, при производстве оконных профилей.

Применение метода рентгено-флуоресцентного спектрального анализа для элементного состава образцов пластиковых окон различных марок позволило обнаружить порядка 34 химических элемента в различных количествах. В образцах были выявлены вредные химические элементы такие как Cd (кадмий), Pb (свинец), Hg (ртуть) и As (мышьяк). Но сам поливинилхлорид безопасен для человека и окружающей среды. Все добавки присутствуют в нем в связанном состоянии, поэтому лишены реакционных способностей. Продукция из него находит применение в медицинских учреждениях, в частности, для производства емкостей для хранения донорской крови, ее могут использовать астматики и аллергики. В настоящее время при производстве ПВХ заменяют использование стабилизаторов, с содержанием кадмия, свинца, ртути и мышьяка на более безопасные стабилизаторы, на основе кальция и цинка – эти металлы безопасны даже в чистом виде. Появились также профили, стабилизированные на основе двуокиси титана: они обладают более высоким качеством и стойкостью к атмосферным и механическим воздействиям.

Список литературы

1. История окон ПВХ [Электронный ресурс]. / «ТехЭнергоСтрой». – Режим доступа: <http://tehenergostroy.ru/history.html>. – Дата доступа: 25.09.2015.
2. Окна ПВХ — подробная информация [Электронный ресурс]. / «Эксперт ремонта». – Режим доступа: http://rem-video.ru/articles/window/pvc/okna_pvh_%E2%80%94%94_podrobnaya_informatsiya. – Дата доступа: 26.09.2015.
3. Что такое ПВХ? [Электронный ресурс]. / «Строительные материалы buig.ru» / – Режим доступа: <http://www.buig.ru/4/310/e32305d/>. – Дата доступа: 26.09.2015.
4. Рентгенофлуоресцентный анализ. [Электронный ресурс]. / Евролаб. – 2015. – Режим доступа: http://www.eurolab.ru/rfa_analiz. – Дата доступа: 13.09.2015.

In the introduction you specify the object of study – plastic Windows. The description of the composition and process of production of plastic Windows. The aim of this study is x-ray fluorescence spectrum analysis (XRF) of plastic Windows. Using this method in samples of plastic Windows were found harmful chemical elements, such as Cd, Pb, Hg and As.

Сеvко Дмитрий Алексеевич, студент физико-технического факультета ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь, sevko93@mail.ru.

Курьян Николай Николаевич, аспирант физико-технического факультета ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь, kurian90@mail.ru.

Научный руководитель – *Зноско Казимир Францевич*, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры лазерной физики и спектроскопии ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь.

УДК 539.216.2

А. А. СИМАНЬКОВ

ФОРМИРОВАНИЕ МЕДНЫХ ТОНКОПЛЁНОЧНЫХ СЛОЁВ ДЛЯ ПРОЗРАЧНЫХ ПРОВОДЯЩИХ ПОКРЫТИЙ

Исследованы процессы формирования тонких медных пленок для прозрачных проводящих покрытий на стеклянных подложках ионно-лучевым распылением. Установлено, что оптимальная толщина пленок составляет 8–10 нм.

В настоящее время для изготовления прозрачных электродов, необходимых для солнечных батарей или образования сетки точек изображения на плоских панелях дисплеев, используются прозрачно-проводящие покрытия из смешанного оксида олова и индия (indium tin oxide – ИТО). Созданный на основе двух полупроводниковых материалов, ИТО обладает высокой проводимостью и прозрачностью, однако, по мере развития технологий, применять его становится все сложнее. Так, ИТО обладает невысокой прочностью, а потому неприменим для создания гибких дисплеев. Кроме того, природные запасы индия довольно ограничены, что уже сейчас приводит к росту стоимости ИТО.

Альтернативой этому материалу могут служить электроды на основе нановолокон серебра, обладающие хорошей электропроводностью, гибкостью и прозрачностью для видимого света, однако стоимость металла также не позволяет сделать прозрачные электроды на его основе достаточно дешевыми [1]. Удельное поверхностное сопротивление составляет 10–250 Ом при пропускании в видимом диапазоне 85–91 %. Диаметр нанопроволок менее 100 нм, а длина – 10 мкм и более. На рисунке 1, а приведен внешний вид поверхности такого электрода.

Авторы новой разработки, команда Бенджамина из Университета Дьюка в США разработала метод выращивания нановолокон из меди – широко распространенного и доступного металла, обладающего высокой электропроводностью. В своей работе ученые показали, что экспериментальные электроды на основе сетки нановолокон меди обладают прозрачностью, превышающей таковую у серебряных нанонитей, а также устойчивы к деформациям на изгиб.

Одним из вариантов использования меди является формирование тонкопленочных структур ИТО/Cu [2]. При этом важно найти оптимальную толщину пленки металла для получения низкого поверхностного сопротивления и приемлемого уровня пропускания в видимом диапазоне, что и являлось целью данных исследований.

Формирование покрытий осуществляли ионно-лучевым распылением мишени из меди марки М0. В качестве источника ионов использовался ускоритель с анодным слоем, который монтировался в вакуумном объеме установки УРМ 3.279.017 (рисунок 1 б).

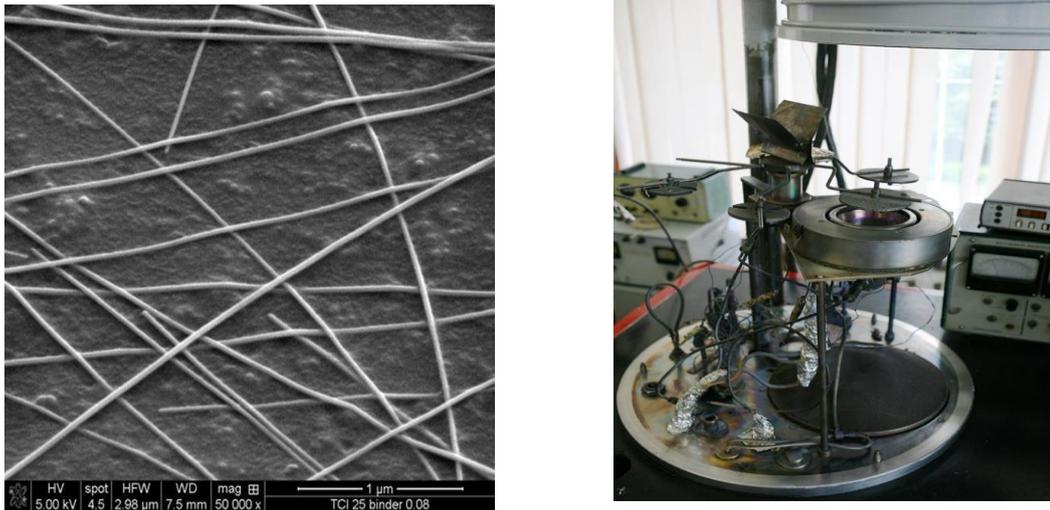


Рисунок 1 – Внешний вид поверхности прозрачного электрода из серебряной нанопроволоки (а) и внешний вид подколпачного объема установки (б)

Остаточный вакуум в процессе нанесения не превышал $4 \cdot 10^{-3}$ Па, рабочее давление аргона – $5,7 \cdot 10^{-2}$ Па, ускоряющее анодное напряжение – 3,0 кВ, ток мишени – 60 мА. Покрытия со скоростью 0,8 нм/с наносились на подложки из стекла К8 при температуре 293 К. Удельное поверхностное сопротивление измерялось с применением прибора ИУС-3, а величина пропускания – на спектрофотометре МС-121.

На рисунке 2, а приведена зависимость оптического пропускания на $\lambda=555$ нм от толщины пленки меди. Наблюдалось монотонное снижение прозрачности. Для использования в прозрачных электродах пропускание медной пленки должно быть не менее 50–60 %. Это соответствует толщине меди менее 10 нм. В тоже время увеличение толщины с 5 до 10 нм привело к уменьшению удельного поверхностного сопротивления в 3,5 раза (рисунок 2 б). Таким образом, оптимальная толщина меди в системе ИТО/Cu должна составлять 8–10 нм.

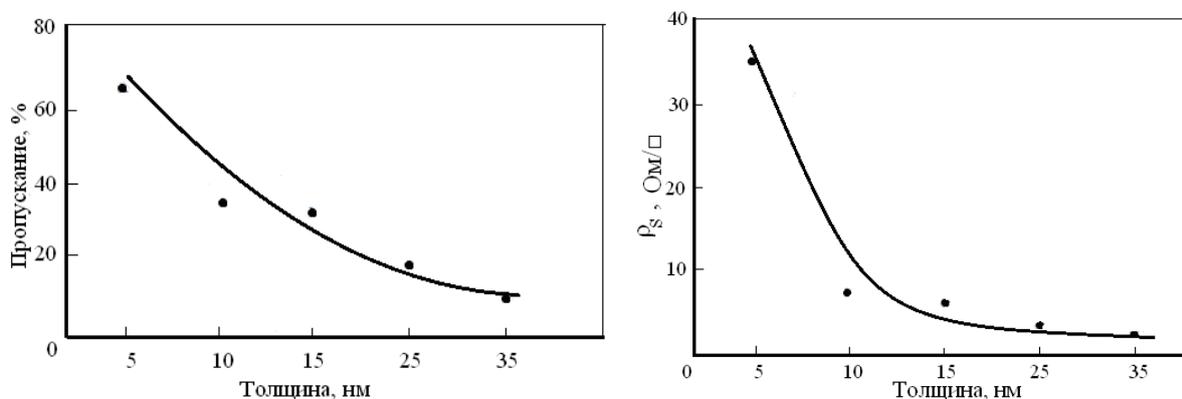


Рисунок 2 – Зависимость пропускания (а) и удельного поверхностного сопротивления (б) от толщины пленки меди

На рисунке 3 приведена спектральная зависимость пропускания медной пленки толщиной 5 нм. Наблюдался пик пропускания 74 % на длине волны ~600 нм. Похожие результаты были получены и другими

авторами [2]. Было достигнуто пропускание 75 % при использовании структуры ITO 50 нм/Cu 5 нм/ITO 45 нм. Удельное поверхностное сопротивление такой структуры составило 3,6 Ом/□.

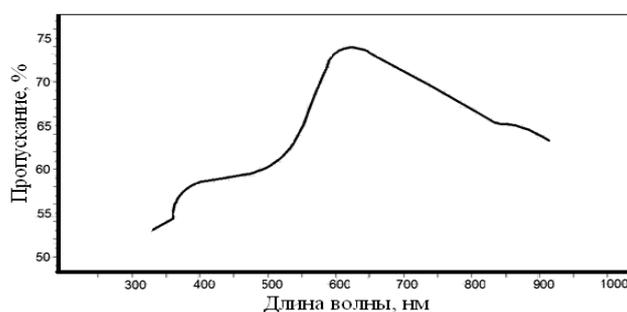


Рисунок 3 – Спектральная зависимость пропускания медной пленки толщиной 5 нм

Таким образом, применение тонких пленок меди в прозрачных проводящих покрытиях является весьма перспективным. Оптимизация режимов нанесения металла (повышение температуры подложки, ионная бомбардировка, термообработка) может позволить снизить сопротивление и улучшить пропускание.

Список литературы

1. Нисан, А. Выставка «Печатная электроника США 2013»: что изменилось за год? / А. Нисан // Вектор высоких технологий. – 2014. – № 1(6). – С. 8–11.
2. Kim, D. Properties of ITO/Cu/ITO multilayer films for application as low resistance transparent electrodes / D. Kim // Trans. on electrical and electronic materials. – 2009. – Vol. 10. – No 5. – PP. 185–186.

Processes of formation of thin copper films for the transparent conducting coatings on glass substrates are explored by an ion-beam sputtering. It is established, that the optimum thickness of films makes 8–10 nanometers.

Симаньков Александр Андреевич, студент БГУИР, Минск, Беларусь, simankov_a@mail.ru.

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

УДК 538.951+538.953

А. Л. СИТКЕВИЧ

ГЕОМЕТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МОНОЭЛЕМЕНТНЫХ НАНОЧАСТИЦ НА ОСНОВЕ ГПУ, ГЦК И ОЦК РЕШЁТОК

Целью исследования являлась разработка методики расчета кристаллографических орбит для сферических моноэлементных нанокристаллических частиц с различными размерами. Приведены координаты начальных точек, координационные числа и число атомов в частице, ограниченной 30-й координационной сферой. Основные принципы рассмотренной методики применимы не только к моноэлементным, но и к более сложным монокристаллам.

Анализ форм кристаллов выполнен для простейшей модели, в которой рассматривается моноэлементное вещество с изодесмическими межатомными связями. В этом случае можно использовать модели шаровых упаковок. Существует три вида таких упаковок: гранецентрированная кубическая (ГЦК), гексагональная плотнейшая (ГПУ) и объемноцентрированная кубическая упаковка (ОЦК).

На сфере определенного радиуса размещаются атомы с одинаковыми радиус-векторами относительно центра нанокристаллической частицы. Для определения координат атомов на любой из сфер необходимо взять координаты одной из точек на этой сфере, назовем ее исходной точкой, и подействовать на нее матричными элементами группы $m\bar{3}m$. Матрицы-генераторы точечной группы имеют вид [1]:

$$\left[\begin{array}{ccc|ccc|ccc} 0 & 0 & 1 & \bar{1} & 0 & 0 & \bar{1} & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & \bar{1} \end{array} \right] = [3_{[111]}, m_{(100)}, \bar{1}] \quad (1)$$

Точечная группа $m\bar{3}m$ позволяет для определения координат точек (атомов) на координационной сфере, и, следовательно, координационного числа, использовать метод получения кристаллографической орбиты, действуя на координаты исходной точки (атома) всеми элементами группы.

Если имеется точка с координатами (xyz) не зависимо от системы координат (в репере Бравэ или в

декартовой), то для всей совокупности гомологичных точек необходимо подействовать всеми матрицами группы на матрицу-столбец координат точки, выбранной за начальную. Если координаты этой точки ($x \neq y \neq z$) и x, y, z не принимают нулевые значения, то число таких точек, лежащих на одной координационной сфере, равно 48. Совокупность таких частиц образует атомную орбиту и число точек равно 48. Если между координатами исходной точки имеются какие-то связи, например, имеются равные друг другу координаты (xxz, xxx) или координаты с нулевыми значениями ($xx0, 00z, xy0$) то соответствующая им орбита называется частной. Если на точку с координатами ($xx0$) подействовать группой (1), то получим координаты всех точек, лежащих на одной координационной сфере ($N = 12$) $xx0, \bar{x}x0, x\bar{x}0, \bar{x}\bar{x}0, x0x, \bar{x}0x, x0\bar{x}, \bar{x}0\bar{x}, 0xx, 0\bar{x}x, 0x\bar{x}, 0\bar{x}\bar{x}$. Аналогичным образом получено число атомов для точек с координатами (xxz) – 24, (xxx) – 8, ($00z$) – 6, ($xy0$) – 24.

Количество атомов на частных орбитах описывается делителями порядка группы, то есть $t = 24, 16, 12, 8, 6, 3, 2$. Именно такие симметрии могут иметь полигоны на координационных сферах. В таблице 1 приведены характеристики координационных сфер с указанием N и кристаллографическими координатами начальной точки – $(xyz)_0$, координаты точки на сфере – $(xyz)_s$.

Таблица 1 – Кратность точек кристаллографических орбит для различных координат исходных точек $(xyz)_0$ и координаты точек на сфере (кристаллографической орбите) $(xyz)_s$

N	$(xyz)_0$	$(xyz)_s$
48	(xyz)	$\pm[(xyz), (x\bar{y}z), (xy\bar{z}), (x\bar{y}\bar{z}), (xzy), (x\bar{z}y), (x\bar{z}\bar{y}), (yzx), (y\bar{z}x), (y\bar{z}\bar{x}), (y\bar{z}\bar{x}), (yxz), (y\bar{x}z), (y\bar{x}\bar{z}), (y\bar{x}\bar{z}), (zxy), (z\bar{y}x), (z\bar{y}\bar{x}), (z\bar{y}\bar{x}), (zyx), (z\bar{y}x), (z\bar{y}\bar{x}), (z\bar{y}\bar{x})]$.
24	$(xy0)$	$\pm[(xy0), (x\bar{y}0), (yx0), (y\bar{x}0), (x0y), (x0\bar{y}), (y0x), (y0\bar{x}), (0xy), (0x\bar{y}), (0yx), (0y\bar{x})]$.
24	(xxz)	$\pm[(xxz), (x\bar{x}z), (x\bar{x}\bar{z}), (x\bar{x}\bar{z}), (xzx), (x\bar{z}x), (x\bar{z}\bar{x}), (x\bar{z}\bar{x}), (zxx), (z\bar{x}x), (z\bar{x}\bar{x}), (z\bar{x}\bar{x})]$.
12	$(xx0)$	$\pm[(xx0), (x\bar{x}0), (x0x), (x0\bar{x}), (0xx), (0x\bar{x})]$.
8	(xxx)	$(xxx), (x\bar{x}x), (x\bar{x}\bar{x}), (x\bar{x}\bar{x}), (x\bar{x}\bar{x}), (x\bar{x}\bar{x}), (x\bar{x}\bar{x}), (x\bar{x}\bar{x})$.
6	$(x00)$	$(x00), (x\bar{0}0), (0x0), (0\bar{x}0), (00x), (00\bar{x})$.

Запись $\pm[...]$ в таблице означает, что для определения координат точек на координационной сфере необходимо записать координаты, стоящие в квадратных скобках, а затем записать их, меняя знаки всех координат на противоположные.

На рисунке 1 представлены полиэдрические схемы координационных сфер ОЦК и ГПУ систем для первых 30 координационных сфер.

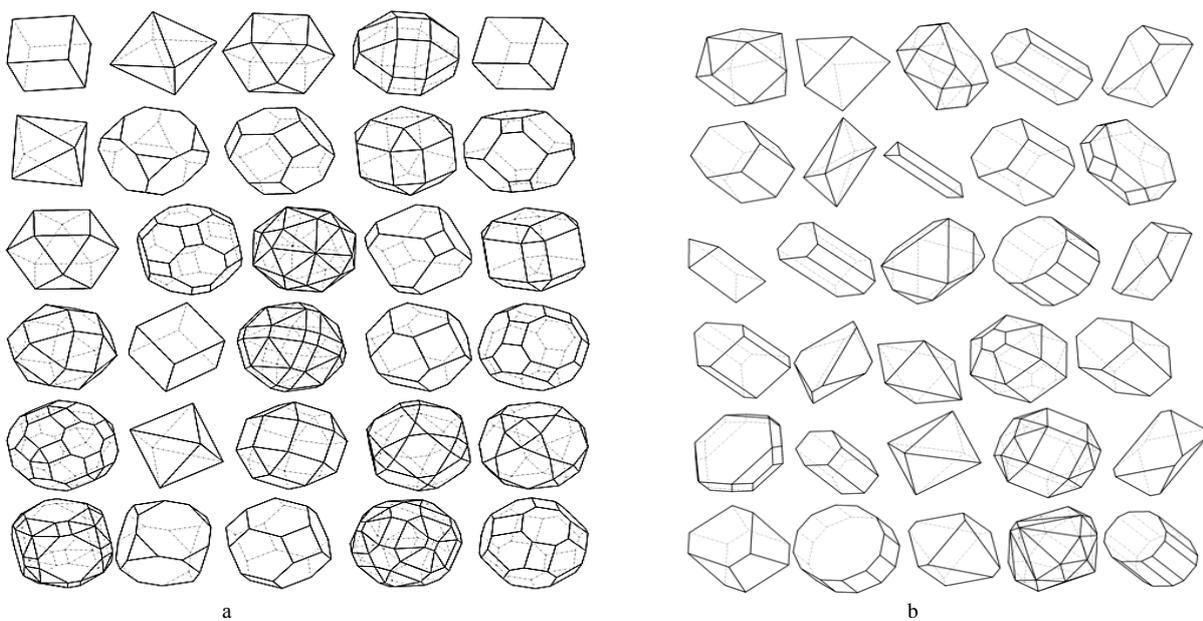


Рисунок 1 – Полиэдрические схемы координационных сфер: а) ОЦК, б) ГПУ

На рисунке 2а представлены схемы координационных сфер без учета их размера. В пределах 25-й координационной сферы число атомов равно 766. Исследования показали, что поверхностные полигоны с «некристаллографическими» числами углов образуются на координационных сферах с достаточно большими номерами (рисунок 2б).

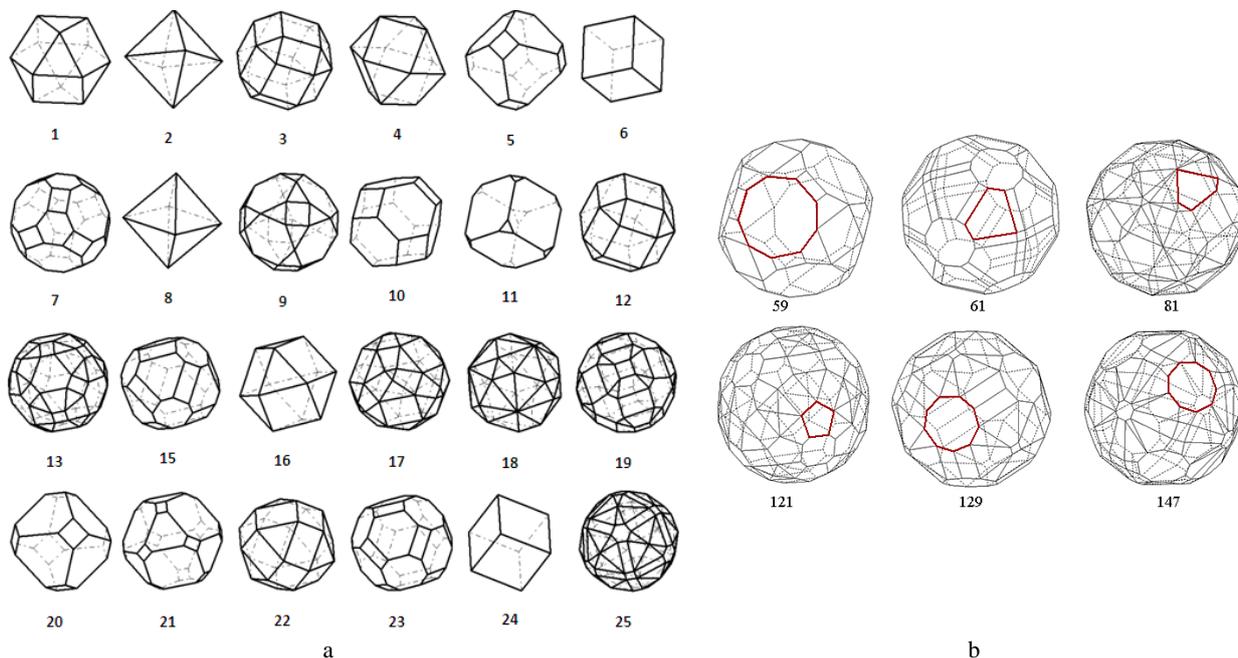


Рисунок 2 – а) схемы координационных сфер ГЦК систем с указанием их номеров, б) примеры координационных сфер с ретикулярными псевдопента-, псевдонаногональными конфигурациями

Приведенные изображения общих и частных правильных форм соответствуют совокупностям, когда грани формы имеют кристаллографические индексы (hkl) , связанные точечной симметрией макроскопического аналога. В реальных кристаллах в габитусе частиц могут существовать грани с различными (hkl) . Возможно и сочетание различных форм. В наночастицах возможны ситуации, когда внешние координационные сферы остаются незаполненными. В этом случае на поверхность нанокристалла выходят атомы координационных сфер с меньшими номерами [2]. Возникающие поверхностные дефекты способствуют образованию активных поверхностных центров. При этом увеличивается модифицирующая активность наночастицы, например, при создании полимерных композитов с металлическими наполнителями.

Список литературы

1. Вайнштейн, В. Б. Современная кристаллография / В. Б. Вайнштейн, Л. М. Инденбом, В. М. Фридкин. – М. : Наука, 1979. – 360 с.
2. Guozhong Cao. Nanostructures & Nanomaterials / Cao Guozhong. – London : Imperial College Press, 2004. – 433 p.

The aim of the study was to develop a method for calculating the crystallographic orbits for single-element spherical nanocrystalline particles with different sizes. Are given the coordinates of the initial points, coordination numbers and the number of atoms in the particle, 30 Restricted second coordination sphere. The basic principles discussed techniques are applicable not only to single-element, but also to more complex single crystals.

Ситкевич Анастасия Леонидовна, аспирант физико-технического факультета ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь, rotkevich_al@grsu.by.

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

УДК 538.95, 537.9

В. А. СКАЧКОВА, М. С. ЗЕЛЕНИНА

ЧЁРНЫЙ ФОСФОР. СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ

Проведен обзор степени изученности свойств объемного и однослойного черного фосфора и перспективных направлений его применения в электронике и оптоэлектронике.

В последнее время большое внимание уделяется изучению двумерных материалов, таких как графен, дихалькогениды переходных металлов, силицен и германен. Такое внимание они привлекают благодаря их уникальным свойствам, которые делают двумерные материалы перспективными для использования в качестве элементов электронных приборов. Фосфорен, представляющий собой монослой черного фосфора, активно изучается как перспективный 2D-материал. На рисунке 1 видно, что он занимает свою нишу относительно ширины запрещенной зоны среди двумерных материалов между графеном и дихалькогенидами переходных металлов [1], причем запрещенная зона соответствует спектру поглощения в области между видимым и инфракрасным светом. Это открывает черному фосфору перспективы применения в оптоэлектронике. Кроме того, фосфорен можно легко получить с использованием классического механического отшелушивания.

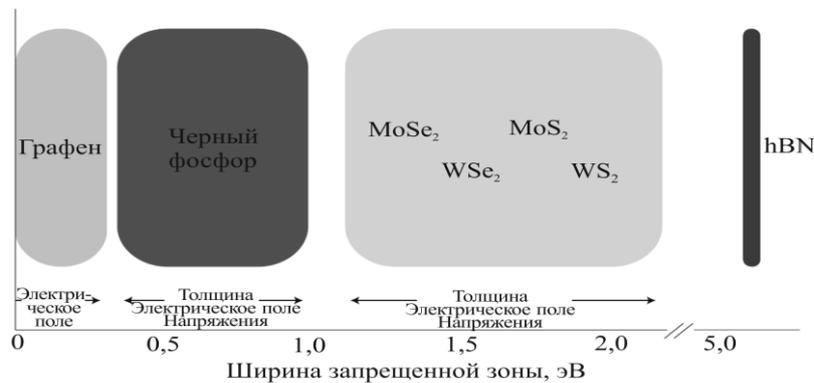


Рисунок 1 – Ширина запрещенных зон некоторых слоистых материалов, используемых в нанoeлектронике; hBN – гексагональный нитрид бора [1]

В отличие от других аллотропов фосфора, черный фосфор является химически стабильным, он не загорается при взаимодействии с воздухом и может выдерживать свыше 400 °С в воздушной среде не воспламеняясь. Черный фосфор, как объемный кристалл, по своей структуре похож на графит: слои черного фосфора связаны между собой связями Ван дер Ваальса с расстоянием d между слоями (рисунок 2, слева). При атмосферном давлении черный фосфор имеет орторомбическую структуру (Срс₂, 64) и является узкозонным полупроводником с прямой запрещенной зоной в точке Z, равной ~0,3 эВ. Элементарная ячейка состоит из 8 атомов (рисунок 2, справа). Каждый атом связан с тремя соседними атомами с длиной связи 2,18 Å [2].

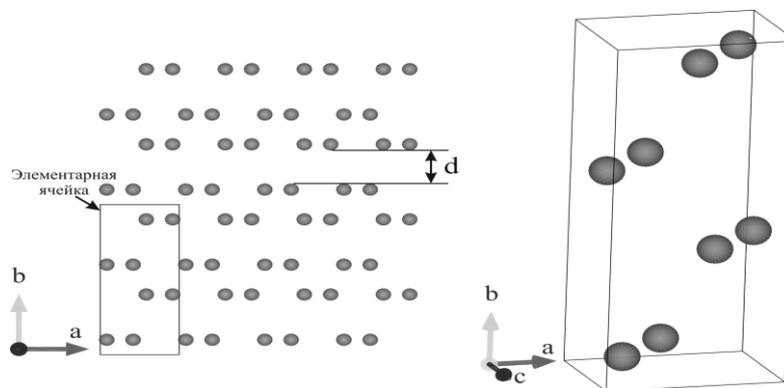


Рисунок 2 – Структура черного фосфора, вид сбоку (слева) и элементарная ячейка черного фосфора (справа)

Электронная структура черного фосфора определялась различными подходами, такими как метод самосогласованного псевдопотенциала и метод локальных орбиталей. Расчеты с использованием зонных структур показали анизотропию эффективных масс дырок и электронов.

Анизотропией обладает также и проводимость носителей заряда в черном фосфоре. Анизотропия подвижности связывается с тем, что перенос заряда внутри слоя отличается по механизму от переноса носителей заряда между слоями.

При определении точной ширины запрещенной зоны у монослоя фосфорена, исследователи столкнулись с проблемой, которая заключается в поверхностном окислении образца. Несмотря на эти трудности, численные методы помогли предсказать уникальные свойства монослоя черного фосфора. С использованием различных численных методов были получены разные значения ширины запрещенной зоны для отдельного слоя фосфорена: от 0,75 до 2 эВ [3]. Изучение пленок черного фосфора показало сильную зависимость ширины запрещенной зоны, подвижности носителей от числа слоев, из которых состоит пленка [3].

Таким образом, важной задачей является детальное исследование электрофизических свойств слоистого черного фосфора, природы связей между слоями материала, а также свойств квазидвумерного моноатомного слоя черного фосфора (фосфорена) и зависимости свойств материала от числа слоев с использованием теории функционала электронной плотности.

Список литературы

1. Churchill, H. O. H. Phosphorus joins the family / H. O. H. Churchill, P. Jarillo-Herrero // Nature Nanotechnology. – 2014. – Vol. 9. – P. 330–331.
2. Hultgren, R. The Atomic Distribution in Red and Black P and the Crystal Structure of Black P / R. Hultgren, N. S. Gingrich, B. E. Warren // J. Chem. Phys. – 1935. – Vol. 3. – P. 351–355.
3. Qiao, J. High-mobility transport anisotropy and linear dichroism in few-layer black phosphorus / J. Qiao, X. Kong, Z.-X. Hu [et al.] // Nature Communications. – 2014. – Vol. 5. – 4475.

Работа проводилась в рамках молодежного гранта БРФФИ на тему «Исследование в первопринципном подходе электронных свойств двумерных наноструктур кремния и германия и гетероструктур на их основе».

A review of the investigation degree of the properties of bulk and single-layer black phosphorus and promising areas of application in electronics and optoelectronics has been performed.

Скачкова Вероника Андреевна, аспирант БГУИР, Минск, Беларусь veranika.burko@gmail.com.

Зеленина Мария Сергеевна, магистрант БГУИР, Минск, Беларусь pooliateen@mail.ru.

Научный руководитель – *Степицкий Виктор Романович*, кандидат технических наук, доцент, факультет радиотехники и электроники БГУИР, Минск, Беларусь, vstem@bsuir.by.

УДК 537.311.322

К. А. СОЛЯНИКОВА

ВЛИЯНИЕ УПРУГИХ НАПРЯЖЕНИЙ В ТВЁРДОМ РАСТВОРЕ $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ НА ЭНЕРГИЮ ИОНИЗАЦИИ РАДИАЦИОННЫХ ДЕФЕКТОВ

Методом спектроскопии комбинационного рассеяния света исследовалась зависимость параметра решетки твердых растворов $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ ($x = 0 - 0,123$) от их состава. Показано, что релаксация упругих напряжений в растворе, обусловленная заменой атомов кремния атомами германия, происходит путем изменения длин связей и угла между ними. Установлено, что внутренние напряжения в решетке приводят к увеличению энергии ионизации радиационных дефектов.

Спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС) является экспрессной, информативной и неразрушающей методикой для определения оптических свойств и анализа состава твердых растворов $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$. Однако на положение пиков КРС существенное влияние оказывают механические напряжения, связанные с несоответствием ковалентных радиусов атомов германия и кремния. В настоящей работе исследуется механизм релаксации напряжений.

Исследования проводились на объемных монокристаллических образцах твердых растворов $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ ($x = 0 - 0,123$), выращенных методом электронно-лучевой плавки. Спектры КРС записывались при комнатной температуре с помощью спектрометра Nanofinder High End (Lotis ТП).

На рисунке 1 представлен спектры КРС для $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ в области однофононной линии (520 см^{-1}), обусловленной колебанием связи Si-Si по мере увеличения доли германия X . Видно, что частота пика уменьшается от $519,64 \text{ см}^{-1}$ до $512,36 \text{ см}^{-1}$ в диапазоне изменения $X = (0,0058-0,123)$.

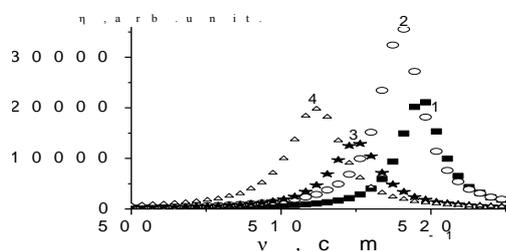


Рисунок 1 - Смещение пика Si-Si в зависимости от содержания германия X в твердом растворе $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$
 X : 1 – 0,0058; 2 – 0,029; 3 – 0,076; 4 – 0,123

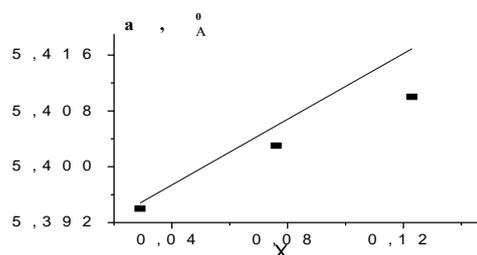


Рисунок 2 – Зависимость постоянной решетки твердого раствора $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ от X

Зависимость частоты пика от X может быть объяснена в модели ангармонического кристалла за счет изменения длины связи между атомами при релаксации решетки в процессе образования твердого раствора. Действительно, в ангармоническом приближении следует учитывать, что возвращающая сила не подчиняется

закону Гука, а нелинейно зависит от смещения в соответствии с выражением:

$$F = -\beta x + \gamma x^2.$$

Тогда для частоты максимума пика можно получить соотношение:

$$\Delta\omega/\omega = \gamma(x-x_0)/\beta,$$

из которого видно, что только в ангармоническом приближении, когда величина γ не равна нулю будет наблюдаться изменение частоты пика при изменении длины связи. Из данных рис. 1 на основании соотношения Грюнайзена [1] может быть найдена зависимость постоянной решетки в твердом растворе $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ от x , которая представлена на рис. 2. Сплошной линией на этом рисунке приведен линейный закон Вегарда.

Как известно [1], кристаллический релаксированный раствор $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ при комнатной температуре является термодинамически стабильным случайным раствором. В связи с этим возникает вопрос о зависимости длин связей Si–Si, Si–Ge и Ge–Ge от состава.

В теории твердых растворов обычно рассматривают два предельных случая [5].

1. Длина связи между атомами есть величина постоянная, равная сумме радиусов составных элементов, и не зависит от состава, т.е. релаксация упругих напряжений происходит за счет незначительного искажения углов между связями (предел Паулинга).

2. Если энергетически более выгодно, длины связей изменяются с составом линейно, без искажения углов между связями (предел Вегарда).

Для определения вклада указанных механизмов снятия упругих напряжений, связанных с различием в размерах атомов, анализируется степень отклонения зависимости от линейной. В нашем случае зависимость $a = a(x)$ сублинейна. Это с учетом данных [1] свидетельствует о том, что релаксация упругих напряжений в $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ происходит как за счет изменения длин связей, так и угла между ними.

В работе также приводятся результаты о корреляции изменения параметра решетки и энергии ионизации радиационных дефектов, измеренной методом нестационарной емкостной спектроскопии глубоких уровней (рис. 3).

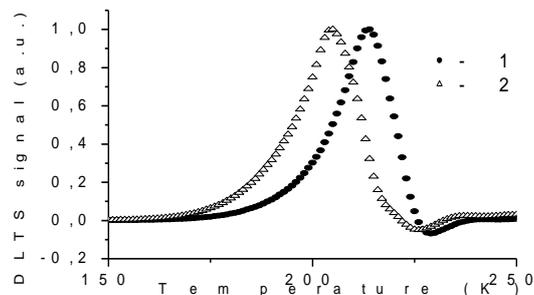


Рисунок 3 – DLTS спектр $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$. а) $x = 1 - 0,026$ и $2 - 0,055$

Установлено, что энергия ионизации $\Delta E = 0,35$ and $0,42$ эВ для равных $0,026$ и $0,055$ соответственно.

Список литературы

1. Vasin, A. S., Vikhrova, O. V., Vasilevskiy, M. I. Phonon modes and Raman scattering in SiGe nanocrystals-microscopic modeling !0, 701–704 (2013).
2. Lang, D. V., Appl. J. Phys. – 54, 1974, 3023 p.

The method of spectroscopy of combinational dispersion of light investigated dependence of parameter of a lattice of solid $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ solutions ($x = 0 - 0,123$) from their structure. It is shown that the relaxation of elastic tension in solution caused by replacement of atoms of Si with atoms Ge occurs by change of lengths of communications and a corner between them. It is established that internal tension in a lattice leads to increase in energy of ionization of radiation defects.

Соляникова Кристина Анатольевна, студентка 5 курса физического факультета БГУ, Минск, Беларусь, tina10893@mail.ru.

Научный руководитель – Покотило Юрий Мефодьевич, кандидат физико-математических наук, доцент БГУ, Минск, Беларусь, pokotilo@bsu.by.

УДК 532.133/14:678

С. А. СТЕЦЕНКО, А. В. ХОРОЛЬСКИЙ

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКТАМЕТИЛТРИСИЛОКСАНА

По экспериментальным данным о температурной зависимости плотности и кинематической вязкости октаметилтрисилоксана 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. Целью нашей работы является выяснение влияния молекулярного строения кремнийорганической жидкости на термодинамические характеристики её вязкого течения.

Октаметилтрисилоксан $((\text{CH}_3)_3\text{SiO})_2\text{SiO}(\text{CH}_3)_3$ – кремнийорганическая жидкость, которая благодаря химической инертности, взрывобезопасности, негорючести, гидрофобности, нетоксичности, стойкости к окислению и термическому распаду, широко используется в качестве теплоносителя, гидравлической и демпфирующей жидкости. Химическое строение кремнийорганических жидкостей отличается соединением атома кремния с двумя метильными группами и слабополярной связью Si-O-Si , которая обеспечивает гибкость линейной молекулы. Для промышленного использования кремнийорганических жидкостей как рабочего тела одной из основных технических характеристик является вязкость [1].

Проведены измерения плотности и коэффициента кинематической вязкости октаметилтрисилоксана. Исследования проводились в интервале температур 183–303 К. Плотность ρ измеряли пикнометрическим методом с точностью 0,05 %, кинематическую вязкость ν – капиллярным вискозиметром с точностью 2 % [2]. Результаты измерений и расчетов представлены в таблице 1. Результаты измерений свидетельствуют о том, что температурная зависимость $\rho = \rho(T)$ носит линейный характер.

Таблица 1 – Реологические свойства октаметилсилоксана в зависимости от температуры

T, K	193	213	253	273	303
$\rho, \text{кг/м}^3$	921,0	901,0	859,8	839,2	810,0
$\nu \cdot 10^6, \text{м}^2/\text{с}$	10,31	5,55	1,98	1,43	1,11
$\eta_s \cdot 10^3, \text{Па} \cdot \text{с}$	9,5	5,0	1,7	1,2	0,9

Убедившись в линейности функции $\ln \nu = f(T^{-1})$ (рис. 1), мы использовали для описания температурной зависимости коэффициента кинематической вязкости теорию Эйринга [3], в соответствии с которой:

$$\nu = \frac{hN_A}{M} \exp\left(\frac{\Delta G_\eta^\ddagger}{RT}\right) = \frac{hN_A}{M} \exp\left(-\frac{\Delta S_\eta^\ddagger}{R}\right) \exp\left(\frac{\Delta H_\eta^\ddagger}{RT}\right), \quad (1)$$

где M – молярная масса; ΔG_η^\ddagger , ΔS_η^\ddagger , ΔH_η^\ddagger – энергия Гиббса, энтропия и энтальпия активации вязкого течения.

Используя полученные нами данные температурной зависимости коэффициента кинематической вязкости октаметилтрисилоксана, мы рассчитали энтальпию вязкого течения ΔH_η^\ddagger как тангенс угла наклона зависимости $\ln \nu$ от обратной температуры T^{-1} . При этом ΔH_η^\ddagger не должна зависеть от температуры:

$$\Delta H_\eta^\ddagger = R \frac{\partial(\ln \nu)}{\partial(T^{-1})}. \quad (2)$$

Для расчетов величины ΔS_η^\ddagger можно использовать соотношение:

$$\Delta S_\eta^\ddagger = \frac{\Delta H_\eta^\ddagger}{T_k^*}, \quad (3)$$

где T_k^* – температура колебательного 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].

Результаты расчетов термодинамических величин активации вязкого течения и некоторые другие характеристики октаметилтрисилоксана представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Термодинамические величины активации вязкого течения октаметилтрисилоксана

$M,$ кг / моль	$T_{\text{пл}}, \text{K}$	$T_{\text{пл}}, \text{K}$	n_D^{20}	$\Delta H_\eta^\ddagger,$ кДж / моль	$\Delta S_\eta^\ddagger,$ Дж / (моль · К)
0,23654	426	191	1,384	9,78	51,21

Как видно из таблицы 1, кинематическая вязкость постепенно уменьшается с повышением температуры. При плавлении проходит резкая смена механизма релаксации разрыва, перераспределение межмолекулярных связей. Температуру плавления можно рассматривать как колеблющуюся температуру процессов распределения и изменения числа межмолекулярных связей между молекулами в активном состоянии. Получив значение $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$ и $\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$, можно рассчитать коэффициент кинематической вязкости по формуле (1).

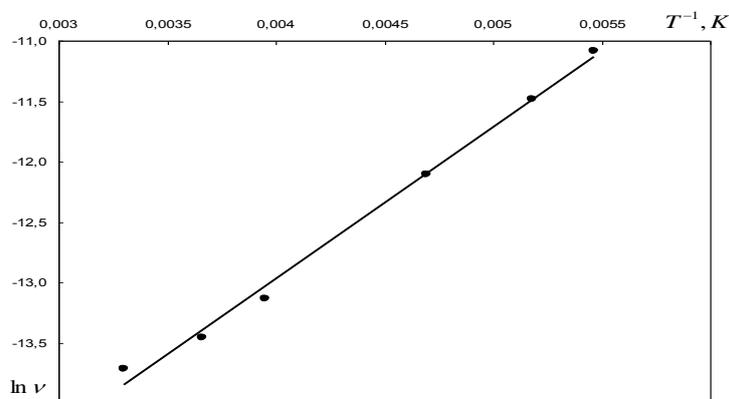


Рисунок 1 – Функциональная зависимость $\ln \nu = f(T^{-1})$

Список литературы

1. Соболевский, М. В. Свойства и области применения кремнийорганических продуктов / М. В. Соболевский, О. А. Музовская, Г. С. Попелева. – М. : Химия, 1975. – 296 с.
2. 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.
3. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей / Я. И. Френкель – Л. : Наука, 1975. – 375 с.
4. Шахпаронов М. И. Механизмы быстрых процессов в жидкостях / М. И. Шахпаронов. – М. : Высшая школа, 1985. – 352 с.

Based on the density and viscosity experimental data using the Eyring equation thermodynamic properties of viscous flow of octamethyltrisiloxane were calculated.

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

Хорольский Алексей Викторович, аспирант Полтавского национального педагогического университета имени В. Г. Короленко, Полтава, Украина, khorolskiy.alexey@gmail.com.

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

УДК 577.352+615.03

М. С. ТЕРЕХОВА, Д. В. ГРИГОРЬЕВА

ВЛИЯНИЕ ДИНИТРОЗИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА НА ИНДУЦИРОВАННЫЙ ГИПОХЛОРИТОМ ГЕМОЛИЗ ЭРИТРОЦИТОВ

Исследовано влияние ДНКЖ на гемолиз эритроцитов крови человека, инициированный хлорноватистой кислотой. Экспериментально продемонстрирован протекторный эффект ДНКЖ в отношении НОС1-индуцированного гемолиза эритроцитов. Показано, что преинкубация эритроцитов с ДНКЖ (0,5-50 мкМ) достоверно снижает скорость гемолиза, что свидетельствует об увеличении устойчивости эритроцитов.

Динитрозильные комплексы железа (ДНКЖ) (общая формула – $[(RS^-)_2Fe^+(NO^+)_2]$) в организме человека и животных являются донором монооксида азота (NO), который влияет на иммунную, а также центральную и периферическую нервную системы. Так как NO представляет собой важный физиологический мессенджер, уменьшение его концентрации в крови приводит к возникновению ряда заболеваний [1]. Дополнительное введение NO в составе ДНКЖ видится наиболее удобным способом решения проблемы дефицита NO из-за относительно невысокой стоимости и отсутствия появления толерантности к препарату, кроме того, ДНКЖ

может проявлять антиоксидантное действие [2]. По данным различных клинических испытаний, ДНКЖ может оказывать положительное действие при лечении сердечно-сосудистых заболеваний, для ускорения заживления ран и др. [3]. В настоящее время установлено, что ряд патологий, ассоциированных с нарушением метаболизма NO и возникновением окислительного/галогенирующего стресса, сопровождается, в том числе, нарушениями процессов микроциркуляции. Эритроциты – форменные элементы крови, деформируемость которых определяет способность клеток продвигаться по микроциркуляторному руслу. В условиях окислительного стресса устойчивость эритроцитов к гемолизу снижается [4]. В данной работе было исследовано, способен ли ДНКЖ защищать эритроциты от окислительного повреждения.

Эритроциты выделяли из капиллярной крови отмывкой центрифугированием в фосфатно-солевом буфере 5 мин при 1500 об/мин. Отмытые эритроциты инкубировали в течение 4 мин с различными концентрациями ДНКЖ, затем к смеси добавлялась хлорноватистая кислота (НОСI), инициирующая лизис клеток. НОСI – сильный окислитель, генерируемый миелопероксидазой нейтрофилов и моноцитов, вовлеченный в повреждение клеток и тканей при воспалении. Кинетика гемолиза изучалась с применением компьютеризированного спектрофотометра РВ2201 (СОЛАР, Минск, Беларусь), регистрируя изменение оптической плотности клеточной суспензии на длине волны 670 нм при 37°C и постоянном перемешивании. Для количественной оценки НОСI-иницированного гемолиза эритроцитов использовали такой параметр, как скорость гемолиза, которую определяли как тангенс угла наклона линейного участка кинетической кривой гемолиза.

Было установлено, что ДНКЖ вызывает дозо-зависимое снижение скорости гемолиза эритроцитов с выходом кривой «доза-эффект» на плато при концентрациях ДНКЖ выше 2,5 мкМ. Полученная зависимость скорости НОСI-индуцированного гемолиза эритроцитов от концентрации ДНКЖ хорошо аппроксимируется экспоненциальной зависимостью с коэффициентом детерминации $R^2 \approx 0,97$. Полученное уравнение имеет вид: $y = 0,46 \cdot \exp\left[-\frac{x}{1,29}\right] - 0,004$. Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что ДНКЖ способен защищать эритроциты от гипохлорита, продуцируемого миелопероксидазой, и, следовательно, может быть полезен для лечения заболеваний, ассоциированных с нарушением процессов микроциркуляции и воспалением.

Дальнейшие исследования покажут, способен ли ДНКЖ защищать эритроциты от повреждающего действия других активных форм кислорода и галогенов.

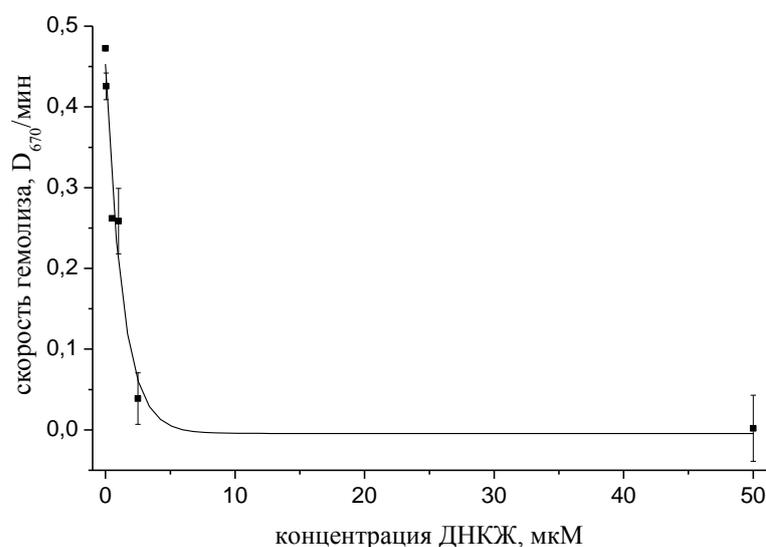


Рисунок 1 – Зависимость скорости НОСI-индуцированного гемолиза эритроцитов от концентрации ДНКЖ

Список литературы

1. Механизмы регуляции структурных и функциональных свойств клеток крови динитрозильными комплексами железа с глутатионом : отчет о НИР (заключ.) / Бел. гос. ун-т ; рук. темы Е. В. Шамова. – Минск, 2014. – 43 с. – № ГР 20122233.

2. Шумаев, К. Б. Антиоксидантные свойства динитрозильных комплексов железа / К.Б. Шумаев [и др.]. // V съезд биофизиков России : материалы докладов, Ростов-на-Дону, 4-10 окт. 2015 г. : в 2 ч. / РАН, М-во образования и науки РФ, Науч. совет РАН по биол. физике, Нац. ком. Рос. биофизиков, Южн. федер. ун-т, Моск. гос. ун-т им. М. В. Ломоносова, Ин-т биофизики клетки РАН, Ин-т теор. и эксп. биофизики РАН, Ин-т молек. биологии РАН ; отв. ред. А.Б. Рубин [и др.]. – Ростов н/Д. : Изд-во Южн. фед. ун-та, 2015. – Ч. 2. – С. 278.

3. Шумаев, К. Б. Роль динитрозильных комплексов железа в защите биомолекул и клеточных структур от

окислительного, нитрозативного и карбонильного стрессов : автореф. дис. ... д-ра биол. наук : 03.01.04 / К. Б. Шумаев ; РАН, Ин-т биохимии им. А. Н. Баха. – М., 2012. – 50 с.

4. Заводник, И. Б. Механизмы повреждений эритроцитов : автореф. дис. ... д-ра биол. наук : 03.00.02 / И. Б. Заводник ; Ин-т биохимии НАН Беларуси. – Минск, 1997. – 35 с.

The results presented in this study show that hemolysis of red blood cells initiated by hypochlorous acid can be modulated by NO donors – Dinitrosyl Iron Complexes (DNIC). It was established that in the presence of DNIC (0.5-50 μM) the rate of HOCl-induced hemolysis decreased. Obtained data suggest that DNIC can be a useful tool in treatment diseases associated with inflammation and violation of microcirculation.

Терехова Мария Сергеевна, студентка 3 курса физического факультета БГУ, Минск, Беларусь, autumn_frost@mail.ru.

Григорьева Дарья Владимировна, БГУ, Минск, Беларусь, dargr@tut.by.

Научный руководитель – *Горудко Ирина Владимировна*, кандидат биологических наук, доцент БГУ, Минск, Беларусь, irinagorudko@rambler.ru.

УДК 538.911

Т. А. ФИЛИПОВА

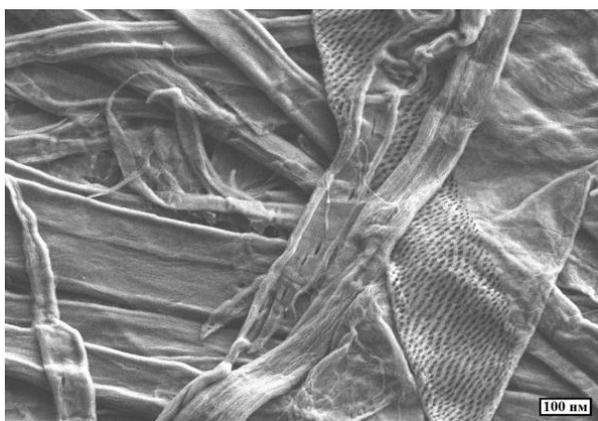
ФОРМИРОВАНИЕ НАНОСТРУКТУР ДИОКСИДА ТИТАНА НА ЦЕЛЛЮЛОЗЕ

Получены и исследованы наноразмерные структуры целлюлоза/диоксид титана по золь-гель технологии, в которой диоксид титана был получен из Ti-содержащего золя. Формирование TiO_2 преимущественно в фазе анатаза подтверждено данными рентгеноструктурного анализа.

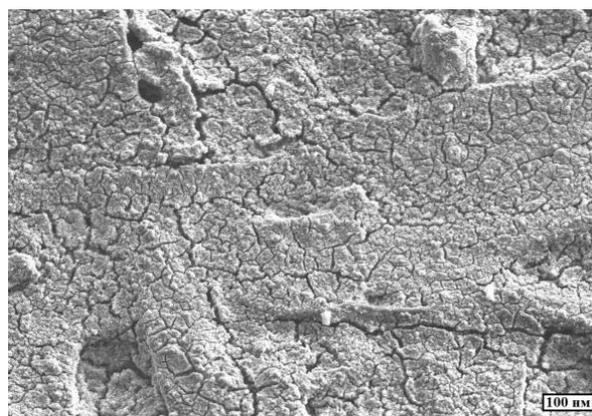
Большинство полупроводниковых материалов, используемых в качестве фотокатализаторов, являются оксидами металлов (TiO_2 , ZnO , SnO_2 , Fe_2O_3 , CdO , WO_3 , In_2O_3) [1]. Такие материалы используются во многих процессах, в том числе для очистки воды и воздуха от органических загрязнений [2], а также для уничтожения бактерий [3]. Диоксид титана (TiO_2) отличается высокой фоточувствительностью и обладает приемлемой шириной запрещенной зоны ($E_g = 3,2 \text{ eV}$). Он принадлежит к числу наиболее часто используемых фотокатализаторов [4], поскольку является химически и биологически инертным и имеет низкую стоимость. Морфология и кристаллическая структура TiO_2 сильно влияет на эффективность его применения в качестве фотокатализатора. Структуры с более развитой поверхностью и высокой степенью пористости демонстрируют наиболее эффективные результаты, нежели структуры с менее развитой поверхностью.

Целью данной работы является получение наноразмерных структур диоксида титана по золь-гель технологии на подложке из целлюлозы, исследование поверхности структур, фазового и элементного состава, выявление зависимости морфологии поверхности от температуры отжига и количества наносимых слоев золя.

Тонкие пленки диоксида титана формировали на подложках из целлюлозы – рис. 1 (а). Состав исходной подложки из целлюлозы проверяли методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Установлено, что исходная подложка из целлюлозы включает 44,14 % углерода, 55,62 % кислорода, 0,07 % натрия, 0,05 % хлора и 0,12 % кальция.



а



б

Рисунок 1 – Поверхность целлюлозы до (а) и после формирования на ней пленки диоксида титана (б)

Золь для формирования TiO_2 включал 0,788 г тетраизопропоксида титана ($\text{Ti}(i\text{-OC}_3\text{H}_7)_4$), 3,7 г 1-бутанола ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OH}$), 3,7 этанола ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$), 0,166 г ацетилацетона ($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$) и 0,1 г дистиллированной воды, 0,788 г TiO_2 порошка (P90, 14 нм, 99,9 % анатаз).

Нанесение золя на подложки проводили методом окупания с выдерживанием в золе в течение 30 секунд, затем образцы сушили на воздухе при 200 °С в течение 5 мин. Далее образцы разделялись на 3 группы. На первую группу наносили один слой золя, на вторую группу – три слоя, на третью группу – пять слоев. Далее каждый тип образцов снова разделяли на 3 группы в зависимости от температуры отжига (300 °С, 350 °С, 400 °С, 5 минут).

Полученные образцы исследовали с помощью оптического микроскопа, растрового электронного микроскопа и подвергали рентгеноструктурному анализу.

На рис.1 (б) показана поверхность образца со сформированной на нем пленкой диоксида титана (350 °С). С помощью анализа образцов на растровом электронном микроскопе выявили, что с увеличением количества наносимых слоев золя однородность и толщина пленки диоксида титана на поверхности целлюлозы возрастает.

С увеличением температуры обработки улучшается развитость поверхности и уменьшается размер кристаллитов, как это иллюстрируют фотографии, приведенные на рис. 2 для 300 °С (а), 350 °С (б) и 400 °С (в).

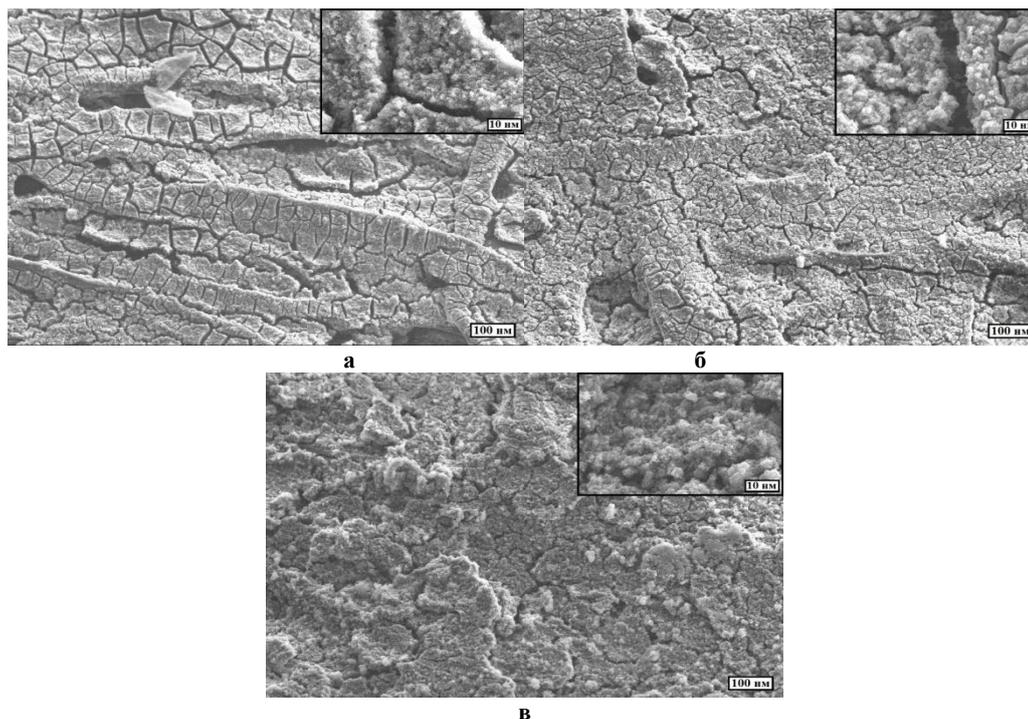


Рисунок 2 – Поверхность целлюлозы после формирования на ней пленки диоксида титана при температуре: а – 300 °С, б – 350 °С, в – 400 °С

Проведенные рентгеноструктурные исследования экспериментальных образцов показали присутствие TiO_2 преимущественно в фазе анатаза.

Разработанная методика формирования наноструктур диоксида титана на подложке из целлюлозы позволяет существенно снизить стоимость схожих структур путем замены материала подложки, сохраняя фотокаталитическую и антибактериальную активность диоксида титана на прежнем высоком уровне.

Список литературы

1. Hangfeldt, A., Gratzel, M. Light-induced redox reactions in nanocrystalline systems // Chem. Rev. – 1995. – Vol. 95. – P. 49–68.
2. Ollis, D. F., Al-Ekabi H. (Eds.). Photocatalytic Purification of Water and Air. – Amsterdam : Elsevier, 1993. – 432 p.
3. Xu, M., Huang, N., Xiao, Z., Lu, Z., Photoexcited TiO_2 nanoparticles through $\cdot\text{OH}$ -radicals induced malignant cells to necrosis // Supramol. Sci. – 1998. – Vol. 5. – P. 449–451.
4. Хороших, В. М. Пленки диоксида титана для фотокатализа и медицины / В. М. Хороших, В. А. Белоус / ФИП PSE. 2009. – Т. 7, № 3. – С. 223–238.

Nanoscale structures of cellulose/titanium dioxide was obtained by the sol-gel process. Titanium dioxide was obtained from Ti-containing sol. Formation TiO_2 confirmed by X-ray spectroscopy (predominantly in anatase phase).

Филиппова Татьяна Александровна, магистрант БГУИР, Минск, Беларусь, filippova.tatyana.a@gmail.com.

Научный руководитель – *Борисенко Виктор Евгеньевич*, доктор физико-математических наук, профессор БГУИР, Минск, Беларусь, borisenko@bsuir.by.

О. А. ШОСТКО

**ПРИНЦИПЫ ФОРМИРОВАНИЯ ОПТИМАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ
ДЛЯ ИЗДЕЛИЙ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ**

Рассмотрены принципы формирования структуры полимерных композиционных материалов на основе термопластов для изготовления изделий медицинского назначения. Показано, что перспективными направлениями регулирования параметров деформационно-прочностных, технологических и акустических характеристик композитов является использование энергетических воздействий на поверхностные слои изделий. Показана перспективность использования лазерной обработки для формирования оптимальной морфологии поверхностного слоя полимерного изделия медицинского назначения.

В настоящее время основными требованиями, предъявленными к материалу, из которого изготавливают изделия медицинского назначения, являются биологическая инертность, исключение процессов абсорбции и экструзии. Основными характеристиками, играющими решающую роль в оценке возможности применения полимеров для изделий медицинского назначения, являются: наличие необходимого комплекса физических, химических и механических свойств; высокая чистота и однородность материала; возможность переработки в изделия без разложения и выделения низкомолекулярных продуктов; отсутствие раздражающего, токсичного, канцерогенного воздействия на живые организмы, как самих полимеров, так и продуктов, присутствующих в материале или образующихся в процессе его хранения и эксплуатации; способность выдерживать стерилизующую обработку различными методами и средствами [1].

Полимерный материал, прежде чем быть разрешённым к применению в медицинской практике Министерством здравоохранения, проходит длительную и всестороннюю проверку. Определяющим и главным свойством такого материала является биологическая безвредность (отсутствие токсичности, канцерогенности, раздражающего действия на контактирующие с ним ткани). Полимерные материалы должны быть биологически совместимыми с контактирующими тканями и индифферентными по отношению к организму в целом. Полимерный материал и лечебные изделия из него не должны вызывать со стороны кожи больного нежелательных реакций (в том числе аллергических). Имплантант также должен обладать химической устойчивостью, не разрушаться или подвергаться минимальному разрушению в среде живого организма с выделением мономеров и других продуктов распада. Недопустимо, чтобы имплантант содержал в своём составе токсичные растворимые компоненты, способные к миграции (проникновению) в тканевую жидкость организма [2].

К числу наиболее распространённых высокоэнергетических технологий, применяемых для целевого модифицирования изделий и полуфабрикатов из полимерных материалов, относятся термические, ионизирующие и лазерные [3]. Анализ показывает, что среди этих технологий наибольшую перспективу для использования в изделиях специального назначения имеет лазерное излучение (ЛИ), обладающее разработанной гаммой оборудования и позволяющее осуществлять обработку больших площадей или локальных участков потоками энергии заданной мощности и продолжительности действия [3]. Вместе с тем, очевидно, что варьированием параметрами энергетического воздействия лазерного излучения можно обеспечивать целевое модифицирование поверхностных слоёв полимерных изделий без разрушения макромолекул и изменения фракционного состава и строения.

Для модифицирования образцов использовали лазерную установку «Квант-15», генерирующую лазерное излучение с длиной волны $\lambda_0 = 1,06$ мкм и длительностью импульса $2,0 \cdot 10^{-6}$ с. Энергия однократного импульса варьировалась от 1,5 до 5 Дж. Напряжение накопителя 600–900 В. для проведения модификации и исследований использовали плёночные полуфабрикаты в состоянии промышленной поставки толщиной от 120 до 200 мкм, полученные методами экструзии с раздувом или экструзии через плоскощелевую головку из полиэтилена высокого давления (ПЭВД) и полипропилена (ПП). Перед обработкой ЛИ плёночные образцы очищали от механических загрязнений путем обработки этиловым спиртом. Так же использовались сами изделия медицинского назначения (эндопротезы цепи слуховых косточек из числа опытной партии, изготовленной в результате выполнения задания ГНТП 16.1).

Структурные изменения в полимерной матрице после воздействия лазерного излучения определяли методом ИК-спектроскопии с помощью ИК-Фурье спектрофотометра Tensor 27. Исследования ИК-спектроскопии показывают изменения структуры исследуемых материалов. В ИК-спектрах облучённых ЛИ образцов ПЭВД появляются новые полосы поглощения в областях $(1200-1600) \text{ см}^{-1}$, $(2700-3100) \text{ см}^{-1}$. В ИК-спектрах облучённых сфокусированным ЛИ образцов ПП такие изменения наблюдаются в областях $(800-1300) \text{ см}^{-1}$, $(2700-3000) \text{ см}^{-1}$.

Важным фактором, обеспечивающим высокую эффективность применения полимерных протезов для оксидулопластики, является формирование морфологии поверхностного слоя, близкой к рельефу анатомических элементов звукопроводящей системы среднего уха.

Анализ особенностей поверхностного слоя натуральных слуховых косточек, осуществлённый методом АСМ, свидетельствует о морфологии, характеризующейся сочетанием глобулярных неровностей с латеральным размером 1,0–2,0 мкм и высотой от 20 до 76 нм. Подобный рельеф контактных поверхностей, обеспечивает наиболее эффективное взаимодействие всех компонентов слуховой цепи и является физиологически обоснованным. Очевидно, что для того, чтобы протез из полимерного материала при оссидулопластике обеспечивал наилучший функциональный эффект, целесообразно формирование морфологии его поверхностного слоя наиболее близкой к морфологии натуральных слуховых косточек. Практическая реализация этого важного функционального фактора при традиционной технологии изготовления методом литья под давлением невозможна, так как параметры шероховатости поверхностного слоя оформляющих элементов технологической оснастки значительно превышают наноразмерный диапазон. Этот аспект обусловлен техническими требованиями к качеству поверхностного слоя изделий из полимерных материалов, которые определяются их функциональным назначением. Поэтому для регулирования параметров структуры поверхностного слоя полимерных эндопротезов для оссидулопластики в курсовой работе был использован метод направленного энергетического воздействия – лазерное излучение (ЛИ).

Анализ особенностей морфологии поверхностного слоя образцов, проведенный методом АСМ, свидетельствует о характерных изменениях, проявляющихся в образовании глобулярных микронеровностей на поверхности образцов из полимерных материалов, подвергнутых воздействию как многократного, так и однократного лазерного излучения. Образующаяся после обработки лазером морфология поверхностного слоя близка по характеру к микрорельефу поверхности натуральных слуховых косточек и позволяет приблизить функциональные параметры полимерных протезов к аналогичным характеристикам анатомических элементов слуховой цепи.

Управляя технологическими параметрами обработки лазерным излучением полимерных полуфабрикатов можно изменять показатели различных характеристик. Применение лазерных технологий в композиционном полимерном материаловедении позволяет направленно изменять кинетику межфазных процессов с целью формирования структуры заданного состава и строения.

Список литературы

1. Марычев, С. Н. Полимеры в медицине: учеб. пособие / С. Н. Марычев, Б. А. Калинин. – Владимир : Владим. гос. ун-т, 2001. – 68 с.
2. Пинчук Л. С. Эндопротезирование суставов: технические и медико-биологические аспекты / Л. С. Пинчук, В. И. Николаев, Е. А. Цветкова. – Гомель : ИММС НАНБ, 2003. – 308 с.
3. Сорокин, В. Г. Технология лазерного модифицирования полимерных полуфабрикатов для нанесения декоративных покрытий / В. Г. Сорокин, Е. И. Эйсымонт, Е. В. Новгородская, А. В. Чекель. – Гродно, 2011.

Are considered the principles of formation of the structure of polymer composite materials based on thermoplastic materials for the manufacture of medical products. It is shown that the promising areas of regulation parameters of strength, technological and acoustic characteristics of composites is the use of energy impacts on the surface layers of the product. Shows the prospects of using laser treatment to form an optimal morphology of the surface layer of the polymer medical devices.

Шостко Ольга Александровна, студентка 6 курса факультета инновационных технологий машиностроения ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь, oli.raduga@gmail.com.

Научный руководитель – *Сорокин Валерий Геннадьевич*, старший преподаватель кафедры МиРТ ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь, sorvg@grsu.by.

УДК 621.373.826.038.824

П. И. ШТУК

ТВЕРДОТЕЛЬНЫЙ ЛАЗЕР НА ГИБРИДНЫХ НАНОКОМПОЗИТАХ, ДОПИРОВАННЫХ РОДАМИНОМ 6Ж

Исследована спектральная эффективность генерации активных элементов на основе гибридных нанокomпозитов при микросекундной когерентной накачке в лазере-преобразователе. Установлено, что новые активные элементы обладают аномальной спектральной эффективностью генерации, высокой лучевой стойкостью, а также фотостойкостью и повышенным ресурсом работы.

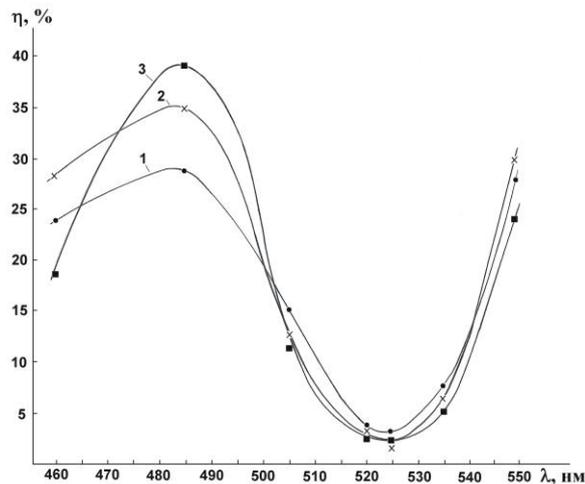
Было осуществлено экспериментальное исследование спектральной и энергетической эффективности генерации активных сред на основе красителей в конденсированных вязких средах, гибридных нанокomпозитах при квазипродольной нано- и микросекундной накачке».

Образцы для исследования были получены из Томского государственного университета. В качестве красителя использовался родамин 6Ж, а в качестве компонентов гибридного полимера – органические мономеры метилметакрилат (ММА) с 2-гидроксиэтилметакрилатом (ГЭМА) в соотношении 1:1 и

неорганический прекурсор – тетраэтоксисилан (ТЭОС).

Исследование генерационных параметров красителей, внедренных в гибридные наноконкомпозиты в микросекундном диапазоне длительностей накачки проводилось в лазере-преобразователе на красителях. В качестве источника микросекундной когерентной накачки использовался лазер на красителях на основе модернизированного варианта коаксиальной лампы-кюветы конструкции Дзюбенко [1]. Возбуждение генерации производилось по почти продольной схеме под углом $5-7^\circ$ к оси резонатора. В качестве активных сред в ступени А (рисунок 18), с целью перекрытия широкого спектрального диапазона (в пределах основной полосы поглощения исследуемых красителей), использовались этанольные растворы наиболее эффективных лазерных красителей при концентрации $1,2 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Концентрация исследуемых красителей в гибридных наноконкомпозитах выбиралась так, чтобы обеспечить на длине волны накачки коэффициент поглощения $K \sim 15-25$ см $^{-1}$. Такое поглощение в типичных красителях соответствует концентрации $5 \cdot 10^{16}$ см $^{-3}$ (10^{-4} моль/л) [2]. Излучение накачки фокусировалось на образцы в пятно размером ~ 4 мм, а требуемый уровень интенсивности возбуждения задавался с помощью нейтральных светофильтров.

Как видно из представленных на рисунке 1 зависимостей, для всех использовавшихся в эксперименте плотностей энергии накачки была обнаружена аномальная зависимость эффективности генерации, а также спектральных характеристик родамина 6Ж в гибридном наноконкомпозите от длины волны возбуждающего излучения вначале возрастает, затем вблизи максимума полосы поглощения падает, с последующим ростом на длинноволновом склоне; спектры генерации при этом обнаруживают смещение, а в области максимального «провала» наблюдается двухполосная генерация.



1 – $P=2,5$ Дж/см 2 ; 2 – $P=2,0$ Дж/см 2 ; 3 – $P=1,8$ Дж/см 2

Рисунок 1 – Спектральная эффективность генерации гибридного наноконкомпозита, активированного родамином 6Ж, для различных плотностей энергии накачки

Выполненные экспериментальные исследования эффективности генерации лазера на красителях (ЛК) в зависимости от длины волны возбуждающего излучения микросекундной длительности позволили установить наличие некоторого снижения к.п.д. генерации вблизи максимума поглощения красителя [3,4].

Точная информация о конкретном физическом механизме, лежащем в основе данной зависимости, представляется важной не только при использовании красителей в качестве активных сред высокоэнергетических лазерных систем, но и вообще как систем, обеспечивающих трансформацию спектра излучения.

Для интерпретации данной зависимости могут быть привлечены некоторые эффекты в активной среде ЛК как ТТ-поглощение, потери в канале синглетных уровней, индуцируемая излучением накачки тепловая неоднородность, взаимодействие генерируемого излучения с продуктами фотодеструкции красителя, индуцированного накачкой.

Имеющаяся совокупность литературных данных [4,5,6] по рассматриваемой проблеме позволяет найти удовлетворительное объяснение наблюдаемому в экспериментах снижению эффективности генерации лазера-преобразователя микросекундной длительности при накачке импульсами высокой мощности и выяснить природу потерь, приводящих к такому падению КПД.

В оптимальных условиях возбуждения импульсами длительностью ~ 1 мкс реализуются такие же КПД как и для наносекундного возбуждения соответствующей плотности мощности, а также в общем балансе

энергии потери, связанные с поглощением молекулами в канале возбужденных триплетных уровней и продуктами необратимых фотохимических превращений, играют второстепенную роль по сравнению с потерями в канале возбужденных синглетных уровней.

Падение эффективности генерации растворов красителей при когерентной микросекундной накачке импульсами высокой мощности может быть обусловлено также как и для случая наносекундного возбуждения нелинейным рассеянием излучение накачки и генерации, поглощением коротко- и долгоживущими фотопродуктами, возникающими в результате перепоглощения излучения накачки в системе возбужденных синглетных уровней, а также возникновением излучения усиленной люминесценции, развивающегося в направлениях отличных от направления генерации.

Список литературы

1. Лазер видимого диапазона на красителях с высоким к.п.д. / М. И. Дзюбенко [и др.]. // Письма в ЖЭТФ. – 1973. – Т. 18, № 1. – С. 43–46.
2. Рубинов, А. Н. Оптические квантовые генераторы на красителях и их применение / А. Н. Рубинов, В. И. Томин // Радиотехника. Итоги науки и техники. – М.: ВИНТИ, 1976. – 175 с.
3. Грузинский, В. В. Спектры эффективности генерации в лазерах на растворах сложных органических соединений / В. В. Грузинский, А. В. Кухто, Г. Х. Шакках // Журнал прикладной спектроскопии – 1998. – Т. 65, № 3. – С. 444–447.
4. Тарковский, В. В. Зависимость эффективности генерации от частоты возбуждения при накачке раствора родамина 6Ж лазерными импульсами микросекундной длительности / В. В. Тарковский, В. Ю. Курстак, С. С. Ануфрик // Журнал прикладной спектроскопии. – 2002. – Т. 69, № 6. – С. 747–750.
5. Ганжа, В. А. Лазерные среды на растворах красителей при мощных накачках / В. А. Ганжа, Н. А. Малевич // Тезисы докладов VII Респ. конф. молодых ученых по физике. – Могилев, 1982. – С. 56.
6. Батище, С. А. К механизму нелинейного рассеяния излучения наносекундной длительности в растворах красителей / С. А. Батище, Н. А. Малевич, В. А. Мостовников // Обращение волнового фронта лазерного излучения в нелинейных средах / под ред. А. С. Рубанова. – Минск, 1990. – С. 339.

Study the spectral efficiency of generating active elements based on hybrid nanocomposites with microsecond coherent pumping in the laser-transmitter is installed, the new active elements have anomalous spectral efficiency of generation, high radiation resistance, and photostability and an increased service life.

Штук Павел Иванович, студент 5 курса физико-технического факультета ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь, nio-pashka@mail.ru.

Научный руководитель – *Тарковский Викентий Викентьевич*, кандидат физико-математических наук, доцент ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь, tarkovsky@grsu.by.

УДК 541.1 + 621.785.36 + 621.78.011

Е. К. ЮХНО, Л. А. БАШКИРОВ, Л. С. ЛОБАНОВСКИЙ, С. В. ТРУХАНОВ, С. И. ЛАТУШКО

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ФОТОЛЮМИНОФОРОВ НА ОСНОВЕ ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x\text{InO}_3$ ($0,01 \leq x \leq 0,025$) СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА

В работе проведено исследование полевых зависимостей удельной намагниченности при температурах 40 и 300 К и температурных зависимостей молярной магнитной восприимчивости твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x\text{InO}_3$ ($0,01 \leq x \leq 0,025$), являющихся перспективными фотолюминофорами, излучающими свет в красной области спектра.

Керамические образцы твердых растворов на основе индата лантана LaInO_3 со структурой перовскита $\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x\text{InO}_3$ ($0,01 \leq x \leq 0,025$) получали твердофазным методом из оксидов лантана, индия и самария при температуре 1523 К. Удельная намагниченность при температурах 40 и 300 К в магнитных полях до 14 Тл и магнитная восприимчивость в интервале температур 40–300 К в магнитном поле 0,86 Тл полученных твердых растворов индатов были измерены вибрационным методом в ГО «Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению».

Зависимости молярной магнитной восприимчивости (χ_1) от температуры для твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x\text{InO}_3$ ($0,01 \leq x \leq 0,025$) приведены на рисунке 1а. Следует отметить, что температурные зависимости молярной магнитной восприимчивости твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x\text{InO}_3$ ($0,01 \leq x \leq 0,025$) при температурах 52–64 К меняют знак и при более высоких температурах магнитная восприимчивость становится отрицательной. Это указывает на то, что для исследованных твердых растворов вклады в магнитную восприимчивость парамагнитных ионов Sm^{3+} и диамагнитной матрицы LaInO_3 отличаются между собой незначительно. При этом парамагнитный вклад в магнитную восприимчивость исследованных твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x\text{InO}_3$ при повышении температуры уменьшается, а диамагнитный вклад от температуры не зависит. Обработка

полученных температурных зависимостей магнитной восприимчивости для твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x\text{InO}_3$ ($0,01 \leq x \leq 0,025$) была проведена путем построения температурных зависимостей произведения $\chi_i \hat{i} \ddot{e} \cdot T$, причем значения молярной восприимчивости для твердых растворов были получены с учетом величины и знака молярной магнитной восприимчивости при определенной температуре для LaInO_3 (рисунок 1а, вставка). Для интервалов температур, в которых полученные зависимости $\chi_i \hat{i} \ddot{e} \cdot T$ от T были линейными (рисунок 1б), методом наименьших квадратов были определены уравнения линейной зависимости $\chi_i \hat{i} \ddot{e} \cdot T$ от T ($\chi_i \hat{i} \ddot{e} \cdot T = aT + b$) и по коэффициентам a и b этих уравнений рассчитаны молярные постоянные Кюри C_M , температурно-независимые вклады в магнитную восприимчивость χ_0 , эффективные магнитные моменты ионов Sm^{3+} ($\mu_{\text{eff}} \hat{o} \text{Sm}^{3+}$), приведенные в таблице. Установлено, что эффективные магнитные моменты ионов Sm^{3+} в исследованном интервале температур отличаются незначительно от их теоретического значения $0,84 \mu_B$.

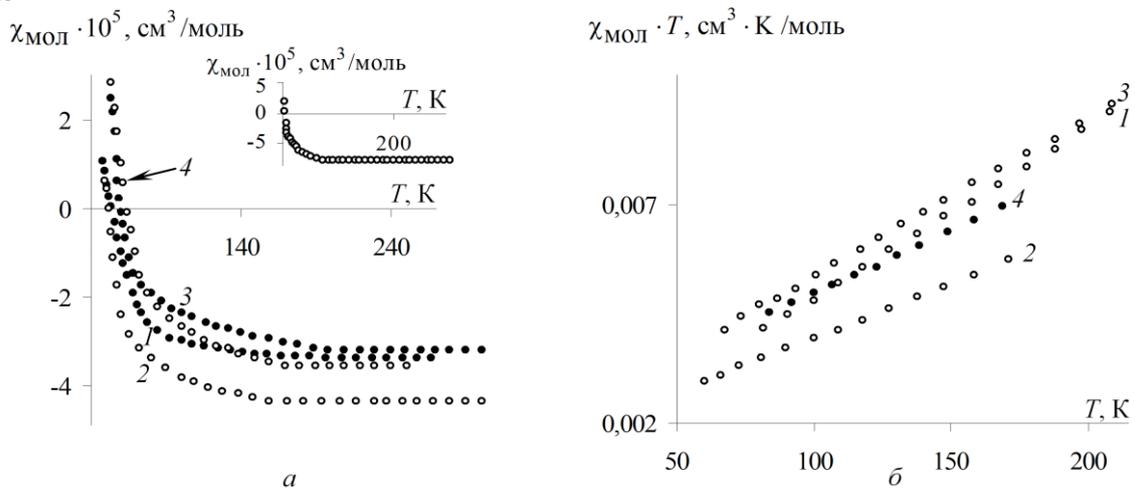


Рисунок 1 – Температурные зависимости молярной магнитной восприимчивости (а) и произведения молярной магнитной восприимчивости на температуру с учетом поправки на диамагнетизм LaInO_3 (б) твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x\text{InO}_3$ с $x = 0,01$ (1); $0,015$ (2); $0,02$ (3); $0,025$ (4); температурная зависимость молярной магнитной восприимчивости LaInO_3 (а, вставка)

Таблица – Эффективный магнитный момент ионов самария ($\mu_{\text{eff}} \hat{o} \text{Sm}^{3+}$), молярная постоянная Кюри C_M , температурно-независимый вклад в магнитную восприимчивость χ_0 индатов $\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x\text{InO}_3$ ($0,01 \leq x \leq 0,025$)

x	$C_M \cdot 10^3, \text{cm}^3 \cdot \text{K} / \text{моль}$	$\chi_0 \cdot 10^5, \text{m}^3 / \text{л} \hat{i} \hat{e} \ddot{u}$	$\mu_{\text{eff}} \hat{o} \text{Sm}^{3+}, \mu_B$	$\Delta T, \text{K}$
0,010	0,7262	4,042	0,76	80–210
0,015	1,3827	2,545	0,86	60–170
0,020	1,7318	3,599	0,83	66–210
0,025	2,0648	2,899	0,81	84–170

Для твердых растворов $\text{La}_{0,99}\text{Sm}_{0,01}\text{InO}_3$, $\text{La}_{0,985}\text{Sm}_{0,015}\text{InO}_3$, $\text{La}_{0,98}\text{Sm}_{0,02}\text{InO}_3$ при 40 К увеличение напряженности магнитного поля (рисунок 2 а, кривые 1–3) до 12, 6, 10 Тл соответственно приводит к постепенному возрастанию величины парамагнитной удельной намагниченности (σ_{pa}). При дальнейшем увеличении напряженности магнитного поля происходит снижение величины намагниченности за счет того, что с ростом магнитного поля увеличение парамагнитного вклада в намагниченность становится меньшим, чем увеличение диамагнитного вклада. Для твердого раствора $\text{La}_{0,975}\text{Sm}_{0,025}\text{InO}_3$ при 50 К увеличение магнитного поля до 14 Тл приводит к практически линейному возрастанию величины парамагнитной удельной намагниченности (рисунок 2 а, кривая 4).

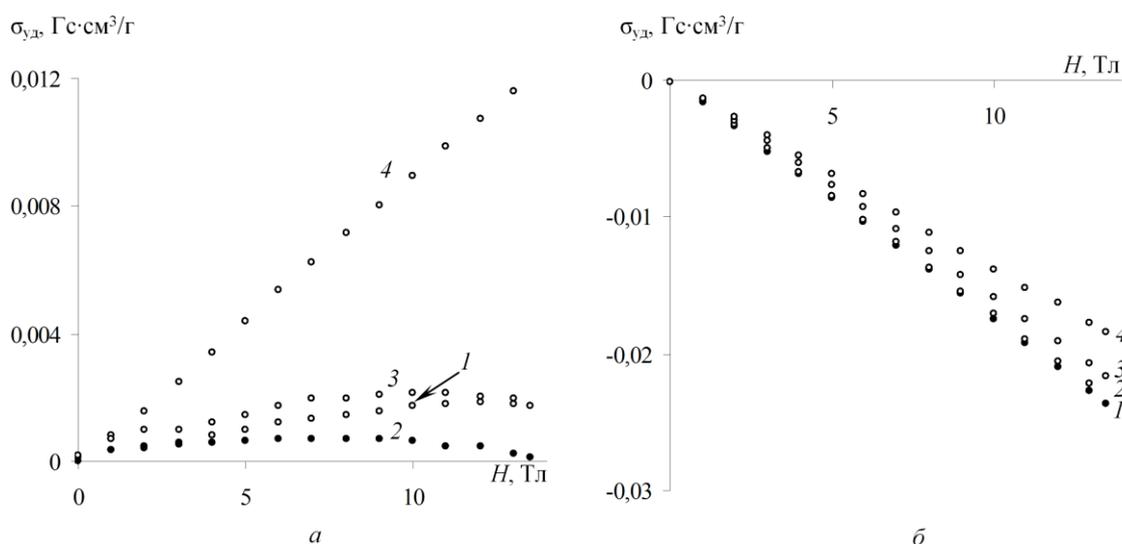


Рисунок 2 – Полевые зависимости удельной намагниченности при 40 К твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x\text{InO}_3$ с $x = 0,01$ (1); 0,015 (2); 0,02 (3), при 50 К твердого раствора $\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x\text{InO}_3$ с $x = 0,025$ (4) (а); твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x\text{InO}_3$ с $x = 0,01$ (1); 0,015 (2); 0,02 (3); 0,025 (4) при 300 К (б)

Как видно на рисунке 2а, при температуре 300 К удельная намагниченность всех исследованных твердых растворов на основе LaInO_3 имеет отрицательный знак и при увеличении величины магнитного поля возрастает практически линейно. Это показывает, что диамагнитная составляющая намагниченности этих твердых растворов при 300 К больше парамагнитной составляющей. Это также видно на температурных зависимостях молярной магнитной восприимчивости на рисунке 1а, согласно которым все исследованные твердые растворы при комнатной температуре являются диамагнитными.

There were investigated magnetic field dependences of specific magnetization at 40 and 300 K and temperature dependences of molar magnetic susceptibility in the solid solutions $\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x\text{InO}_3$ ($0,01 \leq x \leq 0,025$).

Южно Елена Казимировна, аспирант факультета химической технологии и техники БГТУ, Минск, Беларусь, Palma-2010@yandex.by.

Латушко Сергей Игоревич, студент 5 курса факультета химической технологии и техники БГТУ, Минск, Беларусь.

Лобановский Леонид Сергеевич, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник. Научно-практический центр по материаловедению Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь, Lobanov@physics.by.

Труханов Сергей Валентинович, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник. Научно-практический центр по материаловедению Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь, VSM@physics.by.

Научный руководитель – Башкиров Леонид Андреевич, доктор химических наук, профессор, кафедра физической и коллоидной химии, БГТУ, Минск, Беларусь, Bashkirov@belstu.by.

УДК 539.51

Ю. С. ЯКОВЕНКО

МОРФОЛОГИЯ И МИКРОТВЕРДОСТЬ ФОЛЬГ СПЛАВОВ Al-In, ПОЛУЧЕННЫХ ВЫСОКОСКОРОСТНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИЕЙ

Исследованы морфология, микротвердость быстрозатвердевших фольг чистого алюминия (99,99 %) и его бинарных сплавов Al-In. Увеличение концентрации In от 0,35 ат. % до 4,7 ат. % сопровождается монотонным увеличением микротвердости образцов от 202,7 до 298,3 МПа. Изохронный отжиг фольг сплава Al – 1,4 ат. % In выше 60 °С приводит к уменьшению микротвердости поверхности фольги на 11 %.

Интенсивное развитие научных и производственных отраслей обуславливает необходимость создания материалов с заранее заданными физическими свойствами. Одним из перспективных методов для решения проблемы модифицирования поверхности алюминиевых сплавов с заданными физическими свойствами выступает технология сверхбыстрой закалки расплавов (СБЗР). Данные научных исследований показывают, что СБЗР позволяет повысить растворимость легирующих элементов и получать сплавы с более мелкозернистой структурой, что значительно улучшает физические и механические характеристики материала [1].

В работе [2] авторами была исследована смачиваемость быстрозатвердевших (БЗ) фольг следующих материалов: чистого (Al 99,99 %) и промышленного алюминия (АЛ 9ч), а также бинарных сплавов Al-Cr,

$Al-Zn$, $Al-In$. Наибольший эффект увеличения смачиваемости $\sim 15\%$ наблюдался при введении в алюминий индия (все БЗ фольги сплавов $Al-In$ проявили гидрофильные свойства). Исходя из этого, для дальнейшего изучения механизмов смачивания БЗ фольг алюминия и установления факторов, определяющих тот или иной характер смачивания, в представленной работе мы более подробно остановились на изучении морфологии БЗ фольг сплавов $Al-In$ с различным процентным содержанием In .

При проведении эксперимента были исследованы быстрозатвердевшие (БЗ) фольги чистого алюминия (99,99 %) и его бинарных сплавов с различным процентным содержанием индия: 0,35; 0,7; 1,4 и 4,7 ат. %. Фольги получали методом центробежной закалки, когда капля расплава (0,2–0,3 г) кристаллизовалась на внутренней полированной поверхности вращающегося медного цилиндра диаметром 20 см. Линейная скорость поверхности кристаллизатора составляла 15 м/с. Длина и ширина БЗ фольг достигала 7,0 и 1,0 см соответственно. Для исследования использовались образцы толщиной 30–80 мкм. Скорость охлаждения расплава составила порядка 10^6 К/с [1,3].

Измерение микротвердости БЗ фольг алюминия и сплавов $Al-In$ проводилось с помощью микротвердомера ПМТ-3. При измерении использовалась нагрузка 20 г, время нагружения составило 60 с. В качестве индикатора использовалась алмазная пирамида с углом между гранями 136° . Погрешность измерения микротвердости составила 4 %. При изохронном отжиге образцы отжигались последовательно через каждые 20°C до 140°C . Выдержка образца при каждой температуре составляла 20 минут.

Морфология и микротвердость фольг исследовалась со стороны фольги, прилегающей к медному цилиндру при кристаллизации (поверхность А). Для получения изображения топографии поверхности и определения ее шероховатости применялась сканирующая зондовая микроскопия при использовании атомно-силового микроскопа (АСМ) $NT-206$. Для обработки данных использовалась программа *Surface View*.

На рис. 1 показаны типичные 3D изображения поверхностей БЗ сплавов $Al-In$. Несмотря на то, что визуально поверхность фольг, контактирующая при получении с цилиндром, имеет глянцевый вид, АСМ снимки поверхности А фольг обнаруживают наличие микрорельефа: наблюдаются неупорядоченные выступы, ложбины, рис. 2 а, раковины микронного размера, рис. 2 б. Последнее связано, по-видимому, с разрывом капли при соприкосновении с поверхностью кристаллизатора, как это наблюдалось на поверхности фольг быстрозатвердевших сплавов $Al-Zn$ [3].

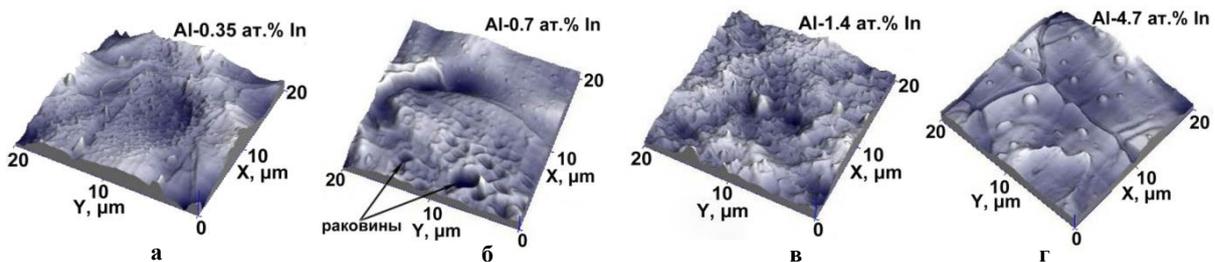


Рисунок 1– 3D АСМ изображения рельефа поверхностей сплавов $Al-0,35$ ат. % In (а), $Al-0,7$ ат. % In (б), $Al-1,4$ ат. % In (в), $Al-4,7$ ат. % In (г) соответственно

Определено, что поверхность выступов и ложбин микрорельефа покрыта сеткой остроугольных конусов, высота которых изменяется с ростом концентрации In в сплаве на поверхности А от 10,4 до 145,6 нм для сплава $Al-0,35$ ат. % In (рис. 2 а), 28,2–210,0 нм для сплава $Al-0,7$ ат. % In (рис. 2 б) и 49,2–221,4 нм на рис. 2 в для сплава $Al-1,4$ ат. % In . На поверхности А сплава $Al-4,7$ ат. % In формируются тупоугольные конусы высотой $\sim 141,3$ нм. Также тупоугольные конусы высотой до 30 нм присутствуют в небольшом количестве и на равнинных участках поверхности А сплава $Al-0,7$ ат. % In .

При анализе шероховатости поверхности А исследуемых образцов не наблюдается явной функциональной зависимости между значением шероховатости (R_a) и концентрацией в сплаве легирующего элемента – индия. Определено, что шероховатость поверхности А фольг чистого алюминия составляет 39,0 нм. Для фольг сплавов $Al-In$ мы получили разброс значений шероховатости поверхности А, когда R_a изменяется от 17,2 до 31,1 нм в области расчетных концентраций индия от 0,35 до 4,7 ат. %. Этот факт можно объяснить тем, что топография поверхности А зависит от качества микрорельефа поверхности медного цилиндра [1,3], что затрудняет на данный момент обсуждение полученных результатов.

Получено, что при легировании БЗ фольг алюминия индием наблюдается монотонное увеличение их микротвердости (рис. 2 а). Первоначальное увеличение микротвердости при легировании алюминия 0,35 ат. % In составляет 17 % и достигает величины 298,3 МПа при введении в алюминий 4,7 ат. % In . Данный факт говорит о твердорастворном механизме упрочнения в БЗ сплавах $Al-In$. Атомы индия, образуя твердый раствор замещения, затрудняют движение дислокаций, что ведет к повышению прочностных характеристик фольг, в частности микротвердости [4].

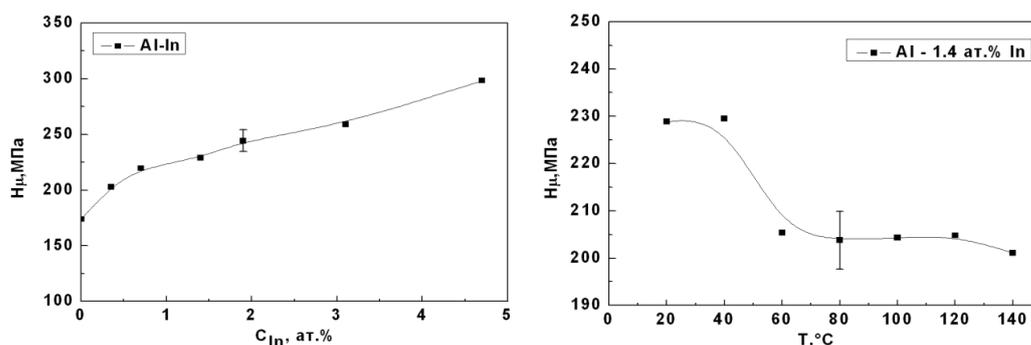


Рисунок 2 – Зависимость микротвердости фольг сплавов Al–In от концентрации In (а); изменение микротвердости фольги сплава Al – 1,4 ат. % In при изохронном отжиге (б)

На примере фольг сплава Al – 1,4 ат. % In рассмотрено изменение микротвердости БЗ сплавов Al – In при отжиге (рис. 2 б). В ходе проведения изохронного отжига сплава Al – 1,4 ат. % In обнаружено уменьшение микротвердости на 11 % при температуре отжига 60 °C и выше. Уменьшение микротвердости, по-видимому, связано с укрупнением частиц второй фазы при отжиге и резким уменьшением их количества в процессе коалесценции [4].

Для дальнейшего изучения влияния легирующих добавок на микроструктуру и характер смачивания поверхности фольг сплавов алюминия [2] в настоящий момент авторами проводятся исследования послойного элементного состава фольг сплавов Al – In методом резерфордовского обратного рассеяния.

Список литературы

1. Мирошниченко, И. С. Закалка из жидкого состояния / И. С. Мирошниченко. – М. : Металлургия, 1982. – 168 с.
2. Ташлыкова-Бушкевич, И. И. Влияние композиционного состава на смачиваемость поверхности быстрозатвердевших фольг алюминия / И. И. Ташлыкова-Бушкевич, И. С. Ташлыков, С. М. Барайшук, Ю. С. Яковенко, В. Г. Шепелевич // Вести БГПУ. – 2012. – № 2. – С. 14–16.
3. Ташлыкова-Бушкевич, И. И. / Микроструктура, фазовый и элементный состав быстрозатвердевших сплавов Al–Zn / И. И. Ташлыкова-Бушкевич, Е. С. Гутько, В. Г. Шепелевич // Перспективные материалы. – 2005. – № 1. – С. 59–65.
4. Хоникомб, Р. Пластическая деформация металлов / Р. Хоникомб. – М. : Металлургия, 1972. – 480 с.

Morphology and microhardness of rapidly solidified foils of pure aluminum (99,99 %) and binary Al–In alloys have been investigated. Foil microhardness increases in 1,5 times when concentration of In changes from 0,35 to 4,7 at %. Isochronous annealing above 60 °C leads to a decrease of 11 % in the microhardness of Al – 1,4 at % In alloy.

Яковенко Юлия Сергеевна, аспирант кафедры общей физики БГПУ им. Максима Танка, Минск, Беларусь, panta_07@mail.ru.

Научный руководитель – Ташлыкова-Бушкевич Ия Игоревна, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики БГУИР, Минск, Беларусь, iya_tb@mail.ru.

УДК 537.622

В. И. ЯНУШЕВСКИЙ, А. А. ГЛИНСКАЯ, Л. А. БАШКИРОВ, И. А. ВЕЛИКАНОВА

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Bi}_2\text{Fe}_{4-x}\text{Me}_x\text{Co}_x\text{O}_9$ (Me – Ti^{4+} , Zr^{4+})

Экспериментально установлены закономерности влияния гетеровалентного замещения в $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ ионов Fe^{3+} одновременно ионами Ti^{4+} и Co^{2+} , Zr^{4+} и Co^{2+} на кристаллическую структуру и комплекс физико-химических свойств образующихся при таком замещении твердых растворов $\text{Bi}_2\text{Fe}_{4-2x}\text{Ti}_x\text{Co}_x\text{O}_9$, $\text{Bi}_2\text{Fe}_{4-2x}\text{Zr}_x\text{Co}_x\text{O}_9$, как новых сегнетомагнитных материалов, перспективных для создания устройств электронной техники.

В последние десятилетия значительно увеличилось число публикаций, посвященных синтезу и исследованию свойств сегнетомагнитных материалов (мультиферроиков), благодаря существующей в них взаимосвязи между магнитной и электрической подсистемами, которая предоставляет возможность с помощью электрического поля управлять магнитными свойствами материала и, наоборот, осуществлять модуляцию электрической поляризации магнитным полем. Это позволяет считать мультиферроики перспективными материалами для создания принципиально новых устройств в области информационных и энергосберегающих технологий, устройств магнитной памяти и спинтроники, сенсоров магнитного поля и многих других приложений. Обнаружение, что

феррит висмута $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ может проявлять свойства мультиферроика привело к постепенному увеличению числа работ, посвященных исследованию каталитических и магнитных свойств данного феррита и твердых растворов на его основе. Следует отметить, что кристаллическая решетка $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ состоит из октаэдров FeO_6 , расположенных параллельно оси c , связанных с двойными тетраэдрами Fe_2O_7 . В структуре $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ имеется два различных положения четырех ионов железа Fe^{3+} : $\text{Fe}^{3+}(1)$ – занимает октаэдрическую позицию, а $\text{Fe}^{3+}(2)$ – тетраэдрическую позицию [1]. В результате содержащая различные магнитные ионы железа $\text{Fe}^{3+}(1)$ и $\text{Fe}^{3+}(2)$ кристаллическая решетка может способствовать возникновению новых свойств.

Поликристаллические образцы ферритов $\text{Bi}_2\text{Fe}_{4-2x}\text{Ti}_x\text{Co}_x\text{O}_9$ ($x = 0; 0,05; 0,1; 0,15$), $\text{Bi}_2\text{Fe}_{4-2x}\text{Zr}_x\text{Co}_x\text{O}_9$ ($x = 0; 0,05; 0,1; 0,15$) получали твердофазным методом из оксидов висмута, железа (Fe_2O_3), титана, циркония, кобальта (Co_3O_4) высокой чистоты на воздухе при температуре $T = 800$ °C в течение 8 ч.

Рентгеновские дифрактограммы получали на дифрактометре D8 ADVANCED с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Инфракрасные спектры синтезированных соединений в интервале волновых чисел $350\text{--}900\text{ см}^{-1}$ записывали в таблетированных с KBr («х. ч.») смесях на ИК-Фурье спектрометре NEXUS фирмы THERMO NICOLET. Удельную намагниченность ($\sigma_{уд}$) полученных образцов при 7 и 300 К в полях до 14 Тл и удельную магнитную восприимчивость ($\chi_{уд}$) в магнитном поле 0,86 Тл в интервале температур 7–300 К измеряли вибрационным методом на универсальной высокополевой измерительной системе (Sryogenic Ltd, London) в Научно-практическом центре НАН Беларуси по материаловедению.

Согласно данным рентгенофазового анализа показано, что образец феррита $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ являлся однофазным и имел орторомбическую кристаллическую структуру (пр. гр. $Pbam$) с параметрами кристаллической решетки $a = 0,7959 \pm 0,0002$ нм, $b = 0,8429 \pm 0,0003$ нм, $c = 0,5991 \pm 0,0003$ нм, $V = 0,4020 \pm 0,0004$ нм³, которые хорошо согласуются с литературными данными ($a = 0,7950$ нм, $b = 0,8428$ нм, $c = 0,6005$ нм, $V = 0,4023$ нм³ [2]). По мере увеличения степени замещения x ионов Fe^{3+} ионами Ti^{4+} и Co^{2+} , Zr^{4+} и Co^{2+} происходит изменение параметров кристаллической решетки a , b , c , а также объема элементарной ячейки V . Однако рентгенофазовый анализ полученных образцов $\text{Bi}_2\text{Fe}_{4-2x}\text{Ti}_x\text{Co}_x\text{O}_9$ и $\text{Bi}_2\text{Fe}_{4-2x}\text{Zr}_x\text{Co}_x\text{O}_9$ (рис.1) показал, что в них присутствовала примесная фаза BiFeO_3 , количество которой постепенно возрастало при увеличении параметра x . Таким образом, можно заключить, что в данных системах предельная степень замещения в $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ ионов Fe^{3+} одновременно ионами Ti^{4+} и Co^{2+} , Zr^{4+} и Co^{2+} находится в диапазоне $0,05 < x < 0,1$. Закономерности изменения частот полос поглощения, обусловленных валентными и деформационными колебаниями, для образцов системы $\text{Bi}_2\text{Fe}_{4-2x}\text{Zr}_x\text{Co}_x\text{O}_9$ представлены на рисунке 2.

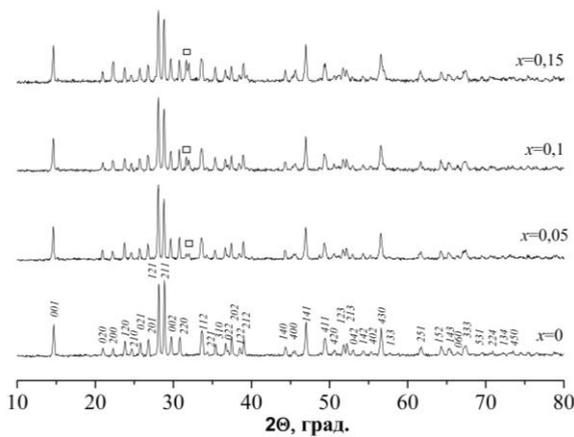


Рисунок 1 – Рентгеновские дифрактограммы твердых растворов $\text{Bi}_2\text{Fe}_{4-2x}\text{Zr}_x\text{Co}_x\text{O}_9$ с различной степенью замещения x (□ – BiFeO_3)

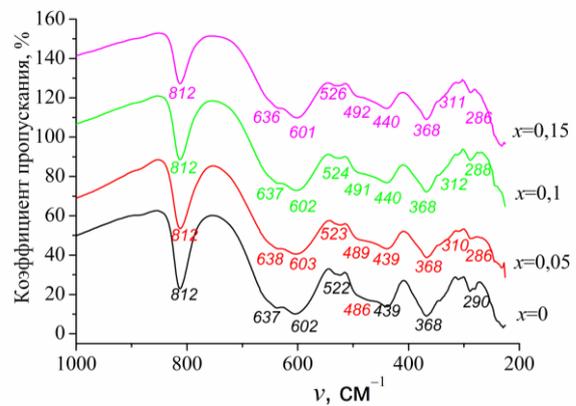


Рисунок 2 – ИК-спектры образцов твердых растворов $\text{Bi}_2\text{Fe}_{4-2x}\text{Zr}_x\text{Co}_x\text{O}_9$ с различной степенью замещения x

Проявляющиеся в спектрах полосы поглощения в области волновых чисел 812 см^{-1} , 668 см^{-1} и 637 см^{-1} характеризуют валентные колебания связей $\text{Fe}(2)\text{--O}$ в тетраэдрах $\text{Fe}(2)\text{O}_4$. Эти минимумы остаются заметными при замещении ионов железа Fe^{3+} ионами Zr^{4+} и Co^{2+} . При этом наблюдается незначительное уменьшение их частот в интервале $668\text{--}663\text{ см}^{-1}$. Это свидетельствует об увеличении длин связей $\text{Fe}(2)\text{--O}$ в тетраэдрах $\text{Fe}(2)\text{O}_4$. Полосы поглощения при 602 см^{-1} и 575 см^{-1} определяют деформационные колебания связей $\text{Fe}(2)\text{--O--Fe}(2)$, которые при замещении в подрешетке железа остаются практически неизменными, при 522 см^{-1} и 486 см^{-1} характеризуют деформационные колебания связей $\text{O--Fe}(2)\text{--O}$ в тетраэдрических парах $\text{Fe}(2)\text{O}_4$ димера Fe_2O_7 . При замещении происходит смещение полос поглощения в высокочастотную область в диапазоне $522\text{--}526\text{ см}^{-1}$ и $486\text{--}492\text{ см}^{-1}$, что является следствием уменьшения длин связей $\text{O--Fe}(2)\text{--O}$ в тетраэдрических парах $\text{Fe}(2)\text{O}_4$ димера Fe_2O_7 . Частоты в 471 см^{-1} и 439 см^{-1} , отвечающие валентным колебаниям связей $\text{Fe}(1)\text{--O}$ в октаэдрах $\text{Fe}(1)\text{O}_6$, остаются практически неизменными. Таким образом можно сделать вывод о том, что при замещении ионов железа Fe^{3+} ионами Zr^{4+} и Co^{2+} в $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ происходят изменения в основном в тетраэдрах $\text{Fe}(2)\text{O}_4$, а длины связей в

октаэдрах $\text{Fe}(1)\text{O}_6$ остаются практически неизменными, т.е. происходят структурные искажения, которые согласуются с данными рентгенофазового анализа. Аналогичное поведение наблюдалось и при замещении ионов железа Fe^{3+} в $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ ионами Ti^{4+} и Co^{2+} .

Результаты исследования полевых зависимостей намагниченности для ферритов $\text{Bi}_2\text{Fe}_{4-2x}\text{Ti}_x\text{Co}_x\text{O}_9$ и $\text{Bi}_2\text{Fe}_{4-2x}\text{Zr}_x\text{Co}_x\text{O}_9$ при температурах 300 К и 5 К показывают, что частичное гетеровалентное замещение двух ионов Fe^{3+} одновременно ионами $\text{Ti}^{4+} - \text{Co}^{2+}$ и $\text{Zr}^{4+} - \text{Co}^{2+}$ приводит к частичному разрушению антиферромагнитного и зарождению ферромагнитного состояния. Об этом свидетельствует увеличение величины удельной самопроизвольной намагниченности σ_0 и остаточной намагниченности σ_r (рис. 3) для образцов $\text{Bi}_2\text{Fe}_{4-2x}\text{Ti}_x\text{Co}_x\text{O}_9$: от $0,33 \text{ Гс}\cdot\text{см}^3\cdot\text{Г}^{-1}$ и $0,24 \text{ Гс}\cdot\text{см}^3\cdot\text{Г}^{-1}$ соответственно для $\text{Bi}_2\text{Fe}_{3,9}\text{Ti}_{0,05}\text{Co}_{0,05}\text{O}_9$ до $2,18 \text{ Гс}\cdot\text{см}^3\cdot\text{Г}^{-1}$ и $1,64 \text{ Гс}\cdot\text{см}^3\cdot\text{Г}^{-1}$ соответственно для $\text{Bi}_2\text{Fe}_{3,7}\text{Ti}_{0,15}\text{Co}_{0,15}\text{O}_9$, а также наличие небольшого гистерезиса на зависимости $\sigma_{\text{уд}} = f(H)$. Кроме того, при температуре 5 К для твердых растворов $\text{Bi}_2\text{Fe}_{4-2x}\text{Ti}_x\text{Co}_x\text{O}_9$ с ростом степени замещения происходит увеличение коэрцитивной силы H_c : от 2,4 кЭ для $\text{Bi}_2\text{Fe}_{3,9}\text{Ti}_{0,05}\text{Co}_{0,05}\text{O}_9$ до 2,7 кЭ для $\text{Bi}_2\text{Fe}_{3,8}\text{Ti}_{0,10}\text{Co}_{0,10}\text{O}_9$ и 3,0 кЭ для $\text{Bi}_2\text{Fe}_{3,7}\text{Ti}_{0,15}\text{Co}_{0,15}\text{O}_9$.

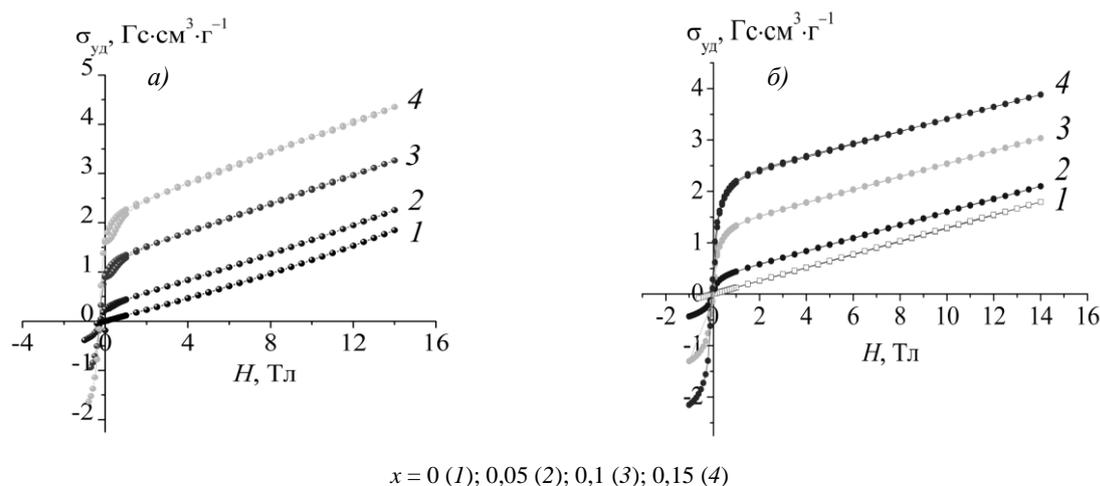


Рисунок 3 – Полевая зависимость удельной намагниченности ($\sigma_{\text{уд}}$) твердых растворов $\text{Bi}_2\text{Fe}_{4-2x}\text{Ti}_x\text{Co}_x\text{O}_9$ при температурах 5 К (а) и 300 К (б)

Таким образом, показано, что увеличение степени гетеровалентного замещения двух ионов Fe^{3+} в $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ одновременно ионами Ti^{4+} и Co^{2+} , Zr^{4+} и Co^{2+} приводит к возрастанию доли ферромагнитной и уменьшению антиферромагнитной фазы в исследуемых твердых растворах $\text{Bi}_2\text{Fe}_{4-2x}\text{Ti}_x\text{Co}_x\text{O}_9$, $\text{Bi}_2\text{Fe}_{4-2x}\text{Zr}_x\text{Co}_x\text{O}_9$.

Список литературы

1. Phonon and magnon scattering of antiferromagnetic $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ / M. N. Iliev [et al.] // Phys. Rev. B. – 2010. – V. 81. – P. 024302–1–024302–8.
2. Powder Diffraction File. Swarthmore : Joint Committee on Powder Diffraction Standard : Card № 00-025-0090.

In this paper the dependencies of heterovalent substitution of Fe^{3+} ions in $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ by Ti^{4+} and Co^{2+} , Zr^{4+} and Co^{2+} ions on the crystal structure and physicochemical properties of $\text{Bi}_2\text{Fe}_{4-2x}\text{Ti}_x\text{Co}_x\text{O}_9$, $\text{Bi}_2\text{Fe}_{4-2x}\text{Zr}_x\text{Co}_x\text{O}_9$ solid solutions were established experimentally. These solutions may be considered as new ferromagnetic materials promising to create electronic equipment.

Янушевский Владислав Игоревич, студент 2 курса факультета химической технологии и техники БГТУ, Минск, Беларусь.

Глинская Анна Анатольевна, кандидат химических наук, старший преподаватель кафедры физической и коллоидной химии БГТУ, Минск, Беларусь, zatsiura@mail.ru.

Научные руководители – Башкиров Леонид Андреевич, доктор химических наук, профессор кафедры физической и коллоидной химии БГТУ, Минск, Беларусь, bashkirov@belstu.by.

Великанова Ирина Алексеевна, кандидат химических наук, доцент кафедры физической и коллоидной химии БГТУ, Минск, Беларусь.