

## Секция 1

ИЗУЧЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ  
КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

УДК 536.35

М. Ф. С. Х. АЛЬ-КАМАЛИ, Я. Т. А. АЛЬ-АДЕМИ, И. А. ВРУБЛЕВСКИЙ

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭКРАНИРОВАНИЯ ТЕПЛОвого ПОТОКА ПОРИСТЫМ  
АНОДНЫМ ОКСИДОМ АЛЮМИНИЯ

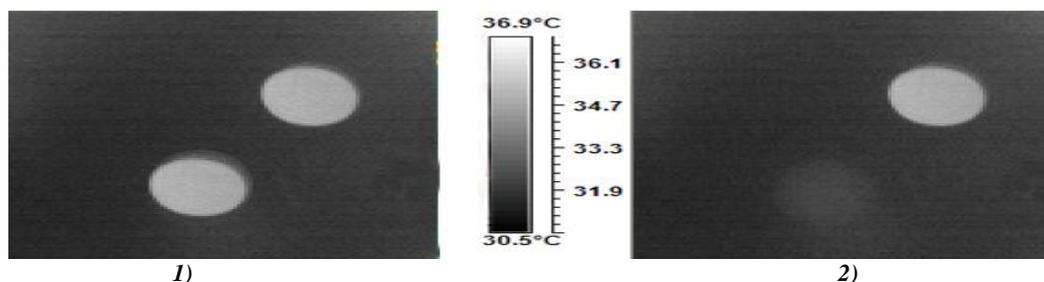
Исследованы процессы экранирования теплового потока пористым анодным оксидом алюминия с наноразмерной структурой с помощью тепловизионных измерений. Показано, что пленки нанопористого анодного оксида алюминия имеют хорошие экранирующие свойства для теплового излучения в области длин волн 6–14 мкм и могут быть использованы в качестве тепловых экранов.

Исследование оптических свойств наноматериалов представляет собой важную задачу в современной физике твердого тела. Это связано с тем, что нанокompозитные среды являются той основой, на базе которой ведутся разработки и создаются новые материалы с заданными физическими и оптическими свойствами, параметры которых определяются размерами, формой и плотностью наноразмерных объектов.

Важное значение в исследованиях занимают свойства пористых диэлектриков, например, такого как нанопористый анодный оксид алюминия, структура которого формируется путем создания в объемном материале равномерно распределенной сетки наноразмерных каналов [1]. Поэтому физические и оптические свойства таких нанопористых материалов могут сильно отличаться от свойств цельного материала. В случае нанопористого анодного оксида алюминия простота методики получения и возможность управлять свойствами пористой структуры, меняя режимы формирования, делает такой материал очень удобным объектом для изучения физических явлений в наноструктурах. Можно отметить, что к числу важных свойств пористого анодного оксида алюминия относятся меньший, чем в объемном оксиде алюминия показатель преломления и диэлектрическая проницаемость, а также упорядоченная структура наноразмерных пор. Таким образом, выбирая параметры формирования анодных пленок, можно в широких пределах управлять пористостью пленок, размером пор и диаметром пористых ячеек, а также толщиной формируемого слоя пористого анодного оксида алюминия, и, как следствие, их оптическими параметрами [2, 3].

В данной работе исследованы процессы экранирования теплового потока пористым анодным оксидом алюминия с наноразмерной структурой с помощью тепловизионных измерений.

Передача тепловой энергии к объекту за счет теплового излучения, сопровождающаяся процессами отражения или поглощения тепла в объекте, приводит к тому, что его температура изменяется относительно окружающей среды. Основной вклад в наблюдаемый тепловой контраст вносят собственные излучения объекта и фона. В настоящее время для визуализации теплового изображения объектов используются два типа тепловизоров: охлаждаемые тепловизоры, работающие в коротковолновом диапазоне (3–5 мкм), и неохлаждаемые тепловизоры в средневолновом диапазоне (8–14 мкм). Для обнаружения и идентификации тепловых объектов, таких как человек, спектральная длина волны теплового излучения которого составляет 9,3 мкм, применяются неохлаждаемые тепловизоры. Наряду с развитием технологий теплового сканирования ведется интенсивный поиск новых материалов, позволяющих рассеивать и поглощать тепловое излучение, и, таким образом, обеспечить скрытность объектов от наблюдения в ИК-диапазоне.



**Рисунок 1 – Результаты тепловых исследований:**  
вид на биообъект через объектив тепловой камеры для случаев (1) прохождения теплового потока через контрольное и рабочее отверстие и (2) маскирования рабочего отверстия нанопористым анодным оксидом алюминия

Для исследования картины теплового поля при проведении экспериментов использовали неохлаждаемый тепловизор (Infrared imaging camera system MobIR 4).

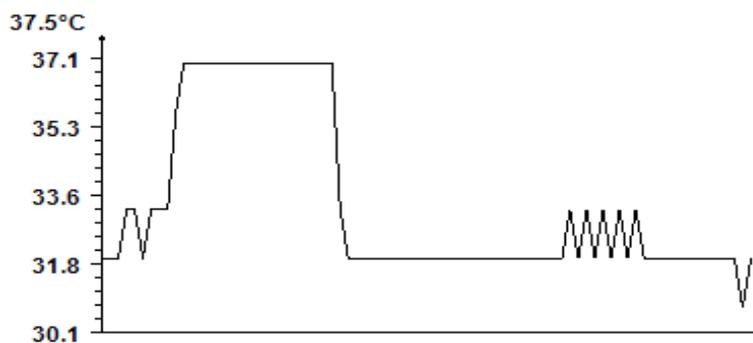


Рисунок 2 – Температурный профиль для линии, проходящей через контрольное и рабочее отверстие

В качестве биообъекта с заданным тепловым потоком использовалась ладонь человека. Над ладонью человека размещалась пластина фторопласта толщиной 5 мм с двумя одинаковыми отверстиями диаметром 14 мм, блокируя основное тепловое излучение и пропуская его только через специальные отверстия. В экспериментах пленки нанопористого анодного оксида алюминия помещали над одним из отверстий (рабочим) на пластине фторопласта (рис. 1). Второе отверстие (контрольное), через которое тепловое излучение проходило без препятствий, служило для оценки результатов теплового экранирования.

Используемые в экспериментах пленки нанопористого анодного оксида алюминия получали методом анодирования алюминия. В качестве исходного материала применяли Al-фольгу толщиной 80 мкм марки А95 (содержание алюминия 99,95 %). Окисление проводили методом одностороннего анодирования алюминия в двухэлектродной электрохимической ячейке в 0,4 М водном растворе щавелевой кислоты (COOH)<sub>2</sub> в гальваностатическом режиме ( $j = 8,0 \text{ mA/cm}^2$ ). В качестве катода использовали платиновую пластину. Процесс проводили при постоянной температуре (20±1) °С, электролит интенсивно перемешивали. В качестве источника тока использовали потенциостат П5827М. Анодирование продолжалось до достижения анодной пленкой толщины 60,0 мкм. Анодную оксидную пленку от остаточного слоя алюминия отделяли в 10 % растворе Br<sub>2</sub> в CH<sub>3</sub>OH, затем образцы тщательно промывали и высушивали на воздухе.

Применение пленок пористого анодного оксида алюминия для экранирования резко снижало прохождение теплового излучения от источников тепла и уменьшало температуру теплового пятна, излучаемого биообъектом (ладонь человека) с 37,1 до 32,0 °С (рис. 2). Получены профили распределения температур от биообъекта в сквозных отверстиях пластины фторопласта для случая без маски и с применением маски из пленки пористого анодного оксида алюминия.

Проведенные исследования показали, что пленки нанопористого анодного оксида алюминия имеют хорошие экранирующие свойства для теплового излучения в области длин волн 8–14 мкм и могут быть использованы в качестве теплозащитных экранов для сглаживания контраста тепловых излучений объекта и окружающего фона.

#### Список литературы

1. The study of the volume expansion of aluminum during porous oxide formation at galvanostatic regime / I. Vrublevsky [et al.] // Appl. Surf. Sci. – 2004. – Vol. 222. – P. 215–225.
2. Modification of alumina barrier-layer through re-anodization in an oxalic acid solution with fluoride additives / A. Jagminas [et al.] // Appl. Surf. Sci. – 2004. – Vol. 252. – P. 2360–2367.
3. Ultra-small nanopores obtained by self-organized anodization of aluminum in oxalic acid at low voltages / W. Stępniewski [et al.] // Mater Lett. – 2013. – Vol. 111. – P. 20–23.

In the present paper we investigated shielding of heat flow by porous anodic alumina with nanoscale structure using thermal measurements. It was shown that nanoporous anodic alumina films possess good shielding properties for heat irradiation in the range of wavelength of 6–14 μm and they can be applied as a heat shield.

Аль-Камали Марван Фархан Саиф Хассан, магистрант кафедры микро- и нанoeлектроники, БГУИР, Минск, Беларусь, marwan.ye2@gmail.com.

Аль-Адеми Яхья Таха Абдо, кандидат технических наук, стажер кафедры защиты информации, БГУИР, Минск, Беларусь, yahta66@yahoo.com.

Научный руководитель – Врублевский Игорь Альфонсович, кандидат технических наук, доцент, кафедра защиты информации, БГУИР, Минск, Беларусь, vrublevsky@bsuir.edu.by.

БАЗЗАЛ ХОДОР, ЦИНЬ ХУНЧЖИ

### ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ НИТРИДА АЛЮМИНИЯ В ПЛАЗМЕ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ УГЛА ПАДЕНИЯ СДВОЕННЫХ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ НА МИШЕНЬ ИЗ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА Д16Т В АТМОСФЕРЕ ВОЗДУХА

Исследованы процессы образования нитрида алюминия при воздействии сфокусированных сдвоенных лазерных импульсов под различными углами на поверхность мишени из алюминиевого сплава Д16Т в атмосфере воздуха. Показана возможность увеличения как доли ионов алюминия различной зарядности в приповерхностной лазерной плазме в режимах абляции, так и нанокластеров AlN при последовательном воздействии серии сдвоенных импульсов на мишень под углом падения  $\approx 75^\circ$ .

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. Наиболее разработанными и изученными методами активации молекулы азота являются нагревание, ионизирующее излучение, действие катализаторов, электроразряд, а также сочетание этих методов [1].

Анализ и целенаправленное изменение компонентного, зарядового и энергетического распределения состава лазерного факела возможно на основе воздействия на первичную плазму дополнительного лазерного импульса.

Цель работы состоит в том, чтобы показать возможность и установить роль и влияние дополнительного лазерного импульса и угла падения лазерного излучения на поверхность многокомпонентной алюминиевой мишени в воздушной атмосфере на процессы формирования нанокластеров AlN в лазерной плазме, для использования их в технологиях получения нанокристаллов и напыления тонких пленок.

Для проведения исследований использовали лазерный многоканальный атомно-эмиссионный спектрометр LSS-1 (изготовитель СП «ЛОТИС ТИИ»). Источником возбуждения плазмы в спектрометре является двухимпульсный неодимовый лазер с регулируемой энергией и интервалом между импульсами (модель LS2131 DM). Лазер может работать с частотой повторения импульсов до 10 Гц на длине волны 1064 нм. Длительность импульсов  $\approx 15$  нс. Временной сдвиг между сдвоенными импульсами может изменяться от 0 до 100 мкс с шагом 1 мкс. Лазерное излучение фокусировали на образец с помощью ахроматического конденсора с фокусным расстоянием 104 мм. Размер сфокусированного пятна примерно 50 мкм.

Динамика изменения атомного и ионного состава приповерхностной плазмы и образования нанокластеров AlN в глубине кратера исследована методом многоканальной атомно-эмиссионной спектроскопии при воздействии сдвоенных лазерных импульсов на пластинку алюминиевого сплава Д16Т, толщиной 1 мм, от изменения их энергии (20÷60 мДж), временного интервала между ними (0÷20 мкс) и угла падения лазерного излучения на мишень (от  $90^\circ$  до  $30^\circ$ ) при нормальном атмосферном давлении воздуха. Динамика образования одного из продуктов взаимодействия атомов алюминия с азотом AlN изучена 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 нм [7, 11].

На рис. 1 в качестве примера приведены зависимости изменения интенсивности полос AlN от величины угла падения лазерного излучения на мишень и интервала между импульсами для энергий импульсов излучения 40 мДж и 54 мДж. Данные проведенных исследований приведены на рисунке 1.

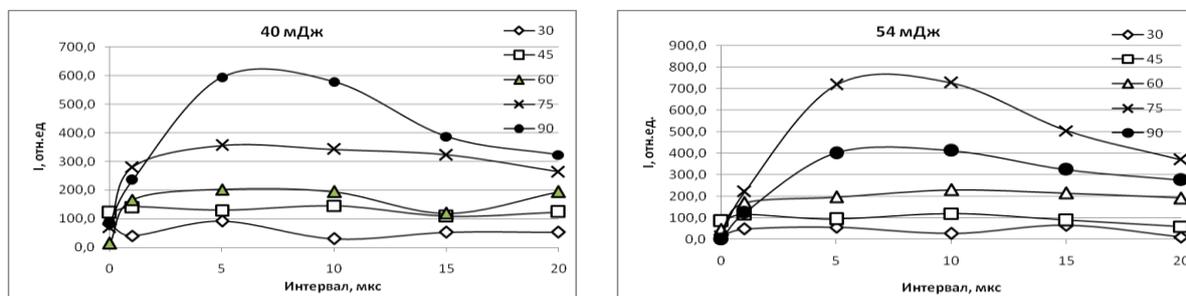


Рисунок 1 – Зависимость интенсивности полос AlN (508,05 нм) в спектрах от интервала между импульсами и углов падения (в рамке углы)

Одним из механизмов поглощения энергии световой волны, проявляющимся при наклонном падении света на неоднородную плазму, является так называемый механизм резонансного поглощения [2]. Такое поглощение происходит благодаря линейной трансформации поперечных электромагнитных волн в продольные плазменные. При наклонном падении всегда имеется продольная (вдоль градиента концентрации) компонента электрического поля световой волны. На определенной глубине, где концентрация плазмы близка к критической для падающего электромагнитного поля, происходит резонансное преобразование энергии лазерного излучения в энергию сильно затухающих собственных плазменных колебаний. Чтобы электромагнитная волна, приходящая в плазму извне, могла раскачать эти колебания, она должна иметь составляющую вектора напряженности электрического поля, ориентированную вдоль оси  $z$ .

Доля энергии падающей электромагнитной волны, поглощенная в плазме, определяется следующим выражением

$$f_w = (I_{\text{пад}} - I_{\text{отр}}) / I_{\text{пад}} = \tau \Phi^2(\tau)/2,$$

где  $\tau = (\omega z_c/c)^{1/3} \sin \theta$ ,  $\Phi(\tau) = 2,31 \exp(-2\tau^3/3)$ ,  $z_c$  – глубина плазмы до слоя критической плотности.

Как видно из приведенных выражений, доля энергии поглощенная плазмой зависит от угла падения  $\theta$ . Чтобы происходило резонансное поглощение, электрическое поле падающей электромагнитной волны должно проникать из области отражения с плотностью  $N_{\text{ec}} \cos^2 \theta$  в область с критической плотностью  $N_{\text{ec}}$ . Отсюда следует, что существует оптимальный угол падения волны из вакуума на плазменный слой: если угол  $\theta$  падения слишком велик, то свет будет отражаться от слоя, далеко отстоящего от слоя с критической плотностью, и, следовательно, эффективность резонансной раскачки плазменных колебаний будет невелика; напротив, если угол  $\theta$  слишком мал, очень мала будет продольная составляющая поля волны, и снова резонансное поглощение будет невелико.

Угол падения, при котором резонансное поглощение максимально, можно определить из следующего соотношения:

$$\sin \theta_{\text{опт}} \approx 0,8 (c/\omega z_c)^{1/3} \approx 0,8 (\lambda/2\pi z_c)^{1/3},$$

Здесь  $\lambda$  – длина волны лазерного излучения. Используя значение  $\lambda$ , можно упростить это выражение:

$$\sin \theta_{\text{опт}} \approx 0,44 z_c^{-1/3}.$$

Используя экспериментальные результаты, приведенные на рис. 1, оценим значения  $z_c$ , соответствующего наблюдаемому максимуму интенсивности полос AlN для угла  $75^\circ$ . Угол  $\theta$ , равный  $15^\circ$ , является дополнительным к углу на рисунке. Тогда соответствующее значение  $z_c$  будет равно  $4,85$  мкм. Согласно [2], в этих случаях, доля падающего светового потока, поглощаемая в плазме, за счет резонансного механизма может достигать 50 %.

Следует отметить, что в этом случае в отличие от обратнотормозного механизма нет ограничений на максимальную температуру, достижимую в результате лазерного нагрева плазмы [2]. Резонансное поглощение является основным механизмом нагрева горячей плазмы, в которой обратнотормозное поглощение уже несущественно, до температур в миллионы градусов. Перенос энергии вглубь плазменного факела может привести к увеличению абляционной плотности по сравнению с критической.

Когда на поверхность мишени воздействуют два импульса с некоторым временным сдвигом между ними, ситуация еще более усложняется. После первого импульса плазма расширяется, рекомбинирует и электронная плотность резко уменьшается со временем. Второй лазерный импульс проходит через относительно разреженную плазму, поэтому он способен проникать в нее, эффективнее возбуждать продукты абляции (фракталы и кластеры, остающиеся после охлаждения плазмы) и взаимодействовать с поверхностью. Это приводит к увеличению как количества испаренного материала, так и степени его возбуждения и ионизации. Об этом в частности свидетельствует тот факт, что при углах падения  $90^\circ$  и  $75^\circ$  интенсивность ионных линий Al III значительно больше чем Al II. При меньших углах и меньших междуимпульсных интервалах интенсивности этих линий меняются на обратный порядок.

Таким образом показано, что последовательное воздействие на мишень серии сдвоенных лазерных импульсов с энергией 54 мДж и временным интервалом между ними 5–15 мкс приводит к существенному увеличению поступления AlN в плазму при угле падения  $75^\circ$ .

#### Список литературы

1. 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.
2. Дюдерштадт, Дж. Инерциальный термоядерный синтез / Дж. Дюдерштадт, Г. Мозес. – М. : Энергоатомиздат, 1984.

The formation processes of aluminum nitride under the effect of focused double laser pulses incident at different angles on the surface of the target of D16T aluminum alloy in the air have been analyzed. It has been demonstrated that there is a possibility to increase both the numbers of aluminum ions with different charges in the surface laser plasma in the ablation mode and of AlN nanoclusters when a series of double pulses sequentially heat the target at the incidence angle about  $75^\circ$ .

Баззал Ходор, аспирант первого года обучения кафедры лазерной физики и спектроскопии физического факультета БГУ, Минск, Беларусь, bazzal\_khoder\_88@hotmail.com.

Цинь Хунчжи, магистрант кафедры лазерной физики и спектроскопии физического факультета БГУ, Минск, Беларусь.

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

УДК 535.35;533.9.082.5;533.924;621.373.8

БАЗЗАЛ ХОДОР, ЦИНЬ ХУНЧЖИ

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МЕЖДУИМПУЛЬСНОГО ИНТЕРВАЛА НА ПРОЦЕССЫ ПРОБИВКИ МЕТАЛЛОВ СДВОЕННЫМИ ЛАЗЕРНЫМИ ИМПУЛЬСАМИ

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

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

При проведении экспериментов использовался лазерный многоканальный атомно-эмиссионный спектрометр LSS-1. Лазер может работать с частотой повторения импульсов до 10 Гц на длине волны 1064 нм. Длительность импульсов  $\approx 15$  нс. Временной сдвиг между сдвоенными импульсами может изменяться от 0 до 100 мкс с шагом 1 мкс. Лазерное излучение фокусировалось на образец с помощью ахроматического конденсора с фокусным расстоянием 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) от энергии (10–60 мДж) и временного интервала между сдвоенными импульсами в атмосфере воздуха.

Количество импульсов, соответствующих пробоем отверстия, позволяет определить среднюю линейную скорость абляции для образца Д16Т данной толщины (1 мм). Средние линейные скорости абляции для задержек в интервале 0–15 мкс представлены на рисунке 1. Следует отметить, что при нулевой задержке между импульсами и энергии импульсов излучения более 20 мДж необходимое количество импульсов для пробоя образцов превышает несколько тысяч, что хорошо коррелирует с результатами работ [1, 2].

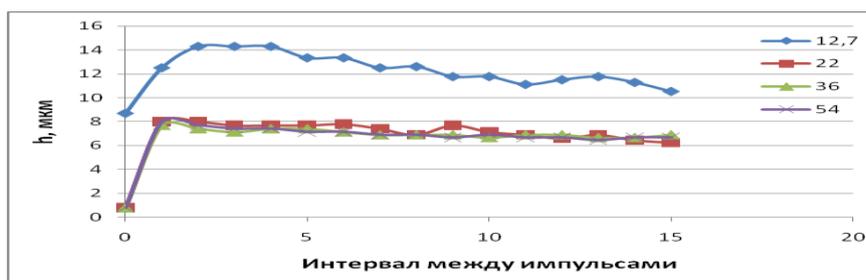


Рисунок 1 – Зависимость средней линейной скорости абляции (h) образца дюралюминия Д16Т от интервала между первым и вторым импульсом

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

При этом воздействие последующего импульса, следующего через небольшой интервал времени, приводит к низкороговому оптическому пробоем 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.

Полученные результаты рассмотрим в рамках модели поверхностного испарения металла, полагая, что практически вся энергия расходуется на абляцию вещества. В таком приближении согласно [1, 2] толщина испаренного слоя  $h$  при импульсном воздействии с заданной плотностью мощности  $q$  зависит от длительности воздействия  $\tau$ . Ее легко оценить, считая, что вся подведенная к материалу мощность идет на испарение вещества:

$$h = V_n \cdot \tau = q \tau / L_n,$$

где  $V_n$  – скорость испарения вещества (скорость движения границы раздела твердое тело – газ),  $L_n$  – удельная теплота испарения вещества (Дж/см<sup>3</sup>),  $q$  – плотность мощности. В режиме интенсивного испарения почти вся энергия лазерного импульса расходуется на удаление металла из облучаемой зоны. Температура поверхности в этом случае достигает  $(2-3)T_{\text{кип}}$  ( $T_{\text{кип}}$  – температура кипения материала при нормальных условиях).

На рисунке 2 приведены снимки формы кратеров после пробивки 1, 5, 10, 20 и 30 импульсами. Энергии импульсов – 22 мДж, 38 мДж, 54 мДж, интервал между импульсами 10 мкс.

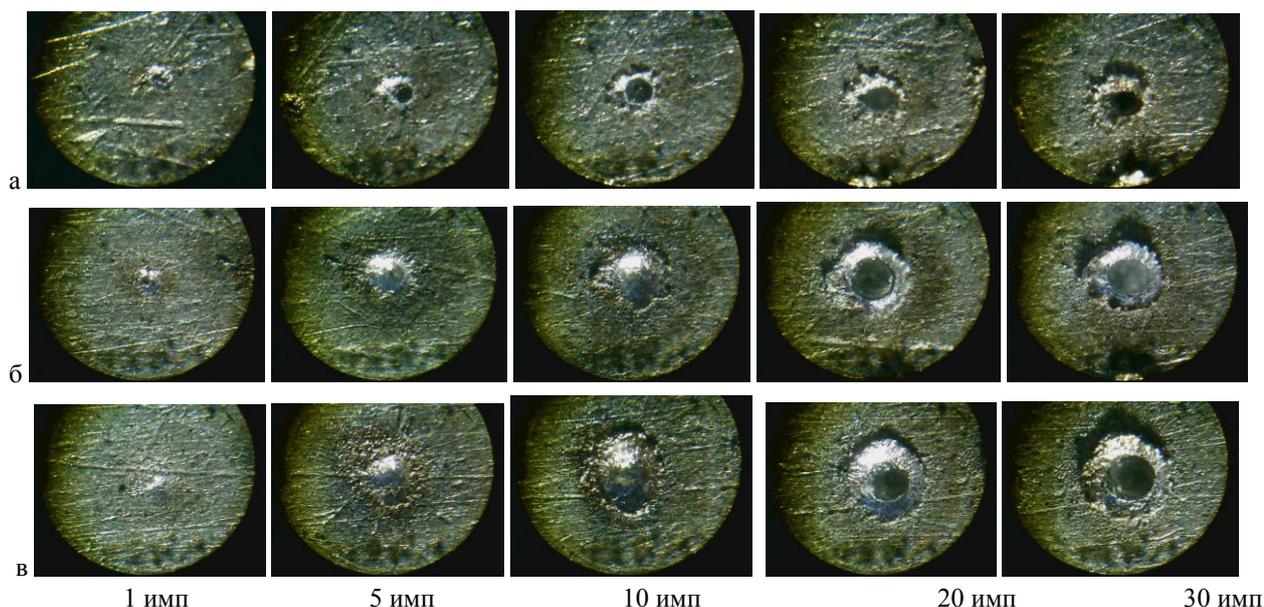


Рисунок 2 – Снимки формы кратеров после пробивки 1, 5, 10, 20 и 30 импульсами соответственно: а – 22 мДж; б – 38 мДж; в – 54 мДж

Высокая скорость и точность обработки легко достигаются в том случае, когда параметры импульсов подобраны так, чтобы каждый импульс испарял материал с минимальным количеством расплава. Это может быть выполнено, если режим одномерного испарения устанавливается в течение действия каждого импульса.

Важным физическим эффектом при лазерном облучении вещества является возникновение импульса отдачи, действующего на облучаемый материал при его интенсивном испарении и разлете пара. Из экспериментальных исследований установлено, что для каждого материала имеется определенное значение  $q$ , при котором удельный импульс отдачи максимален. Эти значения для различных материалов несильно различаются между собой и находятся в области плотности потока излучения  $5 \cdot 10^8 - 10^9$  Вт.см<sup>2</sup>. Наличие такого максимума объясняется тем, что при сравнительно малых  $q$  температура пара и скорость его движения невелики, так как основная часть поглощаемой энергии тратится на испарение вещества. При больших плотностях энергетический баланс меняется, и основная часть энергии идет на нагревание разлетающейся плазмы, вследствие чего растет скорость разлета, но существенно уменьшается масса испаренного материала из-за экранирования мишени образующейся плазмой. Эти конкурирующие процессы определяют наличие оптимальной плотности потока излучения, которой соответствует наибольшая величина импульса отдачи.

Давление отдачи паров  $p$  при указанных параметрах импульса может достигать  $10^4 - 10^5$  Па. Этого оказывается вполне достаточно, чтобы привести в движение расплав пленки, который под действием давления паров  $p$  вытесняется за пределы зоны облучения. Отсюда понятен эффект разбрызгивания (рис. 2), то есть наличие значительного количества продуктов разрушения за пределами зоны облучения, при разрушении поверхности лазерным излучением. При больших размерах зоны воздействия вытеснение расплава за пределы зоны играет все.

Результаты экспериментов по лазерной пробивке отверстий в металлах в воздухе двоякими лазерными импульсами показывают, что как в формируемых каналах, так и на поверхности образуется относительно долгоживущая область разряда, что существенно сказывается на процессах плазмообразования под действием последующих лазерных импульсов, следующих через короткие интервалы времени. В результате линейная скорость абляции возрастает более чем на порядок.

*Список литературы*

1. Григорьянц, А. Г. Основы лазерной обработки материалов / А. Г. Григорьянц. – М. : Машиностроение, 1989.
2. Реди, Дж. Промышленное применение лазеров / Дж. Реди. – М. : Мир, 1981.

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

*Баззал Ходор*, аспирант первого года обучения кафедры лазерной физики и спектроскопии физического факультета БГУ, Минск, Беларусь, bazzal\_khoder\_88@hotmail.com.

*Цинь Хунчжи*, магистрант кафедры лазерной физики и спектроскопии физического факультета БГУ, Минск, Беларусь.

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

УДК 535.37

М. В. БОБКОВА, Л. С. ЛЯШЕНКО

### ФЛУОРЕСЦЕНТНАЯ ДИАГНОСТИКА НАЧАЛЬНЫХ КАРИОЗНЫХ ПОРАЖЕНИЙ

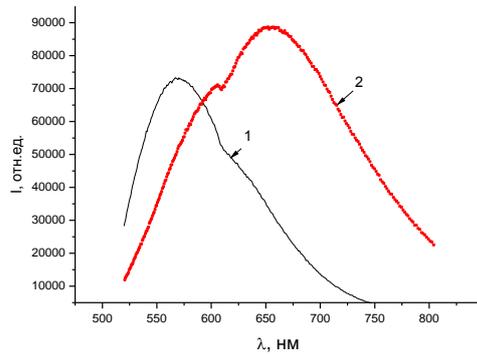
Приведены результаты исследований лазерно-возбуждаемой флуоресценции тканей зубов в норме и пораженных кариесом. Установлено, что наиболее подходящими источниками излучения для данного метода являются источники света инфракрасной области спектра. Показано, что для исследования спектрально-люминесцентных свойств твердых тканей зуба оптимальным является спектрометрический комплекс, в качестве источника излучения в котором используется свет полупроводникового лазера с длиной волны 684 нм.

Одной из самых главных проблем в стоматологии является кариес, который поражает твердые ткани зубов, эмаль и корни, при отсутствии должного лечения затрагивает десны. Несмотря на стремительное развитие новых технологий, решение проблемы ранней диагностики данного заболевания остается на прежнем уровне. Наряду со всем известными визуальными и инструментальными методами определения кариеса большие возможности связывают с методом лазерно-возбуждаемой флуоресценции. Метод основан на различиях в интенсивности флуоресценции здоровых и поврежденных кариесом тканей. В настоящее время проводятся исследования, посвященные изучению флуоресценции здоровых и патогенных твердых тканей зуба. В работах [1, 2] установлено, что более интенсивная флуоресценция кариозных поражений связана с наличием в них производных порфирина, как продуктов жизнедеятельности кариесогенных бактерий.

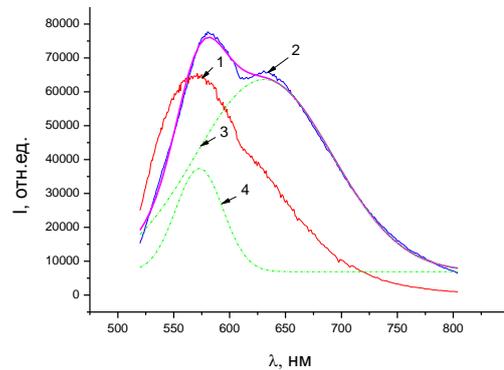
В работе в качестве объекта исследований были взяты удаленные по медицинским показаниям зубы, содержащие здоровую эмаль и видимые кариозные пятна коричневого цвета. Исследуемые зубы предварительно очищались от зубных отложений, что позволило избежать ложных результатов, связанных с собственной флуоресценцией зубного камня. Измерения проводились при комнатной температуре в отсутствие источников рассеянного света. Анализировались спектры флуоресценции *in vitro* твердых зубных тканей интактных и пораженных кариозным процессом различной степени тяжести при возбуждении светом лазерных источников. Измерения спектров флуоресценции и анализ их формы выполнялись на спектрометре Ramalog, ряд измерений был выполнен с использованием разработанного спектрометрического комплекса [3].

Возбуждение флуоресценции в спектрометре Ramalog осуществлялось излучением входящего в комплект спектрометра аргонового лазера с длиной волны 514 нм и мощностью на выходе до 350 мВт. Полученные спектры флуоресценции для интактной поверхности и визуально наиболее темной, пораженной кариесом области, представляют собой достаточно широкие полосы с выраженными и различающимися по длине волны максимумами. Для здоровой ткани зуба максимум спектра флуоресценции расположен на 568 нм (кривая 1 на рис. 1), полуширина полосы составляет 122 нм. Максимум флуоресценции пораженной кариесом области расположен на длине волны 655 нм, полуширина – 192 нм (кривая 2 рис. 1). При этом наблюдается различие в относительных интенсивностях флуоресценции изучаемых поверхностей. При сканировании по пораженной кариесом поверхности зуба спектры флуоресценции для разных точек отличаются по форме и положению максимума. Для более сильно поврежденных кариесом тканей, что проявляется в более темном окрасе

поверхности, вклад коротковолновой полосы в суммарный спектр уменьшается. Спектр испускания неглубокого кариозного поражения светло-коричневого цвета, проявляется полоса испускания и здоровой ткани (рис. 2, кривая 2). Это может быть свидетельством того, что лазерное излучение проникает сквозь толщину слоя кариеса и достигает здоровых тканей.



**Рисунок 1 – Спектры флуоресценции, полученные при возбуждении светом длиной волны 514 нм, поражённой области (1), здоровой поверхности (2)**

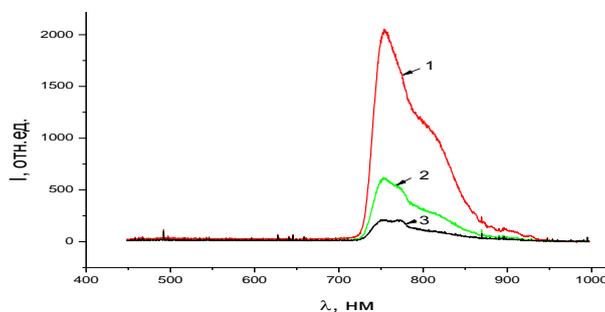


**Рисунок 2 – Спектры флуоресценции, полученные при возбуждении светом длиной волны 514 нм, визуально здоровой поверхности (1), поражённой области (2) и полученные после обработки данных (3, 4)**

В связи с этим для полученных спектров испускания проведено разложение полосы 2 на рис. 2 на кривые Гаусса, что позволило выявить области спектра для здоровой и патологической ткани. Максимумы, полученных после преобразования спектров, соответствуют положению максимума в спектре флуоресценции здоровой (рис. 2, кривая 4) и кариозной тканей (рис. 2, кривая 3), соответственно.

Пропускание света биотканью, включая образцы эмали человека, зависит от длины волны, а максимум пропускания приходится на область терапевтического окна, которой соответствует «красная» область видимого спектра [4]. Инфракрасное излучение меньше поглощается и рассеивается эмалью, что способствует увеличению глубины обнаружения кариозных разрушений. Для исследования спектрально-люминесцентных свойств твердых тканей зуба в разработанном спектрометрическом комплексе, в качестве источника излучения выбран полупроводниковый лазер с длиной волны 684 нм и мощностью на выходе 10 мВт. Для уменьшения уровня рассеянного света в приборе использовался светофильтр, пропускающий излучение с длинами волн более 720 нм.

На рис. 3 представлены спектры флуоресценции *in vitro* различных областей зуба при возбуждении светом данного источника. Полученные спектры флуоресценции представляют собой широкую полосу с четко выраженным пиком вблизи 755 нм. Понятно, что при таком возбуждении и использовании отсекающего фильтра описанного спектрометра, регистрируются лишь длинноволновые участки спектров флуоресценции исследуемых тканей. Вследствие этого, форма регистрируемых спектров и положение максимума остаются идентичными для здоровых и пораженных кариозным процессом твердых тканей зуба. Тем не менее, неповрежденные и пораженные твердые ткани существенно различаются по величине регистрируемого сигнала флуоресценции. Наименьшей интенсивностью флуоресценции обладает интактная поверхность зубов. Интенсивность флуоресценции увеличивается с увеличением степени кариозной деминерализации. Анализ изменения интенсивности флуоресценции позволяет определить границы локализации патологической области.



**Рисунок 3 – Спектры флуоресценции, зарегистрированные при возбуждении светом длиной волны 684 нм, поражённой поверхности (1), на границе поражённой области (2) и от интактной поверхности**

Установлено, что определение ранних кариозных изменений методом лазерно-возбуждаемой флуоресценции достаточно эффективно достигается при возбуждении излучения исследованными лазерными источниками. Показано, что для исследования спектрально-люминесцентных свойств твердых тканей зуба оптимальным является спектрометрический комплекс, в качестве источника излучения в котором используется свет полупроводникового лазера с длиной волны 684 нм. Разработанный спектрометрический комплекс с ИК-источником излучения позволяет по изменению интенсивности свечения интактных и кариозных областей зубной поверхности обнаруживать участки кариозных поражений, а также проводить дифференциацию тяжести кариозного процесса.

#### Список литературы

1. Sailer, R. Analysis of carious lesions and subgingival calculi by fluorescence spectroscopy / R. Sailer, R. Paulus, R. Hibst // Caries Research. – 2001. – № 35. – P. 267.
2. Buchalla, W. Comparative fluorescence spectroscopy shows differences in noncavitated enamel lesions / W. Buchalla // Caries Research. – 2005. – № 39. – P. 150–156.
3. Самцов, М. П. Лазерный спектрометрический комплекс для флуоресцентной диагностики области локализации опухолей / М. П. Самцов, А. Е. Радько, К. Н. Каплевский, К. А. Шевченко // Квантовая электроника : материалы V междунар. науч.-техн. конф., Минск, 22–25 ноября, 2004 г. – Минск : БГУ, 2004. – 179 с.
4. Review of short-wave infrared spectroscopy and imaging methods for biological tissue characterization / R. H. Wilson [et al.] // Journal of Biomedical Optics. – March, – 2015. – V. 20, № 3. – P. 1–11.

*Бобкова Мария Владимировна*, студентка 4 курса, физический факультет, БГУ, Минск, Беларусь.

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

УДК 543:621.35

Т. Л. БОБОШЕВА

### МОРФОЛОГИЯ И СОСТАВ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ, ПОДВЕРГНУТЫХ ЛАЗЕРНОМУ ВОЗДЕЙСТВИЮ

Исследовано воздействие лазерного излучения различной длины волны и длительности на покрытия Zn-Ni, полученные методом электролитического осаждения в поле рентгеновского излучения. Обнаружено изменение морфологии поверхности покрытия, а также изменение элементного состава покрытия в зоне воздействия.

Актуальность данной работы заключается в исследовании модификации структуры и элементного состава тонкопленочных гальванических металлических покрытий лазерным излучением, так как лазерные технологии обработки покрытий обладают большими возможностями. Регулируя параметры энергетического воздействия, а также толщину, состав и состояние нанесенных покрытий, можно регулировать структуру как покрытия, так и переходной зоны и прилежащего к покрытию слоя металлической основы изделий в соответствии с требованиями условий эксплуатации и конструктивно-технологическими характеристиками облучаемых деталей машин и инструмента.

Объектами исследования в данной работе являлись тонкие пленки цинк-никелевого покрытия (Zn-Ni) нанесенные на металлические подложки методом электролитического осаждения в поле рентгеновского излучения [1]. Полученные сплавы сильно отличаются развитой геометрией поверхности, представляющей собой неоднородную, рыхлую структуру с белой ржавчиной на поверхности, состоящей из оксидов цинка, а также трудно растворимых солей цинка.

Модификация поверхности исследуемых образцов производилась лазерным излучением (ЛИ) основной частоты и второй гармоники YAG:Nd<sup>3+</sup> лазеров. При облучении варьировались следующие параметры ЛИ: длительность и энергия импульса. При выполнении исследований были использованы лазеры: LS-2151, LS-2147 и ЛТИПЧ. Режимы облучения для различных образцов представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Режимы облучения ЛИ

Режим облучения	Параметры облучения			
	Длина волны	Длительность импульса	Энергия в импульсе	Плотность мощности
Образец 1 (LS 2151)	532 нм	70 пс	8 мДж	$7,2 \cdot 10^8$ Вт/см <sup>2</sup>
Образец 2 (LS 2151)	1064 нм	70 пс	16 мДж	$7,4 \cdot 10^8$ Вт/см <sup>2</sup>
Образец 3 (LS 2147)	532 нм	16 нс	55 мДж	$1,1 \cdot 10^7$ Вт/см <sup>2</sup>
			20 мДж	$9,0 \cdot 10^6$ Вт/см <sup>2</sup>
Образец 4 (ЛТИПЧ)	1064 нм	16 нс	25 мДж	$1,39 \cdot 10^7$ Вт/см <sup>2</sup>
			7,5 мДж	$1,17 \cdot 10^7$ Вт/см <sup>2</sup>
			3 мДж	$1,07 \cdot 10^7$ Вт/см <sup>2</sup>

Фотографии образцов с отмеченными зонами воздействия представлены на рисунке 1. При исследовании влияния ЛИ (образцов 1, 2) на структуру покрытий Zn-Ni обнаружено, что на их поверхности не наблюдается кратеров, геометрия поверхности спокойная, плотная в сравнении с необлученными зонами. Образцы 1 и 2 облучались лазером LS-2151. В центре облучаемой зоны присутствуют неярко выраженные зоны оплавления кристаллов. Поверхность края покрытия практически не нарушена. То, что при лазерном воздействии не наблюдалось кратерообразование, говорит об оптимальной плотности мощности лазерного облучения.

Образец 3 облучался лазером LS-2147 с длиной волны 532 нм и длительностью импульса 16 нс. На образец лазерным излучением воздействовали два раза с энергиями в импульсе 55 мДж (пятно 1, ближе к краю) и 20 мДж (пятно 2, в центре образца). Первое пятно в центре облучаемой зоны имеет кратерообразные области, что свидетельствует о превышении оптимальной плотности мощности лазерного воздействия.

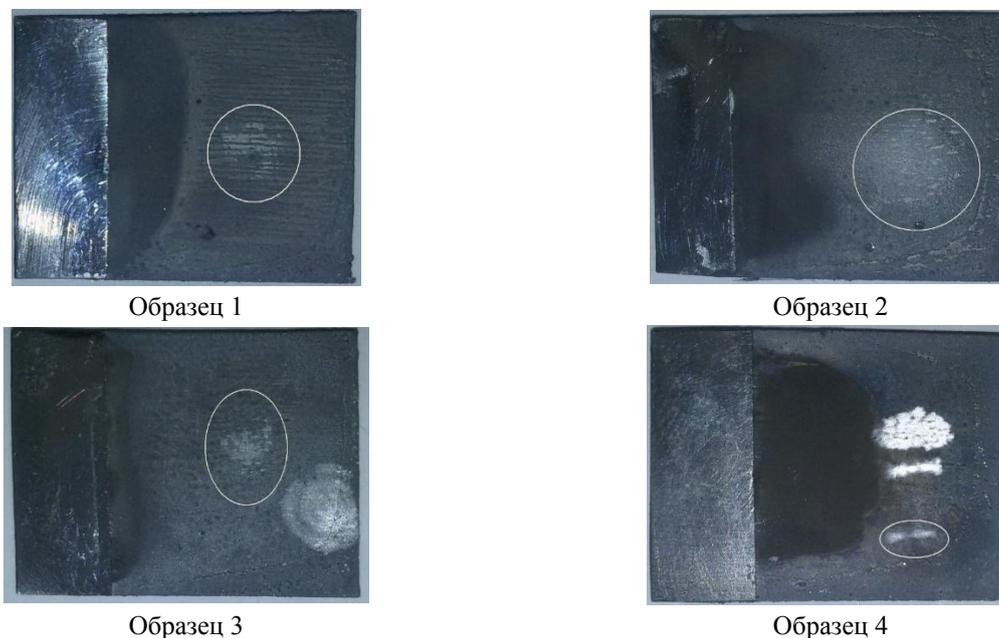
Образец 4 облучался лазером ЛТИПЧ с длиной волны 1064 нм и длительностью импульса 16 нс. На образец воздействовали три раза с энергиями в импульсе 25 мДж (пятно 1, большей площади), 7,5 мДж (пятно 2, среднее по площади) и 3 мДж (пятно 3 минимальной площади). Под воздействием лазерного излучения сплав Zn-Ni в первом и втором случае подвергся испарению, оголив материал подложки.

Элементный состав образцов был исследован с помощью спектрометра рентгеновского излучения СЕР-01, производства фирмы ELVAX. Для образца 1 концентрация железа до облучения ЛИ составляла 7,648 %, после облучения она значительно возросла до 12,240 %. Концентрация никеля после облучения уменьшилась с 4,288 % до 4,054 %. Также уменьшилась концентрация цинка с 88,064 % до 83,706 %. В сравнительном анализе без железа концентрация никеля уменьшилась с 3,798 % до 3,420 %, а цинка возросла от 96,202 % до 96,580 %.

Для образца 2 концентрация железа до облучения ЛИ составляла 4,190 %, после облучения она значительно возросла до 4,726 %. Концентрация никеля после облучения уменьшилась с 3,551 % до 3,413 %. Концентрация цинка тоже уменьшилась, с 92,259 % до 91,862 %. В сравнительном анализе без железа концентрация никеля уменьшилась с 3,292 % до 3,136 %, а цинка возросла от 96,708 % до 96,864 %.

Исследования элементного состава образца 3 показали, что концентрация железа до облучения ЛИ составляла 4,719 %, после облучения она уменьшилась до 3,276 %. Концентрация никеля после облучения незначительно увеличилась с 4,006 % до 4,019 %. Также увеличилась концентрация цинка с 91,274 % до 92,705 %. В сравнительном анализе без железа концентрация никеля увеличилась с 3,688 % до 3,785 %, а цинка уменьшилась с 96,312 % до 96,864 %.

Для образца 4 концентрация железа до облучения ЛИ составляла 2,736 %, после облучения она значительно возросла до 4,471 %. Концентрация никеля после облучения возросла с 2,895 % до 3,031 %, а концентрация цинка уменьшилась с 94,370 % до 92,497 %. В сравнительном анализе без железа концентрация никеля увеличилась от 2,320 % до 2,794 %, а цинка уменьшилась с 97,680 % до 97,206 %.



**Рисунок 1 – Изображения образцов после облучения ЛИ с отмеченными зонами, в которых исследовался элементный состав**

Для всех образцов обнаружено увеличение концентрации железа (материала подложки) в центре зоны воздействия, что связано с выносом материала покрытия. В работе [2] предполагается, что материал покрытия

переноситься из центральной зоны на край зоны воздействия. Также изменение элементного состава может происходить под воздействием сил поверхностного натяжения, благодаря которым расплавленный материал покрытия стягивается к краям зоны воздействия.

Результаты измерения элементного состава материала покрытия после лазерного воздействия свидетельствуют, что изменение длительности лазерного импульса приводило к более значительным изменениям, чем изменение длины волны. Рост длительности воздействующего импульса приводил к возрастанию содержания никеля и уменьшению концентрации цинка. Данные результаты связаны с тем, что температура плавления и кипения цинка значительно ниже, чем у никеля, что при более длительном воздействии приводит к более сильному испарению данного металла.

#### Список литературы

1. Модификация физико-механических свойств Zn-Ni покрытий рентгеновским излучением / В. М. Анищик [и др.] // Проблемы физики, математики и техники, – 2012. – Т. 10, № 1. – С. 7–10.
2. Диффузия различных металлов в тонких пленках при лазерном воздействии / С. С. Ануфрик [и др.] // Оптика и спектроскопия конденсированных сред : материалы XXI всерос. науч. конф., Краснодар, 13–19 сентября 2015 г. – Краснодар : Кубанский гос. ун-т, 2015. – С. 312–314.

We have investigated the effect of laser light of different wavelengths, and the duration of the coating Zn-Ni, obtained by electrolytic deposition in the X-ray field. A change in the morphology of the surface of the coating, as well as changes in the elemental composition of the coating in the affected area.

*Бобошева Татьяна Леонидовна*, студентка 5 курса, физико-технический факультет, ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь, tanyusha0495@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 669.717:621.785.6:548.73

И. А. БУШКЕВИЧ, Ю. С. ЯКОВЕНКО

### МИКРОСТРУКТУРА БЫСТРОЗАТВЕРДЕВШИХ ФОЛЬГ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА 1421

Микроструктура быстрозатвердевшего (БЗ) сплава 1421 системы Al-Mg-Li-Zr-Sc исследована с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ), а также растровой электронной микроскопии (РЭМ) и рентгеноспектрального микроанализа (РСМА). Получено, что свежезакаленные фольги состоят из пересыщенного твердого раствора. Обнаружена преципитация мелкодисперсных выделений интерметаллидных фаз в результате отжига фольг при 300 °С.

Методы сверхбыстрой закалки успешно применяются для получения метастабильных материалов из жидкого состояния. БЗ материалы используются в таких отраслях промышленности, как авиация, ракетная и космическая техника, а также в элементах электронных устройств. Выбранный для исследований промышленный алюминиевый сплав 1421 обладает повышенной прочностью, высокой коррозионной стойкостью и высоким сопротивлением повторным нагрузкам [1]. Целью данной работы было изучение морфологии и фазового состава сплава 1421, полученного при высокоскоростной кристаллизации.

БЗ фольги сплава 1421 (Al – 5,5 % Mg – 2,2 % Li – 0,12 % Zr – 0,2 % Sc) (мас. %) были получены с помощью метода центробежной закалки, когда капля расплава затвердевает на поверхности медного цилиндра диаметром 20 см, вращающегося с частотой 1500 об/мин. Скорость охлаждения расплава составляла  $10^6$  К/с [2]. Толщина и ширина фольга была 50–100 мкм и 5–10 мм соответственно. Для сравнения использовался литой массивный образец в форме параллелепипеда, вырезанный из литого однородного сплава 1421 и подвергнутый последующей гомогенизации, то есть изотермическому отжигу при температуре 300 °С в течение 5 часов. Скорость охлаждения расплава в этом случае была  $10^2$  К/с.

Исследование морфологии поверхности образцов и определение её шероховатости было выполнено с применением сканирующей зондовой микроскопии на атомно-силовом микроскопе NT-206 с использованием зондов CSC-38. Среднеарифметическая шероховатость  $R_a$  определялась для площадок размером  $20 \times 20$  мкм. Точность определения  $R_a$  составила около 3,5 %. Микроструктура поперечного сечения свежезакаленных и отожженных при 300 °С в течение 5 часов фольг, а также массивных образцов сплава изучалась с помощью РЭМ марки LEO1455VP с приставкой для РСМА. Измерения проводились при ускоряющем напряжении 20 кВ. Для измерения размера выделений вторых фаз, их объемной доли и удельной поверхности межфазной границы применялся метод секущих.

На рис. 1 представлены АСМ снимки морфологии обеих поверхностей фольги сплава 1421. Обнаружено, что на поверхности А, контактирующей с подложкой (цилиндром), и поверхности Б, контактирующей с

воздухом, наблюдается ячеистая структура с размером ячеек менее 1 мкм. Причём на поверхности А ячейки присутствуют в области впадин, а на поверхности Б – на всей изученной площади поверхности. Шероховатость поверхности А фольг выше, чем шероховатость поверхности Б, составляя 56 нм и 44 нм соответственно.

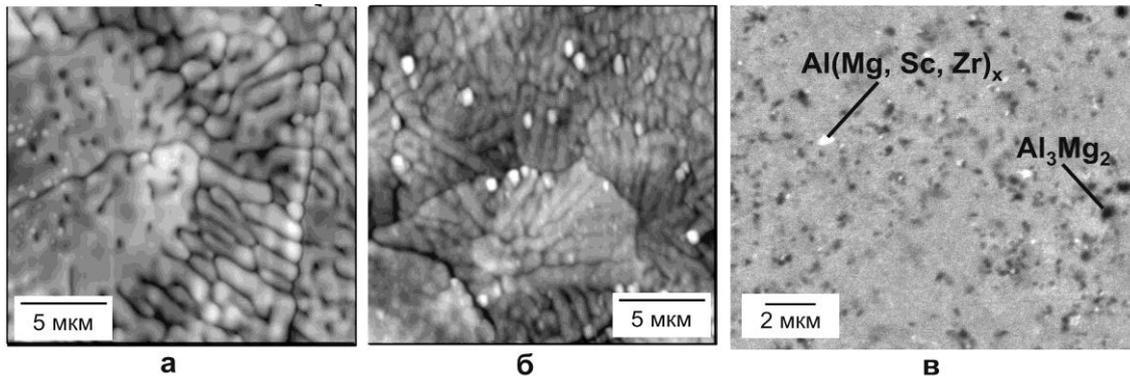


Рисунок 1 – АСМ и РЭМ изображения фольг сплава 1421: поверхности А (а) и Б (б) свежезакалённой фольги и поперечное сечение (в) фольги, отожжённой при 300 °С

С помощью РЭМ и РСМА получено, что в объеме фольг отсутствуют включения вторых фаз (рис. 2 а). Микроструктура БЗ сплава состоит из пересыщенного  $\alpha$ -твёрдого раствора. При отжиге с температурой 300 °С, как показано на рис. 1 в, в микроструктуре наблюдаются выделения  $\beta$ -фазы ( $Al_3Mg_2$ ), а также частицы фазы  $Al(Mg, Sc, Zr)_x$  [3] со средним размером 0,18 мкм и 0,20 мкм соответственно.

На рис. 2 показано, что для поперечного сечения фольг характерно неравномерное распределение Mg вдоль линии сканирования анализируемого участка. Содержание Mg изменяется в пределах от 4,7 до 6,5 ат. %. Концентрация Sc в указанной области очень мала, что не позволяет построить профиль распределения. В результате отжига установлен рост степени неоднородности распределения Mg в области поперечного сечения образцов. Обнаружено присутствие Sc, который также распределен неравномерно, его наибольшая концентрация достигает 0,6 ат. %.

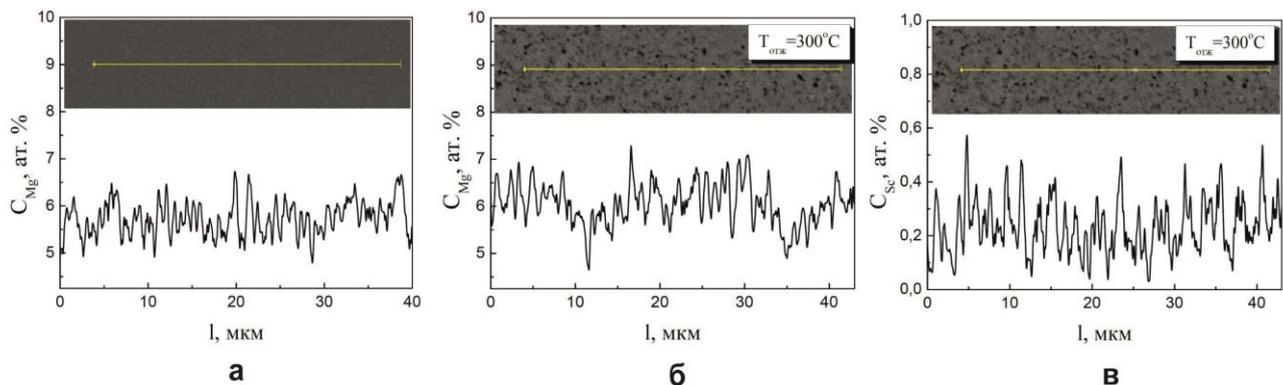


Рисунок 2 – РЭМ изображения свежезакалённой (а) и отожжённой при 300 °С (б, в) фольг сплава 1421 и результаты РСМА (а, б, в), выполненного вдоль заданной линии на указанных участках

Гистограммы распределения частиц  $Al_3Mg_2$  и  $Al(Mg, Sc, Zr)_x$  в поперечном сечении отожженных фольг и по размерным группам представлены на рис. 3. Для выделений  $Al_3Mg_2$  и  $Al(Mg, Sc, Zr)_x$  основная часть частиц попадает в первую размерную группу от 0,05 до 0,15 мкм и во вторую размерную группу от 0,15 до 0,25 мкм соответственно (рис. 3 а). Выделения этих фаз дисперсны, в отличие от выделений вторых фаз в массивном образце, где, как видно из рис. 3 б, в, выделения фаз  $Al_3Mg_2$  и  $Al(Mg, Sc, Zr)_x$  попадают в размерную группу от 0,3 до 0,5 мкм и в размерную группу от 0 до 1,5 мкм соответственно. Найдено, что объемная доля выделений фазы  $Al_3Mg_2$  в отожженной фольге в сравнении с массивным образцом снижается с 1,7 % до 0,7 %. Для Sc содержащей фазы наблюдается обратная тенденция: объемная доля выделений данного типа возрастает с 0,38 % в массивном образце до 0,46 % в фольге. Удельная поверхность межфазных границ для выделений фаз  $Al_3Mg_2$  и  $Al(Mg, Sc, Zr)_x$  в отожженной фольге составляет  $4,2 \cdot 10^{-3} \text{ мкм}^{-1}$  и  $3,9 \cdot 10^{-3} \text{ мкм}^{-1}$  соответственно.

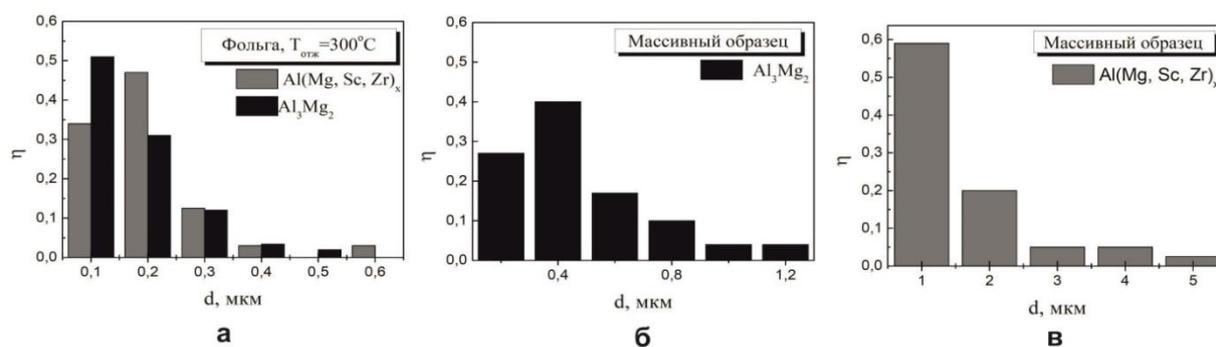


Рисунок 3 – Распределение хорд сечений выделений  $\text{Al}_3\text{Mg}_2$  (а) и  $\text{Al}(\text{Mg, Sc, Zr})_x$  (б)

Таким образом, выполненное исследование демонстрирует, что применение сверхбыстрой закалки из расплава позволяет модифицировать микроструктуру промышленного алюминиевого сплава 1421 и получить микрокристаллические фольги, которые состоят из пересыщенного твердого раствора. Отжиг фольг при  $300^\circ\text{C}$  в течение 5 часов приводит к выделению частиц интерметаллидных фаз  $\text{Al}_3\text{Mg}_2$  и  $\text{Al}(\text{Mg, Sc, Zr})_x$ , средний размер которых составляет 0,18 мкм и 0,2 мкм соответственно. Полученные результаты указывают на перспективность изучения влияния микроструктуры и фазового состава на физико-химические свойства БЗ сплава 1421.

#### Список литературы

1. Горбунов, Ю. А. Роль и перспективы редкоземельных металлов в развитии физико-механических характеристик и областей применения деформируемых алюминиевых сплавов / Ю. А. Горбунов // J. of Siberian Federal University. Engineering & Technologies. – 2015. – Т. 5, № 8. – С. 636–645.
2. Мирошниченко, И. С. Закалка из жидкого состояния / И. С. Мирошниченко. – М.: Металлургия, 1982. – 168 с.
3. Islamgaliev, R. K. Characteristics of superplasticity in an ultrafine-grained aluminum alloy processed by ECA pressing / R. K. Islamgaliev, N. F. Yunusova, R. Z. Valiev, N. K. Tsenev, V. N. Perevezentsev, T. G. Langdon // Scripta Mater. – 2003. – Vol. 49. – P. 467–472.

Microstructure of rapidly solidified 1421 Al alloy has been investigated by means of AFM and SEM-EDX analysis. It was obtained that the microstructure of as-cast foils consists of super-saturated solid solution. The SEM-EDX analysis revealed the precipitation of intermetallic phases in foils annealed at  $300^\circ\text{C}$ .

*Бушкевич Иулиана Алексеевна*, студентка 3 курса, физический факультет, БГУ, Минск, Беларусь, uyluana@gmail.com.

*Яковенко Юлия Сергеевна*, аспирантка 2 года обучения кафедры общей физики БГПУ им. М. Танка, Минск, Беларусь, panta\_07@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 537.311.322

А. М. ВЕЛИЧКО

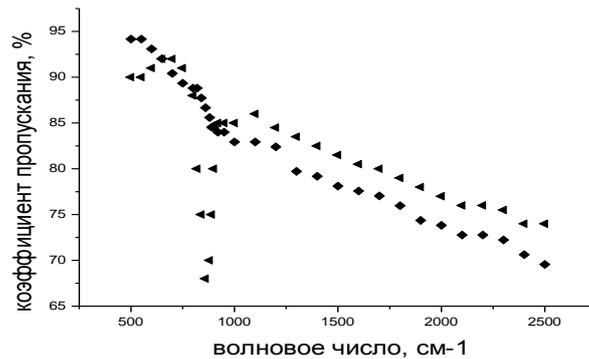
#### ИК-ПОГЛОЩЕНИЕ ГЕРМАНИЯ, ИМПЛАНТИРОВАННОГО ИОНАМИ ВОДОРОДА

Исследовано ИК-поглощение Ge, облученного ионами H, в зависимости от длительности термообработки при  $400^\circ\text{C}$ . Сообщается об обнаружении полосы поглощения с максимумом при  $\nu = (868 \pm 8) \text{ см}^{-1}$ . Обсуждается связь этой полосы с локальной колебательной модой атомарного H в решетке Ge.

Водород, появляющийся в кристаллах как в процессе роста, так и при технологической обработке, существенно влияет на их электрические и оптические свойства. Подавляющее большинство сведений получено о характеристиках водорода и его комплексах в решетке кремния [1]. В то же время интерес к исследованию германия возрастает в связи с применением в технологии сплавов Si-Ge. Однако известна лишь одна экспериментальная работа [2], посвященная исследованию водорода в германии, имплантированном протонами.

Эксперименты проводились на полированных монокристаллических пластинах Ge n-типа проводимости с удельным сопротивлением  $10 \text{ Ом}\cdot\text{см}$  и толщиной  $0,06 \text{ см}$ . Пластины с одной стороны облучались ионами  $\text{H}^+$  с энергией  $300 \text{ кэВ}$  дозой  $3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ . Измерения ИК-поглощения были выполнены на двухлучевом спектрометре Spесord 75IR с разрешением  $\approx 1 \text{ см}^{-1}$ . В качестве образца сравнения использовались необлученные пластины Ge с такой же толщиной и удельным сопротивлением.

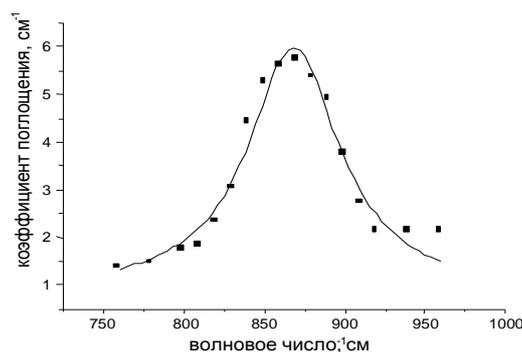
На рис. 1 представлены дифференциальные спектры пропускания облученного германия (1) и затем отожженного при  $T = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 10 часов (2). Видно, что непосредственно после облучения в спектре пропускания отсутствует поглощение на локальных колебательных модах. По нашему мнению, это объясняется малой оптической плотностью, так как после имплантации ионов  $\text{H}^+$  с энергией 300 кэВ они распределены в узком приповерхностном слое толщиной  $3 \cdot 10^{-5}\text{ см}$  на глубине пробега, равной примерно  $3 \cdot 10^{-4}\text{ см}$ . Поэтому нами была проведена разгонка водорода по объему образца толщиной 0,06 см путем длительной термообработки при  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Согласно данным [3] коэффициент диффузии атомарного водорода в германии при этой температуре  $D = 3,7 \cdot 10^{-8}\text{ см}^2/\text{с}$ . Тогда термообработка длительностью 10 часов соответствует длине диффузии  $L = \sqrt{D\tau} = 0,034\text{ см}$ , а объемная концентрация однородно распределенного внедренного водорода при указанной дозе облучения –  $N = 5 \cdot 10^{16}\text{ см}^{-3}$ . Действительно, после термообработки в спектре пропускания появилась четкая локальная колебательная мода поглощения с максимумом вблизи  $\nu = 860\text{ см}^{-1}$ .



**Рисунок 1 – Дифференциальный спектр пропускания германия, облучённого ионами водорода (1) и впоследствии отожжённого при  $T = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 10 часов (2)**

Как известно [1] при  $\nu = 855\text{ см}^{-1}$  находится антисимметричная колебательная мода поглощения междоузельного кислорода, которая и служит для определения его концентрации в Ge. Поэтому нами были проведены более тщательные исследования формы обнаруженной полосы (рис. 2) и зависимости коэффициента поглощения в максимуме ( $\alpha_0$ ) от времени термообработки (рис. 3).

Из рисунка 2 видно, что обнаруженная полоса хорошо описывается лоренцевской формой линии при значениях длины волны в максимуме  $\nu_{\text{max}} = (868 \pm 1,4)\text{ см}^{-1}$ , полуширины  $\Delta = (70,3 \pm 8)\text{ см}^{-1}$  и коэффициента поглощения  $\alpha_0 = 5,13\text{ см}^{-1}$ . Полуширина полосы междоузельного кислорода составляет всего  $10\text{ см}^{-1}$ . Кроме того, используя значение калибровочного коэффициента (R) [4] для связи концентрации кислорода (N) и  $\alpha_0$ , получим  $N = R \cdot \alpha_0 \approx 5 \cdot 10^{17}\text{ см}^{-3}$ , что крайне маловероятно, так как исследуемый германий не был специально легирован кислородом.



**Рисунок 2 – Фрагмент спектра поглощения, рассчитанный из спектра пропускания без учёта многократных внутренних отражений. Сплошной линией показана аппроксимация полученных данных лоренцевской формой линии**

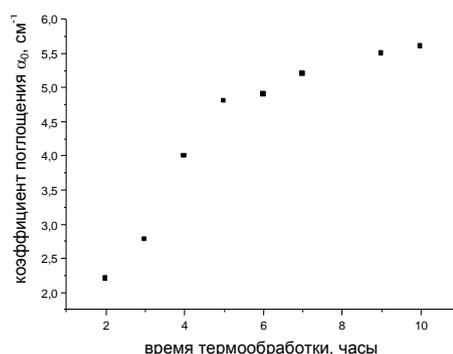


Рисунок 3 – Зависимость коэффициента поглощения в максимуме полосы поглощения от времени термообработки при  $T = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$

Из рисунка 3 видно, что линейный рост  $\alpha_0$  с увеличением времени термообработки ( $t$ ) при  $t > 5$  часов сменяется участком насыщения.

Известно [2], что в Германии облученном протонами при криогенных температурах наблюдаются две интенсивные полосы поглощения при  $745$  и  $1794\text{ см}^{-1}$ , каждая из которых связана с атомарным водородом, расположенным вдоль оси  $\langle 111 \rangle$ . Полоса  $1794\text{ см}^{-1}$  обусловлена колебаниями положительно заряженного атома  $\text{H}^+$  а положении ВС (центре связи  $\text{Si-Si}$  с максимумом электронной плотности), в то время как полоса  $745\text{ см}^{-1}$  определяется колебаниями отрицательно заряженного водорода в тетрагональном состоянии  $T_d$ . Однако эти полосы отжигаются при температурах  $210$  и  $145\text{ К}$  соответственно. Таким образом, природа обнаруженной локальной моды поглощения с максимумом при  $\lambda = 868\text{ см}^{-1}$  и механизм ее уширения требует дальнейших исследований.

#### Список литературы

1. Lupke G., Tolu N. H., Feldman L. C. // J. Appl. Phys. – 2003. – V. 93, № 5. – P. 2317.
2. Budde M. [et. al.] // Phys. Rev. Lett. – 2000. – V. 85, № 14. – P. 2965.
3. Покотило Ю. М., Петух А. Н., Литвинов В. В. // ПЖТФ. – 2003. – Т. 29, № 19. – С. 26.
4. Kaizer W., Thurmond C. D. // J. Appl. Phys. – 1961. – V. 32. – P. 115.

IR absorption of germanium doped with hydrogen ions has been studied depending on the duration of the thermotreatment at  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ . We report on discovering absorption band with the maximum at  $868 \pm 8\text{ см}^{-1}$ . The analysis is given for the relation of the band with local vibration mode of atomic hydrogen in the Ge lattice.

*Величко Анна Михайловна*, студентка 3 курса, физический факультет, БГУ, Минск, Беларусь, annavelicko@mail.ru.

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

*Смирнова Ольга Юрьевна*, старший преподаватель кафедры атомной физики и физической информатики, БГУ, Минск, Беларусь.

УДК 535.372, 546.05

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

### СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ НОВОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ СИЛИКАТНЫХ ГРАНАТОВ $\text{Ca}_2\text{YSc}_2\text{GaSi}_2\text{O}_{12}$ С ИОНАМИ ЕВРОПИЯ

Синтезированы новые керамические люминофоры в системе  $\{\text{Ca}_2\text{Y}_{1-x}\text{Eu}_x\}[\text{Sc}_2](\text{GaSi}_2)\text{O}_{12}$ , содержащие ионы  $\text{Eu}^{3+}$  в концентрации 5–50 ат.%. Данные материалы обладают кубической структурой граната (пр. гр.  $Ia-3d$ ). Исследованы спектры КР полученных керамик. При возбуждении на длине волны  $488\text{ нм}$  зарегистрирована красно-оранжевая люминесценция ионов  $\text{Eu}^{3+}$  (цветовые координаты: 0.625, 0.374).

Сложные оксиды со структурой граната формируют важную группу оптических матриц для активации ионами редких земель  $\text{RE}^{3+}$ . Они характеризуются высокой температурной устойчивостью и механической прочностью при разнообразии составов. С точки зрения спектроскопических свойств, они привлекательны благодаря высокому квантовому выходу люминесценции и большим временам жизни возбужденных состояний

ионов  $RE^{3+}$ . Редкоземельные гранаты получили широкое распространение как лазерные активные среды и люминофоры. В частности, для применения в качестве люминофоров интересны материалы, активированные ионами европия  $Eu^{3+}$ , которые характеризуются интенсивной красной люминесценцией, связанной с  $4f-4f$  переходами  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ , где  $J = 0...6$  [1]. Особенностью структуры энергетических уровней иона  $Eu^{3+}$  (электронная конфигурация  $[Xe]4f^6$ ) является наличие метастабильного состояния  ${}^5D_0$ , отделенного от более низлежащих состояний  ${}^7F_0...{}^7F_6$  энергетическим зазором  $\sim 12000 \text{ см}^{-1}$ . Это обеспечивает высокую квантовую эффективность люминесценции ионов  $Eu^{3+}$ .

Общая кристаллохимическая формула гранатов может быть представлена как  $\{A_3\}[B_2](C_3)O_{12}$ , где можно выделить несколько кристаллографических позиций, в которых размещаются ионы А ( $RE = Y, Gd, Lu$  и др., а также  $Ca$ ), В ( $Mg, Sc, Ga$  и  $Al$ ) и С ( $Ga, Al$  и  $Si$ ), в которых окружение ионов  $O^{2-}$  формирует различные полиэдры. В структуре граната додекаэдр  $\{\}$  имеет общие рёбра с четырьмя другими додекаэдрами, четырьмя октаэдрами  $[\ ]$  и двумя тетраэдрами  $( )$ , рисунок 1 (а). В настоящей работе исследованы структурные и люминесцентные свойства керамики с химической формулой  $\{Ca_2Y_{1-x}Eu_x\}[Sc_2](GaSi_2)O_{12}$ .

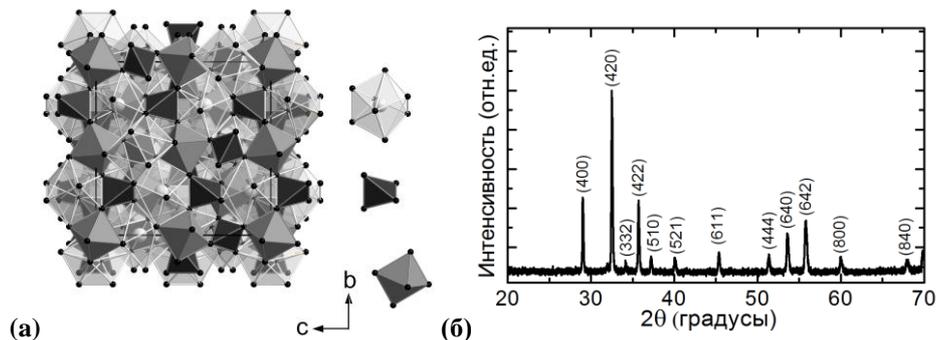


Рисунок 1 – Кубическая структура гранатов  $\{A_3\}[B_2](C_3)O_{12}$  (а), рентгенограмма керамического люминофора  $\{Ca_2Y_{0.75}Eu_{0.25}\}[Sc_2](GaSi_2)O_{12}$  (б)

Керамические образцы гранатов  $\{Ca_2Y_{1-x}Eu_x\}[Sc_2](GaSi_2)O_{12}$ , где  $x = 0.05, 0.1, 0.25$  и  $0.5$ , были получены при высокотемпературном отжиге в воздушной атмосфере, используя прекурсоры, синтезированные в гидротермальных условиях в Институте общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН (Москва, Россия). Для гидротермального синтеза были использованы автоклавы, футерованные медными вкладышами, с объемом около  $40 \text{ см}^3$ . Тщательно размешенные и растертые смеси окислов, соответствующие стехиометрии синтезируемого граната, подвергались гидротермальной обработке в водном растворе  $NaOH$  с концентрацией  $0.1 \text{ мол}\%$  при температуре  $\sim 450 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение  $100 \text{ ч}$ . Прекурсоры, полученные в гидротермальных условиях, тщательно промывались в дистиллированной воде и этаноле и затем просушивались при температуре  $\sim 800 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение  $4 \text{ ч}$  на воздухе. Затем порошки прессовались в стальной пресс-форме при одноосном давлении  $150\text{--}200 \text{ МПа}$ . Полученные таблетки диаметром  $10 \text{ мм}$  и толщиной  $1\text{--}3 \text{ мм}$  отжигались при температурах в пределах  $1000\text{--}1300 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение  $10 \text{ ч}$ . Структурно-фазовый состав полученных материалов был исследован на рентгеновском дифрактометре D8 Advance (Bruker) в  $CuK\alpha$  излучении.

На рисунке 1 (б) для примера приведена рентгенограмма образца  $\{Ca_2Y_{0.75}Eu_{0.25}\}[Sc_2](GaSi_2)O_{12}$ . Анализ рентгенограмм показал, что полученные соединения кристаллизуются в кубическую структуру граната (пр. гр.  $Ia-3d$ ) с близкими значениями параметра кристаллической ячейки  $a$ , изменяющегося в пределах  $12.308\text{--}12.330 \text{ \AA}$  при увеличении концентрации  $Eu^{3+}$ , что связано с большим ионным радиусом  $Eu^{3+}$  по сравнению с  $Y^{3+}$  ( $1.066 \text{ \AA}$  и  $1.019 \text{ \AA}$ , соответственно, для к.ч. VIII). Это может привести к искажению локальной симметрии иона  $Eu^{3+}$ , что отразится в спектрах люминесценции.

Спектры КР и спектры люминесценции образцов были измерены на микро-КР спектрометре Renishaw InVia, длина волны возбуждения  $\lambda_{\text{exc}} = 488 \text{ нм}$ . На рисунке 2 (а) приведены спектры КР. Они хорошо соответствуют спектрам для редкоземельных гранатов. Максимальная частота фононов для исследованных материалов составила  $864 \text{ см}^{-1}$ . Спектры люминесценции показаны на рисунке 2 (б). В спектрах наблюдаются интенсивные полосы люминесценции, соответствующие переходам  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$  ионов  $Eu^{3+}$ , в области длин волн  $578 \text{ нм}$  ( ${}^7F_0$ ),  $584\text{--}597 \text{ нм}$  ( ${}^7F_1$ ),  $608\text{--}614 \text{ нм}$  ( ${}^7F_2$ ),  $620\text{--}629 \text{ нм}$  ( ${}^7F_3$ ) и  $695\text{--}714 \text{ нм}$  ( ${}^7F_4$ ).

При анализе спектров люминесценции ионов  $Eu^{3+}$  в различных матрицах часто используется параметр асимметрии:  $R = I_{ED}({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2) / I_{MD}({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1)$  [2]. Электрический дипольный (ED) переход  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  является гиперчувствительным к симметрии локального окружения: он заметно усиливается в окружении без

центральной симметрии. Для всех синтезированных образцов  $R \sim 1.14 > 1$ , что соответствует представлениями о координации иона  $\text{Eu}^{3+}$  в искаженных додекаэдрах. Переход  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ , наблюдаемый в спектре в виде слабой полосы при 578 нм, запрещен по правилам отбора ED и MD переходов. Его появление свидетельствует о искажении локального окружения и действия эффектов кристаллического поля (J-mixing).

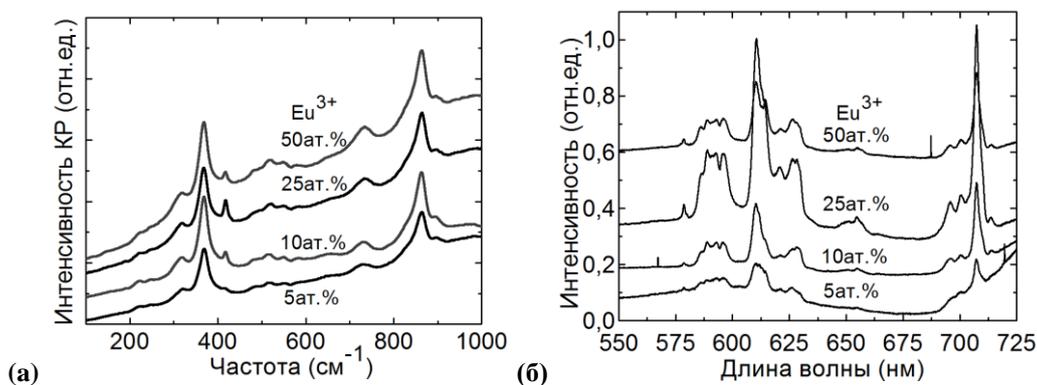


Рисунок 2 – Спектры КР (а) и спектры люминесценции (б) люминофоров  $\{\text{Ca}_2\text{Y}_{1-x}\text{Eu}_x\}[\text{Sc}_2](\text{GaSi}_2)\text{O}_{12}$ .  $\lambda_{\text{exc}} = 488$  нм

Цветовые характеристики люминесценции образцов были определены согласно системе CIE 1931 (*Commission internationale de l'éclairage*). Для всех образцов цвет люминесценции – красно-оранжевый с высокой чистотой цвета ( $p > 99\%$ ), цветовые координаты: ( $x = 0.625$ ,  $y = 0.374$ ), доминантная длина волны  $\lambda_d = 598.1$  нм. Полученные материалы могут быть использованы для создания керамических люминофоров красной области спектра. Дальнейшая работа будет направлена на определение оптимальной концентрации  $\text{Eu}^{3+}$ , обеспечивающей низкое концентрационное тушение люминесценции и соактивацию материалов парой ионов  $\text{Yb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$  для получения ир-конверсионной люминесценции.

#### Список литературы

1. Luminescence spectroscopy of  $\text{Eu}^{3+}$  in  $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  / M. Bettinelli, A. Speghini, F. Piccinelli, A. N. C. Neto, O. L. Malta // J. Lumin. – 2011. – Vol. 131, No. 5. – P. 1026–1028.
2. Spectroscopic and photoluminescence characterization of  $\text{Eu}^{3+}$ -doped monoclinic  $\text{KY}(\text{WO}_4)_2$  crystal / P. A. Loiko, V. I. Dashkevich, S. N. Bagaev, V. A. Orlovich, A. S. Yasukevich, K. V. Yumashev, N. V. Kuleshov, E. B. Dunina, A. A. Kornienko, S. M. Vatik, A. A. Pavlyuk // J. Lumin. – 2014. – Vol. 153. – P. 221–226.

Ceramic phosphors with the composition of  $\{\text{Ca}_2\text{Y}_{1-x}\text{Eu}_x\}[\text{Sc}_2](\text{GaSi}_2)\text{O}_{12}$ , doped with  $\text{Eu}^{3+}$  ions at the concentrations of 5–50 at.%, are synthesized. These materials have a cubic garnet structure (sp. gr.  $1a-3d$ ). Raman spectra of the obtained ceramics are studied. Under excitation at 488 nm, intense orange-red luminescence of  $\text{Eu}^{3+}$  ions is detected (color coordinates: 0.625, 0.374).

*Вилейшикова Елена Владимировна*, аспирант, приборостроительный факультет, БНТУ, кафедра лазерной техники и технологии, Минск, Беларусь, vilejshikova@gmail.com.

*Волокитина Анна Андреевна*, магистрант, университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия, anna.itmo@gmail.com.

*Лойко Павел Александрович*, кандидат физико-математических наук, университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия, kinetic@tut.by.

*Хайдуков Николай Михайлович*, ст. научный сотрудник, Институт 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.

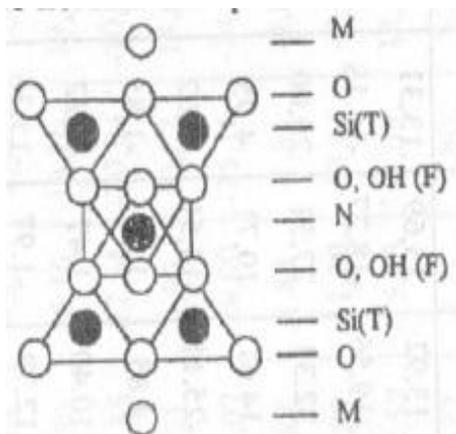
УДК 532.021:022;539.021

Е. В. ВИНОГРАДОВ

## ТЕРМИЧЕСКИЕ ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛОВ ТРЁХСЛОЙНЫХ СЛОИСТЫХ СИЛИКАТОВ

Исследованы изменения структуры слюд при нагревании до 800 °С. Установлено, что наибольшее изменение наблюдается в октаэдрическом слое. Структурные тетраэдры разворачиваются, так как они связаны с октаэдрами. Проанализированы структурные изменения ди- и триоктаэдрических слюд при нагревании их кристаллов в интервале температур от 0 до 800 °С.

Мелкие чешуйки слюд применяются в качестве наполнителей и модификаторов композитных термопластов [1–2]. Как правило, слюды используются в тех случаях, когда они подвергаются многократным циклам нагрев–охлаждение. Максимальные температуры могут превышать 700 °С и более. Термические разрушения наступают при температурах 800–1000 °С, в зависимости от состава слюд. Структурная схема слюд приведена на рисунке 1.



M – межслоевой катион  
O – кислород  
T – тетраэдрический катион  
OH – гидроксильная группа  
N – октаэдрический катион

Рисунок 1 – Схема последовательности атомных слоёв в слюдах

Из рисунка следует, что слюда представляет собой октаэдрический слой, к которому с обеих сторон примыкают тетраэдрические слои. Аксонометрия структуры приведена на рисунке 2.

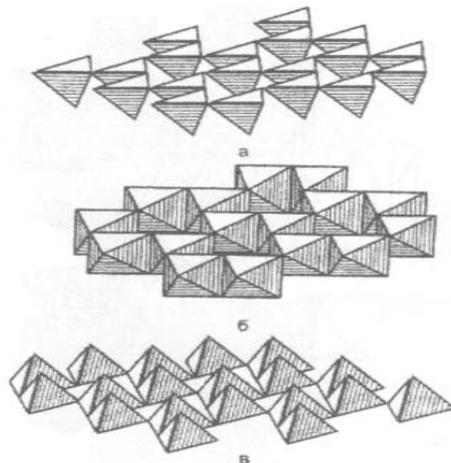


Рисунок 2 – Схема полиэдрических слоёв в элементарном слюдном блоке: тетраэдров (а, в) и октаэдров (б)

На рисунке приведены отдельно октаэдрические и тетраэдрические сетки кристаллов. Внутренние вершины являются одновременно и вершинами октаэдров. Общая структурная формула слюд имеет вид:  $M(Si_3T_n)N_kO_{10}(OH, F)_2$ , где  $M$ ,  $T$ ,  $N$  – межслоевой, тетраэдрический, октаэдрический катион соответственно,  $k$ ,  $n$  – зависят от валентности катиона [1]. Если валентность иона  $N$  равна двум, то заполнены все октаэдры, если трём, то два из трёх. Слюды первого типа называются триоктаэдрическими, второго – диоктаэдрическими.

Тип заполнения октаэдров влияет на геометрию заполнения колец, созданных внешними основаниями тетраэдров, и, следовательно, определяет различную термостойкость слюд.

Под центром кольца из тетраэдров находится замещающий кислород гидроксил. А над центром располагается межслоевой катион.

При нагревании увеличивается кинетическая энергия атома, что может привести к стохастическому разрушению гидроксила. Ион водорода может соединиться с другой гидроксильной группой с образованием молекул воды, которая хоть и обладает большим дипольным моментом, но является электростатически-

нейтральной и может выйти из кристалла. Это объясняет экспериментально обнаруживаемую потерю веса при прокаливании [2]. Для исследования изменения структуры был использован термоэлектроннографический метод. Изучены рефлексы серии  $hk0$ , позволяющие определять проекции на плоскость ( $xy$ ). На рисунке 3 представлены проекции структуры мусковита при  $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$  и  $800\text{ }^\circ\text{C}$   $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ .

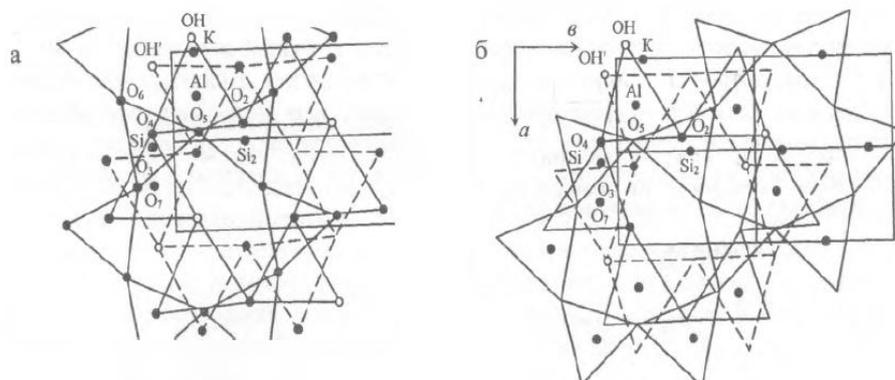


Рисунок 3 – Экспериментальные проекции структуры мусковита на плоскость XY. а –  $20\text{ }^\circ\text{C}$ , б –  $800\text{ }^\circ\text{C}$ .  
— — верхнее основание октаэдров, ---- — нижнее основание октаэдров

Аналогичные исследования были выполнены для флогопита.

Видно, что основные изменения связаны с разворотом структурных тетраэдров относительно исходных положений. Причём развороты происходят не только вокруг осей, перпендикулярных слоям, но и вокруг осей, лежащих в плоскости слоя. При этом у мусковита увеличение дитригональности выражено в большей степени, чем у флогопита. При  $800\text{ }^\circ\text{C}$  наблюдается потеря веса, обусловленная выходом гидроксила. При дальнейшем увеличении температуры вероятность разрушения гидроксидов увеличивается, что зафиксировано на двумерных проекциях функции потенциала.

Выполненные исследования позволяют утверждать, что при температурах, не превышающих  $700\text{ }^\circ\text{C}$ , слюдяные кристаллы оказываются достаточно термостойкими при многократных циклах нагрев – охлаждение. Причём триоктаэдрические флогопиты обладают более высокой термостойкостью по сравнению с диоктаэдрическими мусковитами.

#### Список литературы

1. Франк-Каменецкий, В. А. Рентгенография основных типов породообразующих минералов / В. А. Франк-Каменецкий. – Л. : Недра, 1983. – 359 с.
2. Полимер-силикатные машиностроительные материалы: физико-химия, технология, применение / С. В. Авдейчик [и др.] ; под ред. В. А. Струка, В. Я. Щербы. – Минск : Технология, 2007. – 431 с., [8] л. ил. : ил.
3. Лиопо, В. А. Высокотемпературные трансформации в слоистых силикатах / В. А. Лиопо, Е. В. Овчинников, Ф. А. Ситкевич // Горная механика и машиностроение. – 2015. – № 3. – С. 81–88.

The changes of mica structure in the process heating to  $800\text{ }^\circ\text{C}$  were investigated. It was found and then most structural transformations are placed in octahedron layer. Structural tetrahedron rotated for correlation with octahedron change.

Виноградов Евгений Валентинович, студент 4 курса, физико-технический факультет, ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь.

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

УДК 535.372

А. А. ВОЛОКИТИНА, П. А. ЛОЙКО, О. С. ДЫМШИЦ, Д. В. ШЕМЧУК, М. Я. ЦЕНТЕР, А. В. БАРАНОВ

### СТРУКТУРА И СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ПРОЗРАЧНОЙ $\text{Eu}^{3+}$ -СОДЕРЖАЩЕЙ СТЕКЛОКЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ НАНОКРИСТАЛЛОВ $\text{ZnO}$

Синтезированы прозрачные стеклокерамики, содержащие наноразмерные (12–18 нм) кристаллы  $\text{ZnO}$ , допированные ионами  $\text{Eu}^{3+}$ . Методами рентгенофазового анализа и спектроскопии КР исследована структура стеклокерамик. Стеклокерамики характеризуются интенсивной красной люминесценцией ионов европия. Полученные материалы перспективны для создания люминофоров, основанных на переносе энергии  $\text{ZnO} \leftrightarrow \text{Eu}^{3+}$ .

Наноматериалы на основе оксида цинка, ZnO, вызывают значительный интерес в связи с возможными их оптическими применениями. Недавно прозрачные стеклокерамики, содержащие нанокристаллы ZnO и одновременно допированные ионами редких земель  $RE^{3+}$ , были предложены в качестве перспективных люминесцентных материалов видимой и ИК области спектра, основанных на процессе переноса энергии от энергетических состояний дефектов в структуре ZnO к ионам  $RE^{3+}$  [1, 2]. Это может позволить реализовать процессы up- и down-конверсионного преобразования излучения для применения, в частности, в люминесцентных маркерах и люминофорах. В настоящей работе исследуется структура и оптические свойства прозрачной стеклокерамики, содержащей нанокристаллы ZnO и ионы  $Eu^{3+}$ .

Исходное стекло имело состав (мол%)  $14 K_2O - 32 ZnO - 14 Al_2O_3 - 40 SiO_2$  [1] и было допировано 0.5 мол%  $Eu_2O_3$ . Синтез стекла осуществлялся при температуре 1590 °C в течение 3 ч. Стекло отливалось на металлическую плиту и отжигалось при 550 °C. Исходное стекло было прозрачным и имело зеленоватый оттенок. Стеклокерамики были получены путем вторичной термической обработки исходного стекла при температурах 680–860 °C в течение 2–99 ч.

Рентгенограммы исходного стекла и стеклокерамик показаны на рисунке 1(а). Термическая обработка приводит к выделению гексагональных кристаллов ZnO со структурой вюрцита. Средний размер кристаллов, определенный по формуле Шеррера, составляет от 12 до 18 нм и увеличивается при росте температуры термической обработки. Структурные изменения в стеклах были также исследованы при помощи спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) света, рисунок 1(б). Для этого использовался спектрометр микро-КР Renishaw InVia, длина волны возбуждения составила  $\lambda_{exc} = 488$  нм. Спектры КР стеклокерамик содержат полосы при  $99$   $cm^{-1}$  ( $E_2^{low}$ ) и  $439$   $cm^{-1}$  ( $E_2^{high}$ ), относящиеся к нанокристаллам ZnO. Слабая полоса при  $334$   $cm^{-1}$  соответствует разностной частоте ( $439-99$   $cm^{-1}$ ). При увеличении температуры термической обработки интенсивность данных полос возрастает, что указывает на увеличение объемной доли ZnO. Кроме того, в спектрах проявляется полоса в области  $863$   $cm^{-1}$ , соответствующая частоте наиболее интенсивных колебаний для кристаллов  $\beta$ - $Zn_2SiO_4$  (виллемита).

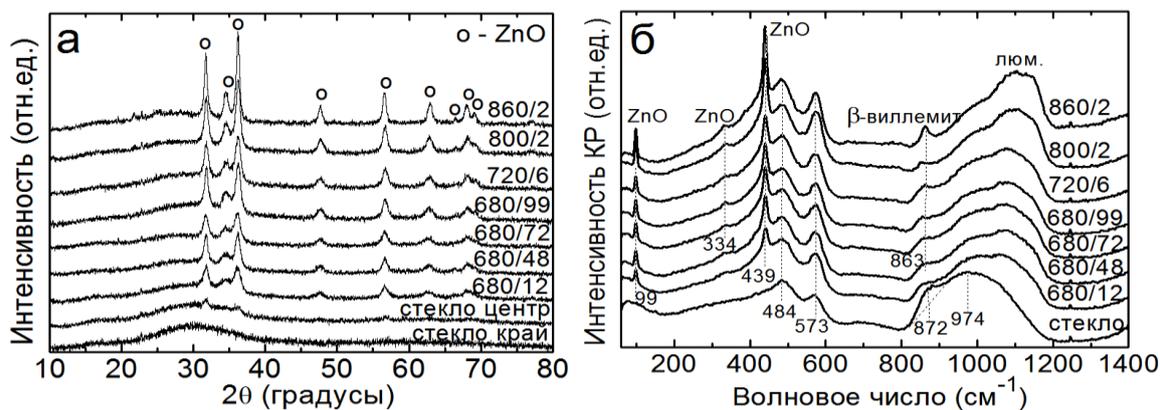


Рисунок 1 – Рентгенограммы (а) ст<sup>л</sup>кол и стеклокерамик с нанокристаллами ZnO, содержащих ионы  $Eu^{3+}$ ; их спектры (б) КР,  $\lambda_{exc} = 488$  нм. Цифры соответствуют режиму термической обработки, °C / часы

Были исследованы оптические свойства стеклокерамик – спектры оптического поглощения и люминесценции. Спектры поглощения для исходного стекла и стеклокерамик в видимой области спектра (400–700 нм) показаны на рисунке 2(а). Спектры содержат полосы поглощения, относящиеся к ионам  $Eu^{3+}$  при 464 нм (переход  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ ), при 530 нм (переход  ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_1$ ) и 577 нм (переход  ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_0$ ). УФ край поглощения для стекла расположен в области длины волны ~400 нм. В результате термической обработки происходит длинноволновый сдвиг края поглощения до 410–420 нм, в зависимости от температуры термообработки. Данный сдвиг обусловлен поглощением кристаллов ZnO и рассеянием света на этих кристаллах. Форма полос поглощения ионов  $Eu^{3+}$  в стеклокерамиках не зависит от температуры термической обработки исходных стекол, что свидетельствует о локализации ионов  $Eu^{3+}$  в остаточной стеклофазе. Отсутствие изменения формы полосы поглощения ионов  $Eu^{3+}$  после ситаллизации свидетельствует о близости локального окружения ионов  $Eu^{3+}$  в исходном и остаточном стекле.

Спектры люминесценции исследованных стекол показаны на рисунке 2(б). Длина волны возбуждения составила 488 нм ( $\text{Ar}^+$  лазер), что соответствует возбуждению в состояние  $^5\text{D}_2$  иона  $\text{Eu}^{3+}$ . Спектры люминесценции содержат полосы с максимумами на длинах волн 578, 591, 613, 654 и 703 нм, которые связаны с переходами для ионов  $\text{Eu}^{3+}$  из метастабильного состояния  $^5\text{D}_0$  в более низколежащие состояния  $^7\text{F}_J$ , где  $J = 0, 1, 2, 3$  и 4 соответственно. При увеличении температуры термической обработки интенсивность люминесценции уменьшается, что происходит синхронно с увеличением объемной доли кристаллов  $\text{ZnO}$  в исследуемых образцах и может быть вызвано переносом энергии  $\text{ZnO} \leftrightarrow \text{Eu}^{3+}$ . Ионы  $\text{Eu}^{3+}$  известны как структурные маркеры, так как их спектры люминесценции чувствительны к симметрии локального окружения этих ионов. В частности, в средах без центра инверсии электрический дипольный (ED) переход  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  доминирует над магнитным дипольным (MD) переходом  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ . Отношение интегральных интенсивностей для полос люминесценции, соответствующим данным переходам, называется параметром асимметрии  $R$ . Для исходного стекла  $R = 5.2$ , а для стеклокерамики, полученной путем термической обработки при  $720^\circ\text{C}$  в течение 6 ч,  $R = 5.0$  (отсутствие центра инверсии).

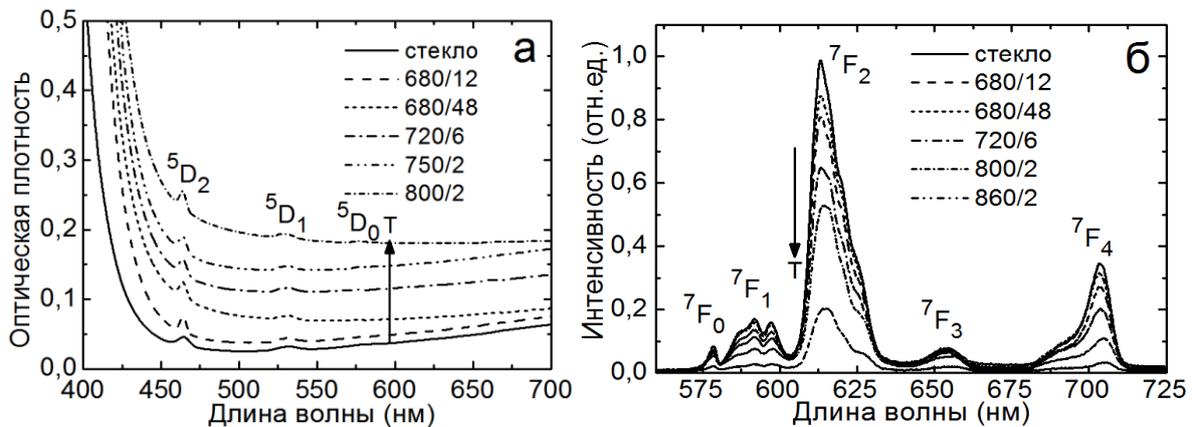


Рисунок 2 – Оптические свойства стёкол и стеклокерамик с нанокристаллами  $\text{ZnO}$ , содержащих ионы  $\text{Eu}^{3+}$ : (а) спектры поглощения, (б) спектры люминесценции,  $\lambda_{\text{exc}} = 488$  нм

Согласно стандарту *Commission internationale de l'éclairage*, CIE 1931, люминесценция стеклокерамики, полученной термической обработкой по режиму  $720^\circ\text{C} / 6$  ч, характеризуется цветовыми координатами ( $x = 0.651$ ;  $y = 0.349$ ) с доминантной длиной волны  $\lambda_d = 605$  нм и чистотой цвета  $p = 0.99$  (красная).

#### Список литературы

1. Arzumanyan, G. M. Photoluminescence of transparent glass-ceramics based on  $\text{ZnO}$  nanocrystals and co-doped with  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  ions / G. M. Arzumanyan, E. A. Kuznetsov, A. A. Zhilin, O. S. Dymshits, D. V. Shemchuk, I. P. Alekseeva, A. V. Mudryi, V. D. Zhivulko, O. M. Borodavchenko // *Opt. Mater.* – 2016. – Vol. 62. – P. 666–672.
2. Luo, Q. Near-infrared emission of  $\text{Yb}^{3+}$  through energy transfer from  $\text{ZnO}$  to  $\text{Yb}^{3+}$  in glass ceramic containing  $\text{ZnO}$  nanocrystals / Q. Luo, X. Qiao, X. Fan, X. Zhang // *Opt. Lett.* – 2011. – Vol. 36. – P. 2767–2769.

Transparent glass-ceramics containing nanosized (diameter: 12–18 nm) crystals of  $\text{ZnO}$  and doped with  $\text{Eu}^{3+}$  ion are synthesized. Their structure is studied by X-ray diffraction analysis and Raman spectroscopy. Glass-ceramics exhibit intense red europium luminescence. The obtained materials are promising for phosphors based on the  $\text{ZnO} \leftrightarrow \text{Eu}^{3+}$  energy transfer.

Волокитина Анна Андреевна, магистрант, университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия, anna.itmo@gmail.com.

Научный руководитель – Лойко Павел Александрович, кандидат физико-математических наук, университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия, kinetic@tut.by.

Дымыщ Ольга Сергеевна, кандидат химических наук, НИТИОМ ВНИЦ «ГОИ им. С. И. Вавилова», Санкт-Петербург, Россия, vodum1959@gmail.com.

Шемчук Дарья Валерьевна, НИТИОМ ВНИЦ «ГОИ им. С. И. Вавилова», Санкт-Петербург, Россия, daria\_sh@bk.ru.

Центер Марина Яковлевна, кандидат физико-математических наук, НИТИОМ ВНИЦ «ГОИ им. С. И. Вавилова», Санкт-Петербург, Россия, myuzenter@gmail.com.

Баранов Александр Васильевич, доктор физико-математических наук, профессор, университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия, a\_v\_baranov@yahoo.com.

## О МЕХАНИЗМЕ ВЯЗКОГО ТЕЧЕНИЯ В ЭТАНОЛЕ И 2,2,2-ТРИФТОРЭТАНОЛЕ-1

Описываются результаты экспериментальных измерений вязкости и плотности исследуемых жидкостей.

Фторорганические соединения находят широкое применение в практике. Они оказались пока незаменимыми в атомной энергетике и реактивной технике, радиоэлектронике и электропромышленности, медицине, холодильной технике и пищевой промышленности [1].

Целью настоящей работы является выяснение влияния атомов водорода атомами фтора в молекуле этилового спирта на реологические свойства, а также на некоторые термодинамические характеристики ассоциированной жидкости.

Объектом исследования являются этанол-1 и 2,2,2-трифторэтанол-1. Реологические свойства объектов исследованы в интервале температур 293–363 К. Плотность  $\rho$  измерялась пикнометрическим методом с погрешностью  $\sim 0,05$  %. Коэффициент кинематической вязкости  $\nu$  получен на капиллярном вискозиметре с погрешностью не более 2 % [2].

Для исследований использовались спирты марки “ХЧ”, которые подвергались дополнительной очистке согласно методикам, описанным в [3]. Чистота объектов проверялась по показателю  $n_D^{20}$ , плотности и температуре кипения. Значение плотности  $\rho$ , коэффициента сдвиговой вязкости  $\eta_s = \rho\nu$ , полученные нами, приведены в таблице 1.

Таблица 1

Вещество	М, г/моль	Температура, К							
		293	303	313	323	333	343	353	
Этанол-1 (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH)	46,069	789,27	780,68	771,9	763,0	753,8	744,4	736,4	$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>
		1,19	0,99	0,83	0,69	0,59	0,50	0,47	$\eta \cdot 10^3$ , Па·с
2,2,2- трифторэтанол-1 (C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> F <sub>3</sub> OH)	100,04	1392,3	1974,2	1356,5	1338,4	1320,6	1362,7	–	$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>
		1,95	1,53	1,21	0,97	0,78	0,64	–	$\eta \cdot 10^3$ , Па·с

Как видно из таблицы 1, введение атома фтора вместо атома водорода оказывает существенное влияние на плотность и вязкость фторированного спирта.

Политермы плотности в группах жидкостей со сходной молекулярной структурой и одинаковым типом межмолекулярного взаимодействия располагаются в строгой последовательности в порядке возрастания критической температуры.

С ростом температуры плотность исследуемых жидкостей уменьшается, причем зависимость  $\rho = f(T)$  носит линейный характер в данном температурном интервале.

Анализ экспериментальных значений плотности указал на зависимость плотности от величины молекулярного веса в группах жидкостей, сходных по структуре и типу межмолекулярного взаимодействия. Плотность возрастает с ростом молекулярного веса.

Результаты измерений  $\eta_s$  представлены в таблице 1. Замена атома водорода в этиловом спирте атомами фтора приводит к увеличению  $\eta_s$  примерно в 2 раза.

Температурная зависимость коэффициента сдвиговой вязкости в пределах ошибок эксперимента хорошо описывается соотношением Эйринга [4]:

$$\eta_s = \frac{hN_A}{\chi V_\mu} \exp\left(\frac{\Delta\Phi_\eta^\ddagger}{RT}\right),$$

где  $V_\mu$  – мольный объем,  $h$  – постоянная Планка,  $N_A$  – число Авогадро,  $\chi$  – трансмиссионный коэффициент,  $\Delta\Phi_\eta^\ddagger$  – изменение свободной энтальпии активации вязкого течения,  $R$  – газовая постоянная.

Применимость формулы Эйринга к исследованным нами жидкостям подтверждается линейной зависимостью  $\ln \eta_s = f(T^{-1})$  для этанола-1 и трифторэтанола-1.

Как известно, в основе теории вязкого течения, развитой Эйрингом и другими авторами [4], лежит предположение о том, что активированные молекулы в процессе вязкого течения совершают перемещения от одного временного положения равновесия к другому за время  $\tau_{\eta} = \frac{h}{kT} \exp\left(\frac{\Delta\Phi_{\eta}^{\ddagger}}{RT}\right)$ .

Приняв во внимание, что  $\Delta\Phi_{\eta}^{\ddagger} = \Delta H_{\eta}^{\ddagger} - T \cdot \Delta S_{\eta}^{\ddagger}$ , где  $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$  и  $\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$  – соответственно изменение энтальпии и энтропии вязкого течения, запишем  $\tau_{\eta}$  в виде:

$$\tau_{\eta} = \frac{h}{kT} \exp\left(\frac{\Delta H_{\eta}^{\ddagger}}{RT} - \frac{\Delta S_{\eta}^{\ddagger}}{R}\right).$$

Из формул (1) и (2) вытекает, что время релаксации вязкого течения определяется не изменением энтальпии, а изменением свободной энтальпии жидкости при переходе молекулы в активированное состояние.

Величины  $\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$  определяли согласно уравнению  $\Delta S_{\eta}^{\ddagger} = \frac{\Delta H_{\eta}^{\ddagger} - \Delta\Phi_{\eta}^{\ddagger}}{T}$ .

В таблице 2 приведены значения  $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$ ,  $\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$  и  $\tau_{\eta}$  при температуре 293 К.

Таблица 2

Вещество	$\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$ , Дж/моль	$\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$ , Дж/(моль К)	$\tau_{\eta} \cdot 10^{11}$ , с
Этанол-1 (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH)	12,825	1,064	2,85
2,2,2-трифторэтанол-1 (C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> F <sub>3</sub> OH)	17,303	10,1	5,74

Из таблицы 2 видно, что в пределах каждого спирта значения величин  $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$ ,  $\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$  и  $\tau_{\eta}^{\ddagger}$  изменяются. Замена в этаноле атомов водорода на атомы фтора приводят к увеличению  $\tau_{\eta}^{\ddagger}$ ,  $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$ ,  $\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$ .

#### Список литературы

1. Химическая энциклопедия : в 5 т. / гл. ред.: И. Л. Кнунянц [до 1992 г.], Н. С. Зефирова [с 1995 г.]. – М. : Сов. энцикл. ; Большая Рос. энцикл., 1988–1998. – Т. 5.
2. Руденко, О. П. Экспериментальні методи визначення поглинання звуку в рідинках. Методичні рекомендації для студ. фізичн. спеціальностей / О. П. Руденко, В. С. Сперкач. – Полтава, 1992. – 68 с.
3. Скрышевский, А. Ф. Структурный анализ жидкостей / А. Ф. Скрышевский. – М. : ВШ, 1980. – 328 с.
4. Френкель, Я. И. Кинетическая теория жидкостей / Я. И. Френкель. – Л. : Наука, 1975. – 375 с.

The results of experimental measurements of the viscosity and density of the test liquids are discussed.

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

*Займак Александр Михайлович*, аспирант, физико-математический факультет, Полтавский национальный педагогический университет имени В. Г. Короленко, Полтава, Украина, zaumack.alex@yandex.ru.

*Хлопов Андрей Михайлович*, Полтавский национальный педагогический университет 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.

УДК 535.371

С. Д. ГОГОЛЕВА

## ВЛИЯНИЕ ВЯЗКОСТИ РАСТВОРИТЕЛЯ НА ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА МОЛЕКУЛЫ ВТА-0

Рассматривается влияние вязкости растворителя на примере ряда спиртов на флуоресцентные свойства производного тиофлавина Г – 2-[4'-(амино)фенил]-бензтиазола. Приведены данные по значениям квантового выхода флуоресценции 2-[4'-(амино)фенил]-бензтиазола.

Флуоресцентные молекулярные ротаторы (ФМР) – это флуоресцентные молекулы, в которых при возбуждении происходит поворот одного фрагмента относительно другого совместно с внутримолекулярным переносом заряда (ТІСТ-процесс) [1]. Благодаря наличию ТІСТ-процесса и связи флуоресцентных свойств ФМР с вязкостью микроокружения обуславливается большой интерес к их изучению и применению в физике, химии, биологии. Особо интересным является изучение возможности использования ФМР для измерения локальной вязкости в клетках живых организмов. Стоит отметить, что далеко не все свойства ФМР хорошо изучены на данный момент.

В данной работе в качестве ФМР рассматривается молекула производного тиофлавина Т – 2-[4'-(амино)фенил]-бензтиазол (ВТА-0) (рисунок 1).

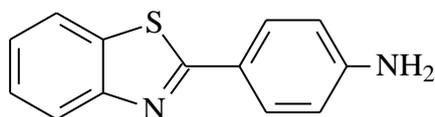


Рисунок 1 – Структурная формула ВТА-0

В результате исследований были получены спектры флуоресценции ВТА-0 в ряде растворителей, а также рассчитаны значения квантового выхода флуоресценции (таблица 1). Регистрация спектров флуоресценции осуществлялась с использованием спектрофлуориметра СМ2203 (Солар, Беларусь).

Квантовые выходы флуоресценции  $\Phi$  измерялись по методу Williams и др. [2] с использованием тиофлавина Т в бутаноле с  $\Phi=0.0043$  в качестве стандарта.

В таблице 1 представлены данные о влиянии растворителя на зависимость квантового выхода флуоресценции  $\Phi$  катиона ВТА-0 от отношения вязкость/температура ( $\eta/T$ ).

Таблица 1 – Влияние растворителя на зависимость квантового выхода флуоресценции  $\Phi$  катиона ВТА-0 от отношения  $\eta/T$ .  $a, b$  – параметры линейной зависимости  $\Phi = a + b \frac{\eta}{T}$

Растворитель	Показатель преломления $n_D$	Диэлектрическая проницаемость $\epsilon$	$\Phi$	$\epsilon(\Phi)$	$a \times 10^{-4}$	$b \times 10^{-4}$ , К/( $\mu\text{Pa} \cdot \text{s}$ )
Вода	1.333	78.3	0.0061	3 %	26(1)	11.3(1)
Метанол	1.328	32.7	0.0107	3 %	28(1)	43(1)
Этанол	1.361	24.5	0.0284	4 %	18(3)	75(1)
1-пропанол	1.385	20.8	0.0584	3 %	130(5)	69(1)
1-бутанол	1.399	17.5	0.1064	2 %	263(7)	91(1)
1-пентанол	1.408	15.3	0.1439	5 %	302(17)	96(2)
1-гексанол	1.418	13.03	0.1563	5 %	405(27)	75(2)

\*В круглых скобках указаны стандартные отклонения параметров

Из таблицы 1 и рисунка 2 видно, что квантовый выход флуоресценции катионной формы ВТА-0 существенно зависит от вязкости растворителя: значительное увеличение квантового выхода флуоресценции происходит по мере роста вязкости растворителя.

Различие в коэффициентах линейной функции  $a, b$  для разных растворителей свидетельствует о том, что скорость кинетики дезактивации возбужденного состояния молекул определяется не только вязкостью, но и иными свойствами растворителя (например, полярностью).

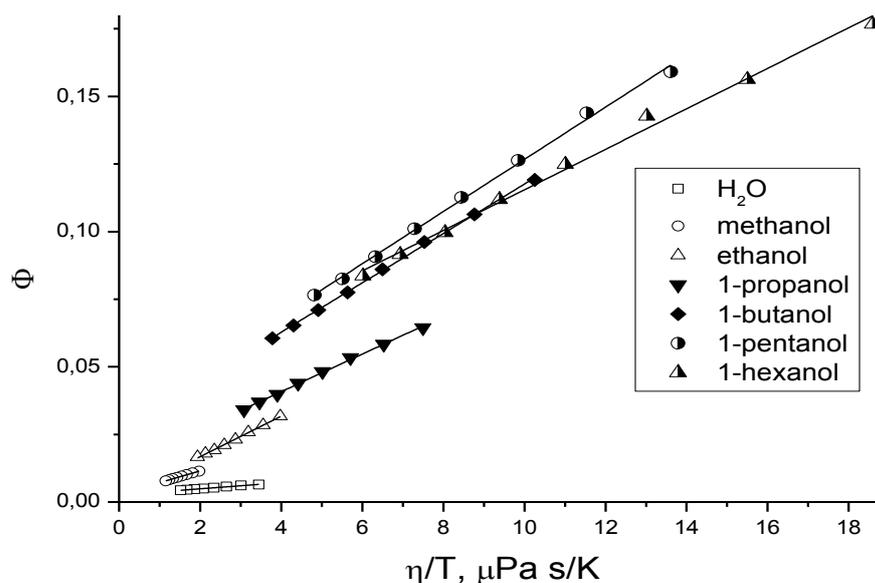


Рисунок 2 – Зависимость квантового выхода флуоресценции катиона ВТА-0 от отношения вязкость/температура

Полученные результаты будут использованы для создания сенсоров на основе ФМР для измерения вязкости растворов либо детектирования биополимеров/агрегатов (ДНК, амилоидные фибриллы).

#### Список литературы

1. Akers, W. A molecular rotor as viscosity sensor in aqueous colloid solutions / W. Akers, M. A. Haidekker // J. Biomech. Eng. – 2004. – V. 126(3). – P. 340–345.
2. Relative fluorescence quantum yields using a computer-controlled luminescence spectrometer / A. T. R. Williams [et al.] // Analyst. – 1983. – V. 108(1290). – P. 1067–1071.

Effect of solvent viscosity on fluorescent properties of the derivative of thioflavin T – 2- [4'-(amino) phenyl]-benzothiazole was investigated in this research for range of alcohols. The fluorescence quantum yields of 2- [4'-(amino) phenyl]-benzothiazole are presented in this work.

Гоголева Светлана Дмитриевна, аспирант, физико-технический факультет, ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь, gogoleva.svetlana1@mail.ru.

Научный руководитель – Степура Виталий Иванович, кандидат физико-математических наук, доцент, ведущий научный сотрудник НИЧ ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь, stsiapura@gmail.com.

УДК 537.622

В. И. ГОЛОВЧУК

## ИЗУЧЕНИЕ МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ И МАГНИТНОЙ МИКРОСТРУКТУРЫ ТОНКИХ ПЛЁНОК ПЕРМАЛЛОЯ МЕТОДАМИ АТОМНО- И МАГНИТНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ

Приводятся результаты исследования морфологии и магнитной микроструктуры тонких пленок пермаллоя, полученных на ситаловых подложках методом ионно-лучевого распыления. Установлено, что в зависимости от размеров пленки возможно формирование различной доменной структуры, в частности, в пленках с большим отношением длины к ширине полосовой доменной структуры с шириной магнитного домена около 0,5 мкм.

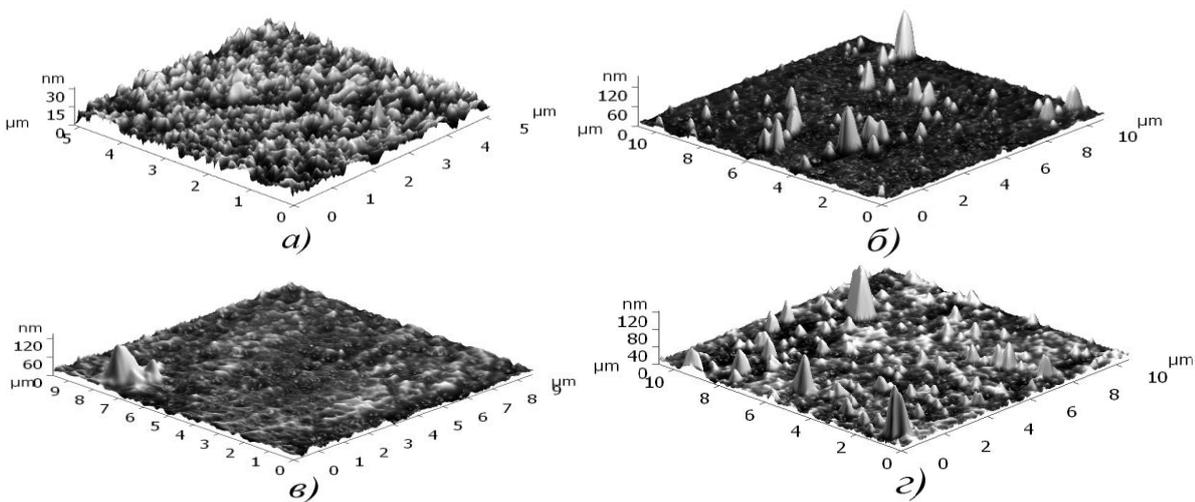
В последние годы вновь возрос интерес к исследованиям тонких магнитных пленок а также магнитных гетероструктур в связи с большими потенциальными возможностями их быстрого практического использования в промышленности при изготовлении гальваноманитных датчиков широкого спектра применений [1]. С другой стороны, физика низкоразмерных электронных состояний и процессов электронного транспорта в магнитоупорядоченных средах продолжает удивлять открытием все новых и новых эффектов, которые не свойственны объемным образцам [2]. Одним из таких эффектов можно назвать выделение спин-зависимого рассеяния электронов на стенках магнитных доменов, которое может проявляться в достаточно

широком интервале магнитных полей и наиболее ярко проявляется в тонких магнитоупорядоченных пленках [3]. Целью данной работы и явилось исследование морфологии поверхности и магнитной микроструктуры тонких пленок пермаллоя, полученных на ситаловых подложках.

Пленки пермаллоя  $\text{Ni}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}$  толщиной в диапазоне от 70 до 200 нм были получены на ситаловых подложках методом ионно-плазменного распыления. Исследовались пленки в виде прямоугольного параллелепипеда с отношением длина-ширина, изменяющимся в интервале от 1 до 50.

Морфология поверхности подложки и получаемых пленок исследовалась методом атомно-силовой микроскопии при комнатной температуре в полуконтактном резонансном режиме на частоте 145 кГц прибором Solver P47HT-МДТ. Использовались кантилеверы серии NSG 01 с радиусом закругления 10 нм. Величина шероховатости поверхности 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 размером 5x5 мм. В качестве зондовых датчиков для исследования магнитной структуры использовались стандартные магнитные датчики для полуконтактных методов измерения (кантилеверы серии MFM0) с резонансной частота 63 кГц. Толщина покрытия CoCr была 40 нм, радиус закругления зонда – 40 нм.

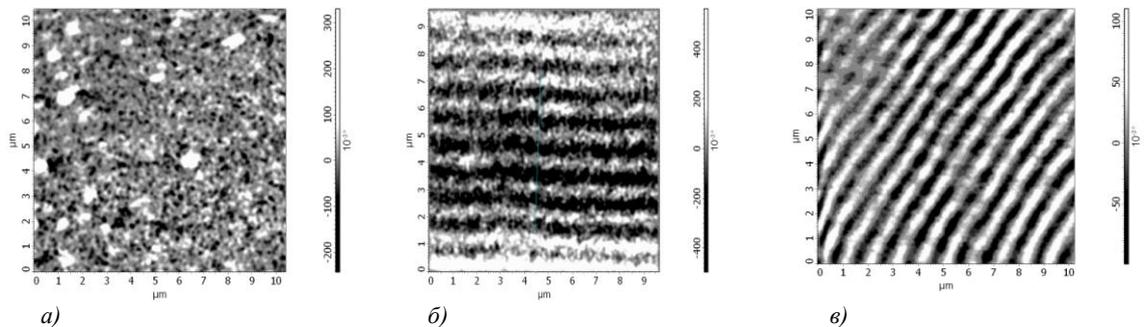
На рис. 1 показаны трехмерные АСМ изображения поверхности ситаловой подложки (а) и выращенной на ней пленки пермаллоя толщиной 80 нм для образцов с разным отношением длины (l) к ширине (b)  $U = l/b$ : (б) – 1, (в) – 5 и (г) – 50.



**Рисунок 1 - Трёхмерное АСМ изображение поверхности ситаловой подложки (а) и выращенной на ней плёнки пермаллоя с разным отношением длины к ширине  $U$ : (б) – 1, (в) – 5, (г) – 50**

Шероховатость ситаловой подложки  $R_a = 11,40$  нм, а шероховатость выращенной на ней пленки с разными размерами изменяется в интервале от – 16,70 нм до 22,73 нм. На поверхности всех пленок наблюдаются одиночные пики высотой до 120 нм. Таким образом, шероховатость получаемых пленок лишь незначительно превышает шероховатость подложки.

На рис. 2 показаны МСМ изображения поверхности пленок с разным отношением длины к ширине.



**Рисунок 2 – Изображение МСМ распределения намагниченности плёнок пермаллоя с разным отношением длины к ширине: (б) – 1, (в) – 5, (г) – 50**

Можно видеть, что для образца с  $u = 1$  регулярной магнитной структуры не наблюдается, однако достаточно резкий контраст свидетельствует о преимущественном направлении намагниченности домен

перпендикулярно плоскости пленки. Уменьшение отношения длины образца к ширине до  $U = 5$  приводит к формированию полосовой доменной структуры с шириной домена около 0,5 мкм. Дальнейшее увеличение отношения длины образца к его ширине приводит к улучшению магнитного контраста (рис. 2 г) и магнитная структура становится более ярко выраженной. Размер полосового домена практически остается тем же, а увеличение контраста свидетельствует, что размер доменной стенки несколько уменьшается.

Таким образом, морфология поверхности тонких (до 200 нм) пленок пермаллоя, полученных ионным распылением на ситаловой подложке в целом повторяет морфологию подложки и средняя шероховатость пленок варьируется в интервале  $R_a = 16,70\text{--}22,73$  нм. Показано, что в зависимости от размеров получаемых пленок возможно формирование как нерегулярной магнитной микроструктуры в пленках с малым отношением длина – ширина, так полосовой доменной структуры с шириной магнитного домена около 0,5 мкм при  $U \geq 5$ .

#### Список литературы

1. Lyadov, N. M. Structural and magnetic studies of thin  $\text{Fe}^{57}$  films formed by ion beam assisted deposition / N. M. Lyadov, V. V. Bazarov, F. G. Vagizov // Applied Surface Science. – 2016. – Vol. 378, Is. – P. 114–119.
2. Battle, X. Finite – size effects in fine particles: magnetic and transport properties / X. Battle, A. Labarta // J. Phys. D : Appl. Phys. – 2002. – Vol. 35. – P. R15– R42.
3. McGuire, T. R. Anisotropic magnetoresistance in ferromagnetic 3d alloys / T. R. McGuire, R. I. Potter // IEEE Trans. on Magnetics. – 1975. – Vol. 11, № 4. – P. 1018–1034.

Surface morphology of FeNi thin films have been investigated by atomic – and magnetic force microscopy. The films were prepared by ion-beam sputtering on satal substrates. It was obtained that surface roughness of the films changes in the interval 16,70–22,73 nm. Band-type of magnetic domain structure have been observed with mean domain width about 0,5  $\mu\text{m}$ .

*Головчук Виктория Ивановна*, студентка 4 курса, кафедра физики полупроводников и нанoeлектроники физического факультета БГУ, Минск, Беларусь, [golovchuk95@mail.ru](mailto:golovchuk95@mail.ru).

Научный руководитель – *Лукашевич Михаил Григорьевич*, доктор физико-математических наук, профессор кафедры физики полупроводников и нанoeлектроники физического факультета БГУ, Минск, Беларусь, [Lukashevich@bsu.by](mailto:Lukashevich@bsu.by).

УДК 535:543:539:547

Д. С. ГРЕКОВА

### ФЛУОРЕСЦЕНЦИЯ МОЛЕКУЛ СПИРОПИРАНОВОГО РЯДА ПРИ АДСОРБЦИИ НА ПЛАЗМОННЫХ ПЛЁНКАХ СЕРЕБРА И УФ-ОБЛУЧЕНИИ

Методами спектрофотометрии и усиленной поверхностью спектроскопии исследованы спектральные характеристики фотохромных спироциклических соединений в растворах и в твердофазном состоянии, в том числе в присутствии наноструктурированной поверхности металла (серебра) и их изменения при фотохромных превращениях.

В течение последних нескольких десятилетий быстро растет интерес к изучению свойств и процессов трансформации бистабильных соединений и молекулярных систем, которые могут существовать в двух термостабильных состояниях и способны взаимопревращаться под действием различных внешних источников. Интерес объясняется тем, что бистабильные молекулы и молекулярные системы представляют собой, по сути, два бита логических элементов наноскопического размера и являются перспективными для молекулярной электроники, фотоники и вычислительной техники, а также в биофизике и фотохимии транспорта биохимической информации и передаче сигналов через биологические мембраны. Наиболее эффективным и технологически адаптируемым способом управления состоянием бистабильных молекул и систем является использование света [1]. Обратимое превращение вещества из одного состояния в другое, происходящее хотя бы в одном направлении под действием света и сопровождающееся появлением или изменением поглощения в видимой области спектра, называют фотохромизмом [2].

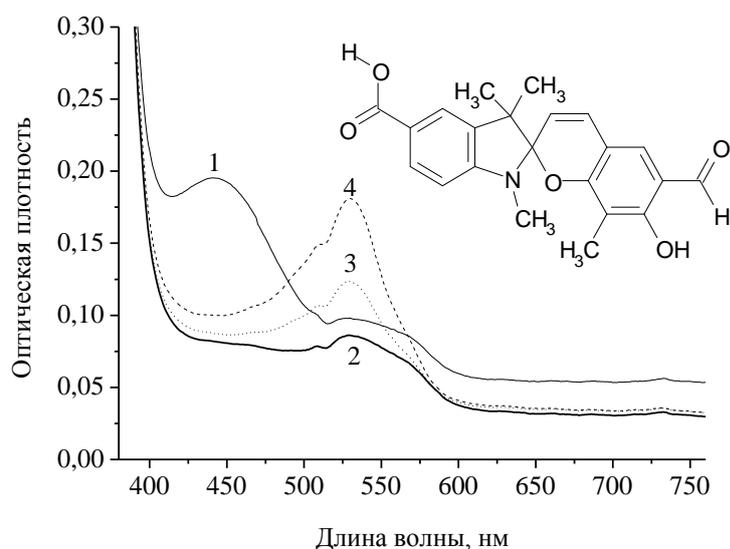
В настоящее время известны различные классы органических фотохромов: спиропираны и спирооксазины, хромены, фульгиды, диарилэтилены, дигидроиндолизины и другие. Среди различных органических фотохромов спиропираны и спирооксазины выделяются возможностью варьирования в широких пределах их спектральных, фотохимических (квантовый выход фотоокрашивания, скорость обесцвечивания), рабочих (фотоусталость, температура проявления фотохромизма) и других характеристик [3].

В качестве растворителя применялся ацетонитрил ( $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$ ). Молярные концентрации полученных растворов порядка  $10^{-3}$  моль/л. Измерения проводились при комнатной температуре  $T = 293$  К. Для регистрации спектров поглощения в видимой области применялся спектрофотометр SPECORD 200 (Carl Zeiss, Германия).

Регистрация спектров проводилась в видимой области (380–760 нм). В качестве источника облучения применялся УФ-светодиод с длиной волны излучаемого света 360–370 нм.

Спектры вторичного свечения получены с помощью 3D-сканирующего конфокального микроскопа «Nanofinder S» при длине волны возбуждающего лазерного излучения 473 нм.

Объектом исследования данной работы является спироциклические соединения, структурная формула, которого показана на вставке к рис. 1. Были зарегистрированы спектры оптической плотности растворов данного соединения до и после облучения УФ светом с различным временем экспозиции. На рисунке 1 представлены спектры поглощения раствора спироциклического соединения. Под действием УФ облучения в растворе происходит уменьшение оптической плотности на длине волны 450 нм и увеличение оптической плотности на длине волны 526 нм.

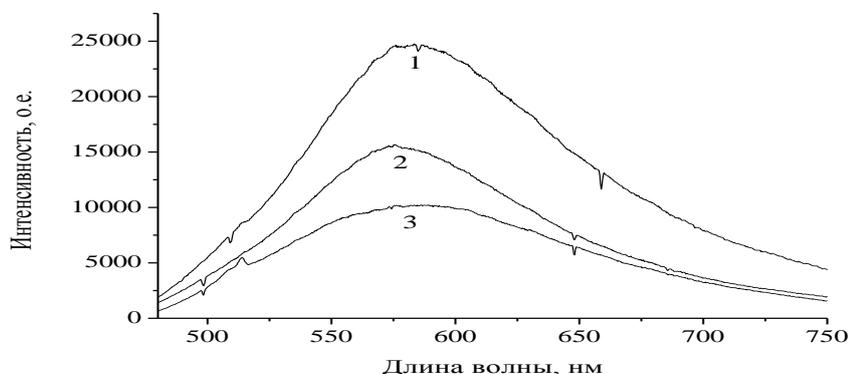


1 – до облучения, 2 – после облучения УФ светом в течение 1 мин, 3 – после облучения УФ светом в течение 5 мин, 4 – после облучения УФ светом в течение 15 мин

**Рисунок 1 – Спектры оптической плотности исследуемого спироциклического соединения**

Плазмонные пленки серебра (ППС) были получены путем осаждения на центрифуге наночастиц серебра с плазмонным резонансом (коллоидных наночастиц серебра) по известной методике [4] в ИФ НАН Беларуси и любезно предоставлены Кулакович О.С. Максимум полосы резонансного возбуждения коллективных осцилляций электронов проводимости (плазмонов) в ППС приходится на длину волны около 429 нм (не показано). Осаждение исследуемого спиропиранового соединения на ППС осуществлялось путем капания раствора спироциклического соединения в концентрации порядка  $10^{-3}$  моль/л на чистое стекло (образец сравнения) и ППС.

На рисунке 2 приведены спектры вторичного свечения спиропирана, осажденного на поверхность образца сравнения (стекла) и ППС.



**Рисунок 2 – Спектры вторичного свечения спироциклического соединения, осаждённого на поверхность ППС (1 и 3), и образец сравнения (2) до (1 и 2) и после (3) УФ-облучения. Длина волны возбуждения 473 нм**

Как видно из рис. 2, максимум полосы флуоресценции спиропирана на ППС приходится на 583 нм, а на образце сравнения (стекле) – на 575 нм. Кроме того, интенсивность флуоресценции спиропирана на ППС увеличивается в 1,7 раза, а полуширина полосы флуоресценции увеличивается в 1,14 раза по сравнению с этими параметрами на образце сравнения. При облучении УФ имеет место тушение флуоресценции для спиропирана, осажденного на ППС.

Таким образом, сорбция фотохромного соединения на поверхность плазмонной пленки серебра не сопровождается тушением флуоресценции, как это обычно наблюдается в аналогичных экспериментах с красителями и плазмонными структурами. Некоторое усиление флуоресценции спиропирана, осажденного на поверхности ППС может найти свое объяснение в рамках модели так называемого одетого фотона – виртуального фотона, обмен которым между наночастицами обеспечивается в условиях, как спектрального резонанса, так и размерного эффекта [5].

*Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант № Ф16Р-213).*

#### Список литературы

- 1 Minkin, V. I. Photo-, Thermo-, Solvato-, and Electrochromic Spiroheterocyclic Compounds / V. I. Minkin // *Chemical Reviews*. – 2004. – Vol. 104, iss 5. – P. 2751–2776.
- 2 Барачевский, В. А. Фотохромизм и его применение / В. А. Барачевский, Г. И. Лашков, В. А. Цехомский. – М.: Химия, 1977. – 280 с.
- 3 Волошина, Е. Н. Синтез, строение и фотохромизм спирогетероциклических соединений индолинового ряда / Е. Н. Волошина. – М.: Наука, 2001.
- 4 Кулакович, О. С. Формирование коллоидных наноструктур для оптических и спектрально-аналитических применений / О. С. Кулакович, Н. Д. Стрекаль, М. В. Артемьев // *ЖПС*. – 2011. – Т. 78, № 1. – С. 94–100.
- 5 Ohtsu M. *Dressed Photons Concepts of Light–Matter Fusion Technology*. – Springer-Verlag, Berlin : Heidelberg, 2014.

Photochromic spirocyclic compound was studied with use of spectrophotometry and surface-enhanced spectroscopy in solutions and in the solid state, including the adsorbed state on the surface of plasmonic silver films under UV radiation.

*Грекова Дарья Сергеевна*, аспирант, физико-технический факультет, ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь, volkda88@gmail.com.

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

УДК 621.3049.77.002(075)

Н. А. ГРИГОРУК

### ОСОБЕННОСТИ ИЗМЕРЕНИЯ ТОНКОПЛЁНОЧНОГО МАТЕРИАЛА МЕТОДОМ КВАРЦЕВОГО РЕЗОНАТОРА НА НАЧАЛЬНОМ ЭТАПЕ ЕГО РОСТА

Предложен новый способ получения более точных результатов измерения толщины пленки на начальном этапе роста методом кварцевого резонатора. Способ заключается в представлении поверхности пленки как вещества, находящегося в жидкофазном состоянии, и в соответствии с этим возможно использование формул работы кварцевого резонатора с жидкостями.

Одним из наиболее популярных методов контроля толщины и массы пленки является метод с использованием кварцевого резонатора, который представляет собой электромеханическую систему, основанную на явлениях прямого и обратного пьезоэффектов [1–8]. Кварцевые резонаторы имеют высокую добротность, около ( $10^4$ – $10^7$ ) и стабильность частоты ( $10^{-6}$  и более), у них практически отсутствует гистерезис при механических, температурных или электрических воздействиях. Эти свойства позволили кварцу найти широкое применение в опорных генераторах частоты, датчиках температуры, давления, силы и т. д. Что касается производства нанотехнологических материалов, то предложенная Зауэрбреем (Sauerbrey) методика позволяет успешно использовать кварцевые резонаторы и здесь.

Применение кварцевого кристаллического резонатора для определения малых количеств осажденного вещества было предложено Зауэрбреем (Sauerbrey) в работе [9]. Показано, что тонкая пленка, осажденная на поверхность электрода кварца, уменьшает его резонансную частоту пропорционально массе пленки.

$$\Delta f = \frac{-2f_0^2}{\sqrt{\rho_q \mu_q}} \Delta m, \quad 1)$$

где  $\Delta m$  – масса пленки на единицу площади электрода,  $\rho_q \cdot \mu_q$  – плотность и модуль сдвига кварца,  $f_0$  – резонансная частота.

Этот метод широко используется в настоящее время и позволяет контролировать массовую толщину конденсируемых плёнок. Однако при этом основным условием применимости выражения Зауэрбрея является жесткая связь конденсата с поверхностью кварцевой пластины, т. е. не учитываются вязкоупругие свойства плёнки.

Для постановки проблемы важно обратить внимание на то, как непосредственно происходит механизм роста плёнки. В настоящее время выделяют три основных механизма роста тонких плёнок: послойного роста Франка-ван дер Мерве – каждый последующий слой плёнки начинает формироваться только после полного завершения роста предыдущего слоя. При послойном росте взаимодействие между подложкой и слоем атомов значительно больше, чем между ближайшими атомами в слое; островкового роста Вольмера-Вебера – полная противоположность послойному росту. Условием его реализации является преобладание взаимодействия между ближайшими атомами над взаимодействием этих атомов с подложкой. При островковом механизме роста вещество с самого начала оседает на поверхности в виде многослойных конгломератов атомов; промежуточный рост Странски-Крастанова – первый слой полностью покрывает поверхность подложки, а на нем происходит рост трехмерных островков плёнки. К этому механизму могут приводить многие факторы, в частности достаточно большое несоответствие между параметрами кристаллических решеток плёнки и подложки.

При любом виде роста поверхностный слой плёнки проходит четыре этапа формирования: образование зародышей и островковой структуры, срастания и коалесценция островков, образование каналов, образование непрерывной плёнки.

Для решение проблемы предлагается выделить поверхностный слой плёнки как часть, находящуюся в отдельной от всего объёма фазе и определить, в каком соотношении эта фаза находится от общего объёма структуры. Таким образом появляется возможность учесть влияние этой фазы на оценку массы и толщины плёнки. Стоит подчеркнуть, что в большей степени на отличие свойств, а в частности на присутствие вязкости плёнки в начальный этап роста, от свойств получаемых нами в конце роста, влияют поверхностные и в какой-то степени приповерхностные эффекты [10–12].

Чтобы упростить понимание метода опишем эту фазу как «жидкую» – выделено в кавычки, так как она не является жидкой физически, однако нам удобно её так называть. Фаза, которую мы пытаемся оценить, с точки зрения оценки массы пьезорезонансным методом является жидкой, так как отлична от упругого состояния наличием вязкости. Обозначение фазы как «жидкой» имеет ещё одно объяснение. В настоящее время имеется обширное количество работ, посвященных использованию пьезосенсора в жидкостях и оценки оказываемого влияния на сенсор физико-химических свойств растворов (плотность, вязкость, диэлектрическая проницаемость и др.) [13–17]. Выполненная работа и полученные выводы в этой области можно легко применить к решению проблемы «жидкой» фазы растущей плёнки.

В работах [13–17] была показана возможность получения устойчивых колебаний кварца в контакте с жидкостью, и в работе [18] получено выражение, описывающее изменение резонансной частоты в зависимости от вязкости  $\eta_l$  и плотности  $\rho_l$ , контактирующей с ним жидкости:

$$\Delta f = -f_0^{3/2} \sqrt{\frac{\rho_l \eta_l}{\pi \rho_q \eta_q}} \quad (2)$$

Универсальная формула должна иметь составной вид, где обе части сбалансированные неким коэффициентом, отвечающим за расстановку сил влияния жидкой фазы над твердой при оценке массы (либо толщины) пленки. Назовём этот коэффициент  $k$ , который может быть получен эмпирическим путём отдельно для каждого материала, а составная формула приобретёт вид:

$$\Delta f = \frac{-2f_0^2}{\sqrt{\rho_q \mu_q}} \Delta m k^{-\varepsilon \Delta f - 1} - f_0^{3/2} \sqrt{\frac{\rho_l \eta_l}{\pi \rho_q \eta_q}} k^{-\varepsilon \Delta f}. \quad (3)$$

В формуле 3, учтена как твердая, так и жидкая фаза растущей плёнки, коэффициент  $k$ , находящийся в экспоненциальной степени, демонстрирует нам, что с ростом плёнки ведущий к увеличению  $\Delta f$  влияние правой части формулы будет стремительно уменьшаться, что удовлетворяет физике процесса, где с ростом толщины влияние поверхностных эффектов будет убывать.

С уменьшением толщин производимых структур и увеличением их качества приходится подходить к пересмотру методов производства и контроля, используемых в промышленности. В работе был рассмотрен метод контроля массы и толщины тонких плёнок с использованием кварцевого резонатора, который имеет относительно небольшие отклонения на начальных этапах роста плёнки, однако даже такие небольшие отклонения, при сохранении тенденции уменьшения толщины и увеличения качества плёнок, могут привести к серьёзным проблемам точности метода, ставящий под вопрос рациональность его использования. Представленный метод решения проблемы может оказаться эффективным инструментом, позволяющим продолжить использование данного типа контроля толщины плёнки.

## Список литературы

1. Howe P., Le Ru E. C., Murray R. [et al.] // J. of Crystal Growth. – 2005. – V. 278. – P. 57–60.
2. Гурьянов Г. М., Демидов В. Н., Корнеева Н. П. [и др.] // ЖТФ. – 1997. – Т. 67, № 8. – С. 111–116.
3. Болгарь К. О., Федирко В. А. // ФТП. – 1996. – Т. 30, № 11. – С. 1993–2001.
4. Биленко Д. И., Сагайдачный А. А., Галушка В. В. [и др.] // ЖТФ. – 2010. – Т. 80, № 10. – С. 89–94.
5. Сухорукова М. В., Скороходова И. А., Хвостиков В. П. // ФТП. – 2000. – Т. 34, № 1. – С. 57–61.
6. Назаренко И. Н., Дорофеев Д. Л. // Вестник ВГУ. Серия химия, биология. – 2001 – № 1. – С. 164–169.
7. Беляева А. И., Галуза А. А., Коломиец С. Н. // ФТП. – 2004. – Т. 38, № 9. – С. 1050–1055.
8. Makeev M. O., Migal' D. E., Ivanov Yu. A. [и др.] // Материалы VII международной научно-технической конференции «INTERMATIC-2010». 23–27 ноября 2010 г., Москва. – Ч. 2. – С. 55–61.
9. Sauerbrey G. // Zeitschrift fur Physik. – 1959. – Vol. 155. – P. 206–222.
10. Uchic M. D., Shade P. A., Dimiduk D. M. // Annu. Rev. Matter. Res. 39, 361 (2009).
11. Greer J. R., De Hosson J. T. // Progr. Mater. Sci. 56, 654 (2011).
12. Малыгин Г. А. // УФН 181, 1129 (2011).
13. Nomura T. Single-drop method for determination of cyanide in solution with a piezoelectric quartz crystal // Analytica Chimica Acta. – 1981. – Vol. 124, № 1. – P. 81.
14. Nomura T., Okuhara M. Frequency shifts of piezoelectric quartz crystals immersed in organic liquids // Analytica Chimica Acta. – 1982. – Vol. 142, № 3. – P. 281.
15. Yao S.-Z., Zhou T.-A. Dependence of the oscillation frequency of a piezoelectric crystal on the physical parameters of liquids // Analytica Chimica Acta. – 1988. – Vol. 212, № 1. – P. 61.
16. Shen D. Z., Zhu W. H., Nie L. H., Yao S. Z. Behaviour of a series piezoelectric sensor in electrolyte solution // Analytica Chimica Acta. – 1993. – Vol. 276, № 1. – P. 87.
17. Lin Z., Ward M. D. The role of longitudinal waves in quartz crystal microbalance applications in liquids // Analytical Chemistry. – 1995. – Vol. 67, № 4. – P. 685.
18. Kanazawa K. K., Gordon J. G. // Analytical Chemistry. – 1985. – Vol. 57. – P. 1770–1771.

In this article, we propose a new method to obtain more accurate measurements of the thickness of the film at the initial stage of film growth by QCM. The method consists of a representation of the surface of the film as it is a substance in liquid phase state, and accordingly, the use of working fluids with formulas QCM.

*Григорук Николай Андреевич*, магистрант, факультет радиоэлектроники, БГУИР, Минск, Беларусь, mikolahr@gmail.com.

Научный руководитель – *Родионов Юрий Анатольевич*, кандидат технических наук, доцент, БГУИР, кафедра микро- и нанозлектроники, Минск, Беларусь, youri\_rodionov@tut.by.

УДК 535.391

В. В. ГРИГУТЬ

### ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА ПРИПОВЕРХНОСТНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ЛАЗЕРНОЙ ОБРАБОТКЕ МЕТАЛЛОВ

Показано, что в ходе воздействия лазерного излучения с плотностью потока  $\sim 10^6$  Вт/см<sup>2</sup> на поверхность ряда металлов (Cu, Al, Sn, Pb), характерные размеры капель вещества мишени, вынесенных из облученной зоны, существенно (в несколько раз) уменьшаются при повышении модуля вектора напряженности внешнего электрического поля независимо от направления данного вектора.

В связи с постоянным расширением сферы технологических применений лазеров возникают новые задачи, для решения которых необходимо изучение процессов, происходящих при воздействии световых потоков на поверхность твердого тела. Подобные исследования особенно важны для выбора наиболее эффективных режимов лазерной обработки материалов, включая лазерный раскрой, перфорацию, сварку материалов, модификацию свойств их поверхности, лазерное напыление пленок, а также для разработки новых методов контроля лазерных технологических процессов.

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

Целью данной работы является исследование влияния электрических полей различной напряженности (от 0 до  $10^6$  В/м) на формирование рельефа поверхности облучаемых образцов.

Значительная разница характерных размеров капель, наблюдаемых на поверхности облученного образца в присутствии внешнего электрического поля (независимо от направления вектора напряженности поля) и в его отсутствие, на наш взгляд, свидетельствует о следующем механизме формирования капель. Известно, что на поверхности жидкости (в т. ч. и жидкого металла) под действием разнообразных возмущений могут

формироваться гравитационно-капиллярные волны. К таким возмущениям, безусловно, можно отнести и пространственно-неоднородное испарение вещества мишени вследствие ее неравномерного нагревания из-за неравномерного распределения энергии по пятну фокусировки лазерного излучения, и неравномерное первичное плазмообразование, обусловленное шероховатостью поверхности облучаемого образца, и, в первую очередь, выплескивание расплавленного металла, инициируемое каждым пичком воздействующего на облучаемый образец лазерного излучения.

Можно показать, что при незначительной толщине слоя расплавленного металла (о чем свидетельствует вид «внешней» (наплавленной) зоны кратера и, в частности, отсутствие буртиков значительной высоты на границе лунки) возникают гравитационно-капиллярные волны.

Поскольку частота гравитационно-капиллярных волн определяется временными характеристиками вышеупомянутых возмущений и, следовательно, не зависит от напряженности электрического поля, при увеличении модуля напряженности электрического поля (независимо от направления вектора) модуль волнового вектора должен возрастать, а длина гравитационно-капиллярной волны – уменьшаться. Если предположить, что капли «срываются» потоком плазмы с «вершин» гравитационно-капиллярной волны и, следовательно, их характерный размер пропорционален, становится понятным, почему при наличии внешнего электрического поля (при любом его направлении) наблюдавшийся экспериментально средний размер капель существенно уменьшался.

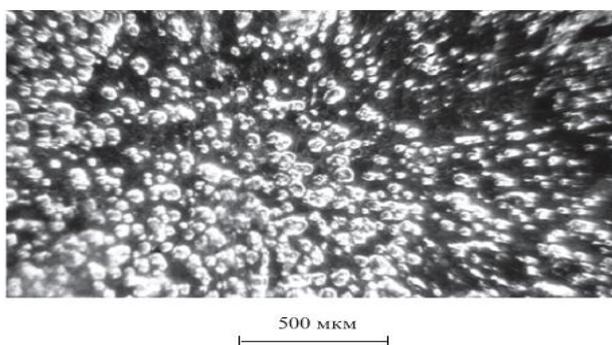


Рисунок 1 – Фотографии микрорельефа поверхности внешней зоны кратера

Вылетевшие капли имеют заряд того же знака, что и облучаемый образец. Поэтому капли начинают двигаться с ускорением ко второму электроду. Однако с учетом того, что максимальная начальная скорость вылета капля для аналогичных условий воздействия составляет  $\sim 45$  м/с, т. е. на порядок меньше скорости разлета пароплазменного облака, к моменту пробы межэлектродного промежутка капли не успевают достичь электрода и в дальнейшем (в отсутствие внешнего электрического поля) двигаются под действием тех же сил. При этом, набрав на стадии ускоренного движения в электрическом поле скорость, превышающую начальную, капли могут пролететь вдоль поверхности облучаемого образца большее расстояние, нежели без приложения электрического поля, что и наблюдается в ходе эксперимента. Кроме того, улетев от поверхности образца на большее расстояние и, следовательно, находясь до возвращения на указанную поверхность под воздействием плазмы в течение большего времени, они могут дробиться в большей степени, чем в отсутствие внешнего поля.

Проведенные исследования показали, что при воздействии лазерного излучения умеренной интенсивности (средняя плотность потока  $\sim 10^6$  Вт/см<sup>2</sup>) на поверхность ряда металлов (Cu, Al, Sn, Pb) во внешнем электрическом поле с напряженностью от  $-10^6$  до  $10^6$  В/м характерные размеры капель вещества мишени, вынесенных из облученной зоны, уменьшаются при повышении напряженности внешнего электрического поля в несколько раз. Возможно, это связано с изменением длины возбуждаемой на поверхности расплавленного металла гравитационно-капиллярной волны. Зарегистрированный эффект открывает возможности управления размерами металлических капель в ходе лазерного напыления тонких пленок.

#### Список литературы

1. Действия излучения большой мощности на металлы / С. И. Анисимов [и др.]. – М. : Наука, 1970. – 367 с.
2. Взаимодействие лазерного излучения с металлами / А. М. Прохоров [и др.]. – М. : Наука, 1982. – 256 с.

On varying of electric field tension from  $-10^6$  to  $10^6$  V/m on treating of metal surfaces (Cu, Al, Sn, Pb) by laser radiation with moderate intensity ( $\sim 10^6$  W/cm<sup>2</sup>) the typical dimensions of the irradiated sample matter drops considerably decrease on electric field tension module increasing independently on electric field tension vector direction.

Григуть Валерий Владимирович, аспирант, физико-технический факультет, ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь, valer.grigut@yandex.ru.

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



Измерения проводились спектральным анализатором LIBS, в диапазоне длин волн 258,53–375,82 нм. В спектрах глин, используемых для изготовления половой и облицовочной плитки, были обнаружены следующие химические элементы: ванадий (V), хром (Cr), магний (Mg), кремний (Si), титан (Ti), цирконий (Zr), кальций (Ca), натрий (Na), алюминий (Al), железо (Fe). Наиболее интенсивными, в эмиссионном спектре являются, линии: алюминия (Al) –  $\lambda_{Al} = 309,271$  нм,  $I_{Al} = 59741,6$  Вт/см<sup>2</sup>, магния (Mg) –  $\lambda_{Mg} = 279,553$  нм,  $I_{Mg} = 56447,8$  Вт/см<sup>2</sup>, кальция (Ca) –  $\lambda_{Ca} = 334,451$  нм,  $I_{Ca} = 14919,2$  Вт/см<sup>2</sup>, титана (Ti) –  $\lambda_{Ti} = 377,572$  нм,  $I_{Ti} = 12406,4$  Вт/см<sup>2</sup>, и кремния (Si) –  $\lambda_{Si} = 288,158$  нм,  $I_{Si} = 33284,6$  Вт/см<sup>2</sup>. Высокая интенсивность указанных спектральных линий связана с большой концентрацией данных химических элементов. Дальнейшее исследование количественного состава глин и керамических плиток проводилось с помощью метода рентгенофлуоресцентного анализа (РФА), прибором Elva X.

Рентгенофлуоресцентный анализ выявил в облицовочной глине 30 химических элемента, из которых: 16 – составляли переходные металлы (Fe, T, Mn, V, Cr, Zn, Zr, Ni, Co, Cu, W, Cd, Mo, Nb, Y, Hg) 0,8–24459,9 мкг/г, 2 – щелочные металлы (K, Rb) 23,3–26339,3 мкг/г, 4 – другие металлы (Pb, Sn, Ga, Bi) 3,0–34,1 мкг/г, 2 – другие неметаллы (S, Se) 0,9–30146,2 мкг/г, 1 – полуметалла (Sb) 5,2–76,7 мкг/г, 3 – щелочноземельные металлы (Ca, Ba, Sr) 119,1–93522,1 мкг/г, 1 – галоген (Cl) 10737–21013,8 мкг/г, 1 – актиноид (U) 7,0–12,2 мкг/г.

В половой глине было обнаружено 32 химических элемента, из которых: 16 – составляли переходные металлы (Fe, T, Mn, V, Cr, Zn, Zr, Ni, Co, Cu, W, Cd, Mo, Nb, Y, Hg) 0,1–6969,3 мкг/г, 2 – щелочные металлы (K, Rb) 705,6–11207,3 мкг/г, 5 – другие металлы (Pb, Sn, In, Ga, Bi) 1,3–24,6 мкг/г, 2 – другие неметаллы (S, Se) 0,7–2499,5 мкг/г, 2 – полуметалла (Sb, Ge) 0,3–69,5 мкг/г, 3 – щелочноземельные металлы (Ca, Ba, Sr) 180–4590,7 мкг/г, 1 – галоген (Cl) 1419,5–9590,2 мкг/г, 1 – актиноид (U) 8,2–11,5 мкг/г.

Сравнительный анализ концентраций показал, что в белой глине концентрации кальция хрома (Cr) в 3,5 раза; кобальта (Co) 2,8 раза, калия (K) в 2,5 раза, (Cl) в 3,9 раза, железа (Fe) в 4,4 раза выше, чем в облицовочной глине. Различия в концентрациях вышеуказанных химических элементов вызвано неоднородностью химического состава исходного сырья – глины.

На приборе LIBS, были качественно определены химические элементы Ca, Ti, Al, Fe, K, Mg, Na, Si, S. Сравнительный анализ результатов исследования элементного химического состава методом LIBS и РФА, указывает на то, что лазерноэмиссионный анализ предпочтительно использовать для определения состава глины. Практическая значимость полученных результатов заключается в том, что данные по количественному элементному химическому составу глины помогут при модификации исходного сырья тела плитки, путем применения определенных добавок. У модифицированного состава глины будет увеличена пластичность, огнеупорность, спекаемость, вязкость, дисперсность. Керамическая плитка, изготавливаемая из данной глины, будет иметь гораздо лучшее качество и увеличенные сроки эксплуатации.

#### Список литературы

1. Чашин, В. О. Механические свойства пористой керамики на основе ZRO<sub>2</sub> и «контрастных» материалов на её основе / В. О. Чашин // Научное сообщество студентов XXI столетия. Технические науки : сб. ст. по материалам XVIII междунар. студ. науч.-практ. конф. – 2014. – № 3(18). – С. 101–110.
2. Григорьев, М. В. Исследование механических свойств корундовой керамики при изменении пористости и размеров кристаллитов / М. В. Григорьев, С. Н. Кульков // Институт физики прочности и материаловедения. Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies. – 2011. – № 4. – С. 113–120.
3. Нариков, К. А. Исследование свойств стеновой керамики с использованием механоактивированной композиционной добавки / К. А. Нариков, А. У. Жанторе // Молодой ученый. – 2015. – № 20. – С. 49–51.
4. Исследование структуры, фазового состава и механических свойств керамики на основе ZrO<sub>2</sub> / Н. В. Дедов, Ф. А. Дорда, Ю. Ф. Иванов [и др.] // Стекло и керамика. – 1991. – № 10. – С. 17–19.
5. Лазерноэмиссионный спектральный анализ [Электронный ресурс] // Методы спектрального анализа. – Режим доступа: [http://m-protect.ru/wiki/index.php?title=Лазерноискровая\\_эмиссионная\\_спектрометрия](http://m-protect.ru/wiki/index.php?title=Лазерноискровая_эмиссионная_спектрометрия).
6. 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. – Т. 72, № 3. – С. 348–351.
7. Лосев, Н. Ф. Количественный рентгеноспектральный флуоресцентный анализ / Н. Ф. Лосев. – Минск : Наука, 1969. – 336 с.

This article shows the results of quantitative and qualitative study of the chemical composition of trace-element red (facing) and white (sexual) clay based on laser emission (LIBS) and X-ray fluorescence (XRF) spectrum analysis.

*Гринкевия Владислав Геннадьевич*, студент 4 курса, физико-технический факультет, ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь, 00-vlad@mail.ru.

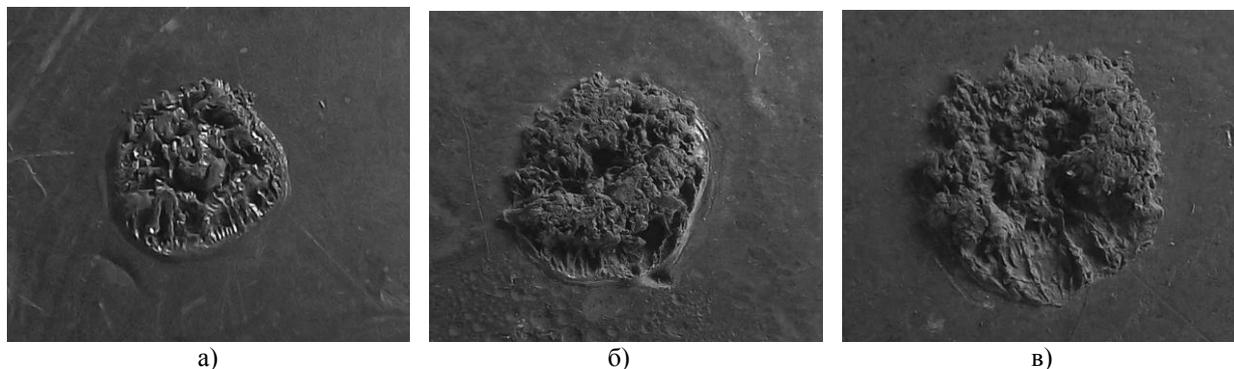
*Курьян Николай Николаевич*, аспирант физико-технического факультета ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь, kurian90@mail.ru.

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

**ВОЗДЕЙСТВИЕ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ОБРАЗЕЦ, НАХОДЯЩИЙСЯ В ЖИДКОСТИ**

Показано, что при использовании излучения лазера ГОР-100М, работающего в режиме свободной генерации, форма поверхности кратера, формирующегося на поверхности облучаемого образца, расположенного в воде, принципиально отличается от топографии лунки, сформировавшейся в результате воздействия лазерного импульса с теми же параметрами на аналогичный образец, окруженный воздухом при нормальном давлении ( $10^5$  Па).

Излучение рубинового лазера ГОР-100М, работавшего в режиме свободной генерации (длительность импульса  $\tau \sim 1,2$  мс, длина волны  $\lambda = 0,694$  мкм), пройдя через фокусирующую систему, направлялось на образец, располагавшийся в кювете с водой. В качестве фокусирующих применялись как однолинзовые, так и двухлинзовые системы, которые позволяли строить изображение диафрагмы на поверхности образца. Это позволяло получать на поверхности мишени однородное пятно фокусировки излучения с резкими границами. Диаметр  $D$  полученного таким образом пятна излучения с резкими краями варьировался в ходе экспериментов от 1 до 2 мм. Для изучения пространственной и временной эволюции лазерного факела в ходе воздействия ЛИ на образец использовался метод скоростной голографической кино съемки. Межэлектродный промежуток помещался в одно из плеч интерферометра Маха-Цендера. Интерферометр освещался излучением рубинового лазера ( $\lambda = 0,694$  мкм), работавшего в режиме свободной генерации. Длительность импульса излучения зондирующего лазера составляла  $\sim 400$  мкс. Селекция поперечных мод зондирующего лазера осуществлялась диафрагмой, помещенной внутрь резонатора, а продольных – эталоном Фабри-Перо, использовавшимся в качестве выходного зеркала. Зондирующее излучение направлялось в коллиматор, позволявший получать параллельный световой пучок диаметром до 3 см, что позволило наблюдать за развитием пароплазменного облака. Интерферометр был состыкован со скоростной фоторегистрирующей камерой СФР-1М, плоскость фотопленки в которой была сопряжена с меридиональным сечением воздействующего на образец лазерного луча при помощи объектива. Скоростная камера работала в режиме лупы времени. Описанная схема позволяла регистрировать развернутые во времени голограммы сфокусированного изображения лазерного факела. Полученные отдельные кадры голограмм обеспечивали временное разрешение не хуже 0,8 мкс (время экспозиции одного кадра) и пространственное разрешение по полю объекта  $\approx 50$  мкм. Дифракционная эффективность голограмм позволяла в стационарных условиях восстанавливать и регистрировать интерференционные и теневые картины исследуемого процесса.

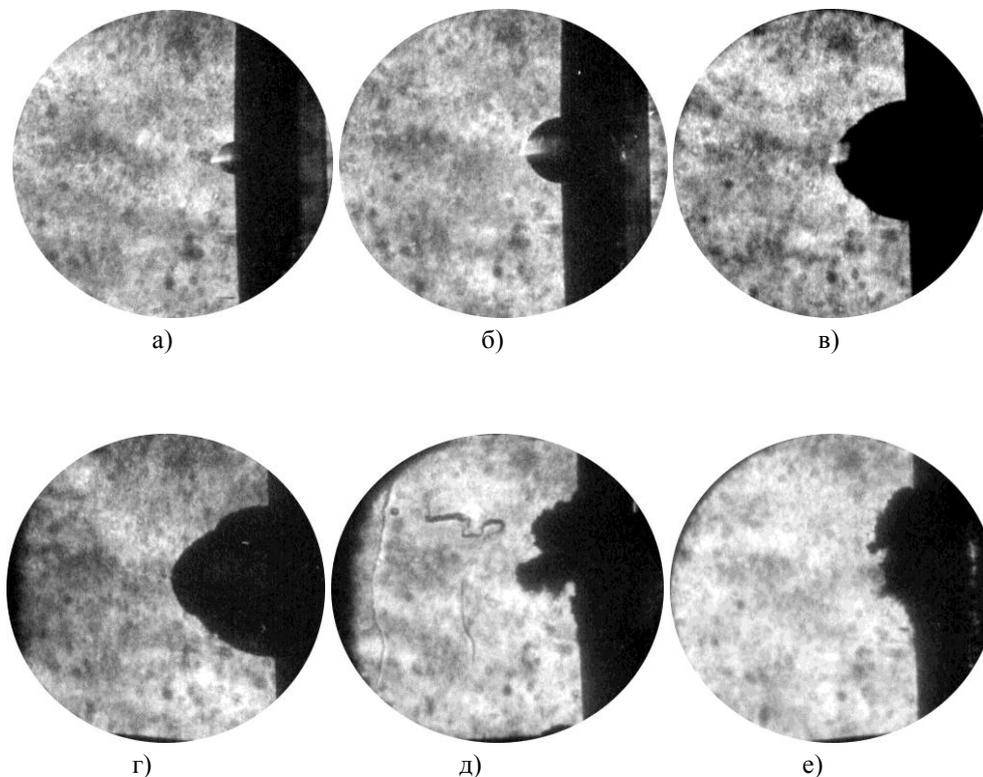


**Рисунок 1 – Фотографии кратеров, полученных при воздействии на свинцовый образец, расположенный в воде, лазерных импульсов с энергией 10 Дж (а), 20 Дж (б), 40 Дж (в)**

Экспериментальные исследования показали, что топография кратера, полученного при воздействии лазерного излучения на свинцовый образец, погруженный в воду (рис. 1), существенно отличается от формы поверхности кратера, сформировавшегося в результате воздействия лазерного импульса с теми же параметрами на аналогичный образец, окруженный воздухом при нормальном давлении ( $10^5$  Па). В первом случае поверхность кратера пемзообразная, вспененная, макроскопическая лунка практически отсутствует. Во втором случае «внутренняя» зона кратера (лунка) имеет ровную поверхность. При этом топография кратера определяется распределением энергии по пятну фокусировки лазерного излучения.

На рисунке 2 представлены теневые картины, восстановленные с голограмм, зарегистрированных описанным методом в различные моменты времени после начала воздействия излучения на вещество. Видно, что у поверхности облучаемого образца формируется парогазовое образование («пузырь»), форма которого первоначально близка к сферической. Образование быстро увеличивается в размерах, особенно на ранних стадиях процесса. Приблизительно через 1 мс после начала воздействия форма «пузыря» начинает изменяться,

на оси лазерного пучка формируется выпуклость. После прекращения воздействия ( $\sim 1,2$  мс) размеры парогазового образования стабилизируются, и только через  $\sim 1,5$  мс начинается его медленный распад. Существенно, что при этом не только уменьшаются размеры «пузыря», но и случайным (не повторяющимся от одного эксперимента к другому) образом изменяется его форма. Но даже через 3 мс после начала воздействия лазерного излучения на поверхность металла (то есть через  $\sim 1,8$  мс после прекращения воздействия) пароплазменное образование не исчезает.



**Рисунок 2 – Теневые картины парогазового образования, зарегистрированные через 10 (а), 50 (б), 500 (в), 1200 (г), 2000 (д), 3000 (е) микросекунд после начала лазерного воздействия на свинцовый образец. Диаметр поля зрения 4 сантиметра**

#### Список литературы

1. Особенности формирования кратера на поверхности металла, облучаемого повторяющимися лазерными импульсами / Н. А. Босак [и др.] // Квантовая электроника. – 1999. – Т. 27, № 1. – С. 69–72.
2. Барихин, Б. А. Скоростная голографическая киносъемка лазерной плазмы / Б. А. Барихин, А. Ю. Иванов, В. И. Недолгов // Квантовая электроника. – 1990. – Т. 17, № 11. – С. 1477–1480.
3. Tarasenko, N. N. Laser treatment of nanoparticles in liquids / N. N. Tarasenko, A. V. Butsen, N. V. Tarasenko, V. V. Pankov // Plasma physics and plasma technology : VII international conference, Minsk, Belarus, September 17–21, 2012 : contributed papers : in 2 vol. / B. I. Stepanov ; Institut of Physics of the NAS of Belarus ; ed.: V. M. Astashynski [et al.]. – Minsk, 2012. – Vol. 2. – P. 479–482.

It is shown that the form of a crater formed by using GOR-100M operating in free running mode on being in water the irradiated target surface differs in essence from the topography of the crater developed on processing by laser pulse with the same parameters of the analogical target surrounded by air on normal pressure (105 Pa).

*Даукша Александр Юрьевич*, аспирант, физико-технический факультет, ГрГУ им. Я. Купалы, Беларусь, Гродно, dauksha\_aj@grsu.by.

*Зенкевич Алина Владимировна*, студентка 3 курса, физико-технический факультет, ГрГУ им. Я. Купалы, Беларусь, Гродно.

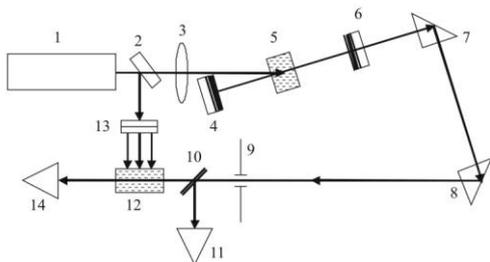
*Научный руководитель – Иванов Алексей Юрьевич*, доктор физико-математических наук, доцент, профессор кафедры теоретической физики и теплотехники ГрГУ им. Я. Купалы, Беларусь, Гродно, a.ivanov@grsu.by.

## НАВЕДЁННОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ В ЭТАНОЛЬНОМ РАСТВОРЕ РОДАМИНА 6Ж ПРИ МИКРОСЕКУНДНОЙ НАКАЧКЕ

Исследовано влияние наведенного поглощения в этанольном растворе родамина 6Ж на его генерационные характеристики в условиях когерентной микросекундной накачки.

Проведенные в последнее время исследования показывают, что для некоторых красителей при накачке импульсами наносекундной длительности наблюдается аномальная зависимость эффективности генерации от длины волны возбуждающего излучения [1]. Анализ литературных источников показывает, что подобные исследования проводились лишь при возбуждении импульсами наносекундной длительности [2,3]. Авторами [1] реализована возможность вести исследования при накачке раствора ПОПОП в пределах первой полосы поглощения, плавно изменяя длину волны. Позднее подобные исследования были проведены и для некоторых других органических красителей (кумарин 120, перилен, нафталимиды) [4]. В этих работах показано, что на длинноволновом крыле спектра поглощения эффективность генерации возрастает по мере увеличения коэффициента поглощения, достигает максимума и затем медленно спадает. Выяснено, что указанная закономерность имеет место при больших интенсивностях накачки, больших концентрациях растворов и в высокооборотных резонаторах. Одни авторы отмечают, что значительное влияние на наблюдаемые в экспериментах эффекты оказывают наведенные потери в канале возбужденных триплетных и синглетных уровней. Другие, наоборот, показывают, что влияние поглощения накачки в системе возбужденных S-S и T-T состояний на характер зависимости эффективности генерации от длины волны накачки невелико. В работах [5, 6] показано, что при изменении длины волны накачки в пределах основной полосы поглощения для этанольного раствора родамина 6Ж и других красителей различных классов обнаружена аномальная зависимость эффективности генерации, а также спектральных характеристик от длины волны накачки, которая выражается в том, что КПД генерации по мере изменения длины волны возбуждающего излучения вначале возрастает, затем вблизи максимума полосы поглощения падает, с последующим ростом на длинноволновом склоне. Спектры генерации при этом обнаруживают соответствующее смещение, причем, длинноволновая граница их меняется несущественно. При увеличении длины волны накачки происходит расширение генерируемой полосы в область коротких длин волн на 10–12 нм, а в области «провала» наблюдается двухполосная генерация.

В представленной работе приведены результаты исследований по влиянию наведенного поглощения в канале синглетных уровней на эффективность генерации этанольного раствора родамина 6Ж при возбуждении излучением лазера на красителях с ламповой накачкой микросекундной длительности [5, 6]. Использовалась оптическая схема лазера на красителях с двухступенчатым возбуждением и система измерения энергетических и спектральных характеристик генерируемого излучения, которая показана на рисунке 1.

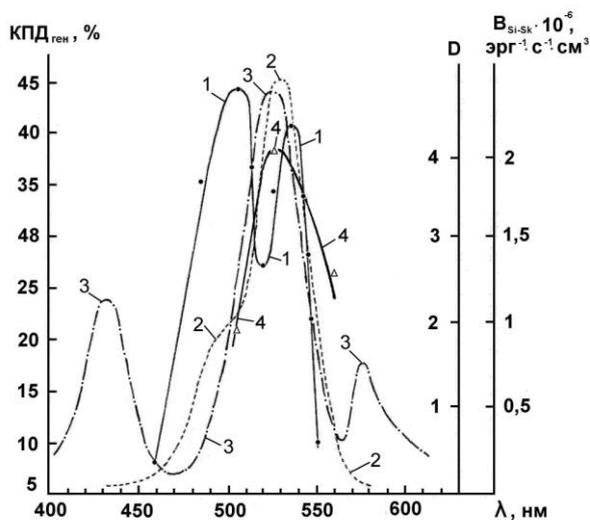


**Рисунок 1** – Схема экспериментальной установки: 1 – на красителях с ламповой накачкой 1-й ступени; 2 – поворотное зеркало; 3 – фокусирующая линза; 4 – глухое зеркало, 5 – активная среда, 6 – выходное зеркало резонатора лазера на красителях 2-й ступени; 7, 8 – призмы полного внутреннего отражения; 9 – диафрагма; 10 – поворотная пластинка; 11, 14 – измеритель ИМО-2Н; 12 – кювета с исследуемым этанольным раствором родамином 6Ж; 13 – цилиндрическая линза

Источником накачки в лазере 1 служил модернизированный вариант коаксиальной лампы конструкции Дзюбенко [7, 8]. В качестве активных сред в нем использовались этанольные растворы красителей кумарина 30, кумарина 7 и незамещенного родамина. Излучение с указанными длинами волн использовалось, во-первых, для накачки лазера на родамине 6Ж 2-й ступени и, во-вторых, служило для возбуждения раствора родамина 6Ж в кювете 12 (рисунок 1) как в области минимального КПД преобразования («провал»), так и в области максимального КПД преобразования указанной активной среды. Излучение лазера на красителях 2-й ступени использовалось для зондирования этанольного раствора родамина 6Ж в кювете 12 в области усиления. Это связано с тем, что, как предполагается в работах [5, 6], именно в области усиления родамина 6Ж в результате поглощения излучения накачки в системе возбужденных синглетных уровней могут образовываться обратимые фотопродукты, которые снижают эффективность генерации.

Зондирование этанольного раствора родамина 6Ж проводилось в спектральных областях: 505 нм (1-й максимум КПД генерации), 530 нм (минимальный КПД генерации) и 540 нм (2-й максимум КПД генерации). Измерялась оптическая плотность исследуемого раствора. Результаты эксперимента представлены на рисунке 2. Здесь кроме измеренной в эксперименте зависимости оптической плотности от длины волны зондирующего излучения (кривая 4), представлены: зависимость эффективности генерации этанольного раствора родамина 6Ж

от длины волны возбуждения (кривая 1), контур основной полосы поглощения родамина 6Ж (кривая 2), спектр коэффициента Эйнштейна для поглощения в канале возбужденных синглетных уровней  $V_{S1 \rightarrow S_n}(V)$  для раствора родамина 6Ж, полученный из экспериментальных данных в работе [9].



**Рисунок 2 – Зависимость эффективности генерации этанольного раствора родамина 6Ж от длины волны возбуждения (1); (2 – контур основной полосы поглощения родамина 6Ж; 3 – спектр коэффициента Эйнштейна для поглощения в канале возбужденных синглетных уровней**

**$V_{S1 \rightarrow S_n}(V)$  для раствора родамина 6Ж); 4 – спектр оптической плотности этанольного раствора родамина 6Ж, измеренного в области усиления при воздействии мощного излучения накачки**

Полученные экспериментальные данные подтверждают ранее полученные данные работ [5,6], что при микросекундной когерентной накачке растворов красителей в результате поглощения излучения в канале возбужденных синглетных уровней образуются короткоживущие фотопродукты, которые имеют сильное поглощение в определенной спектральной области усиления [10]. Как показывает ход кривой 4 на рисунке 2 в области минимального КПД генерации наблюдается увеличение оптической плотности зондируемого раствора родамина 6Ж.

#### Список литературы

1. Грузинский, В. В. Изучение наведенного поглощения в растворах органических соединений при возбуждении плавно перестраиваемым по длинам волн излучением / В. В. Грузинский, А. В. Кухто, И. Хон Бен // Журнал прикладной спектроскопии. – 1993. – Т. 58, № 1–2. – С. 162–165.
2. Наведенное поглощение накачки, порог генерации и КПД лазеров на растворах органических соединений / Г. А. Абакумов [и др.] // Optica Acta. – 1977. – V. 23, N 1. – P. 71–76.
3. Тихонов, Е. А. Нелинейные оптические явления в органических соединениях / Е. А. Тихонов, М. Т. Шпак. – Киев : Наук. думка, 1979. – 383 с.
4. Kukhto, A. V. Lasing efficiency spectra in dye lasers / A. V. Kukhto, V. V. Galkin, G. H. Shakkah // Int. Conf. «Optika-98», Budapest, 14–17 September 1998 : Proc. SPIE. – 1998. – V. 3573. – P. 46–48.
5. 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.
6. 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.
7. 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.
8. Ануфрик, С. С. Многоцелевая универсальная лазерная система на основе растворов красителей / С. С. Ануфрик, В. В. Тарковский // Труды III-й конференции по лазерной физике и спектроскопии. Институт физики им. Степанова Академии наук Беларуси. – Минск, 1997. – С. 196–199.
9. Спектральные характеристики поглощения в канале возбужденных синглетных уровней для этанольных растворов кумариновых, родаминовых и оксазиновых красителей / С. А. Батище [и др.] // Лазеры на основе сложных органических соединений и их применение : тез. III всесоюзной конф. – Минск : Институт физики АН БССР, 1980. – С. 233–235.
10. 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.

The effect of induced absorption in ethanol solution of rhodamine 6G on its lasing characteristics under coherent microsecond pumping.

Дедюль Сергей Владимирович, студент 5 курса, физико-технический факультет, ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь, sergey571995@mail.ru.

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

## ЭЛЕКТРОННЫЕ И КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ ОКСИДА ЦИНКА ДО И ПОСЛЕ МОДИФИКАЦИИ В ПЛАЗМЕ

Проведено исследование взаимосвязи структуры и каталитической активности оксида цинка при его модификации в плазме высокочастотного разряда методом спектрофотометрии, КР и ГКР.

Очистка сточных вод от органических примесей остается важнейшей задачей восстановления водных ресурсов. К настоящему времени разработан ряд методов очистки воды, основанных на явлении обратного осмоса, фильтрации, абсорбции на активированном угле и т. д. Однако перечисленные методы или недостаточно эффективны, или имеют высокую эксплуатационную стоимость.

В связи с этим актуален поиск новых и совершенствование существующих методов удаления органических примесей из водных сред. Перспективным методом очистки воды от органических красителей является фотокатализ с использованием полупроводниковых материалов, одним из которых является оксид цинка (ZnO). Его преимущества заключаются в том, что методы его получения имеют низкую себестоимость, катализаторы на основе ZnO стабильны, нетоксичны и не требуют реактивации. Однако решение выше поставленной задачи требует значительного улучшения фотокаталитических свойств существующих катализаторов ZnO. Для повышения фотокаталитической активности доступного порошка ZnO используется метод модификации свойств катализатора путем его обработки плазмой высокочастотного разряда [1].

Оксид цинка (ZnO) – бесцветный кристаллический порошок, желтеющий при нагревании и сублимирующийся при 1800 °С. Также он известен как прямозонный полупроводник, запрещенная зона которого имеет ширину  $E_g = 3.37$  эВ (рис. 1, г) [2]. Известно, что после обработки в разряде высокочастотной плазмы каталитическая активность ZnO значительно увеличивается.

В работе измерены спектры флуоресценции и спектры КР, ГКР чистого оксида цинка и обработанного в плазме.

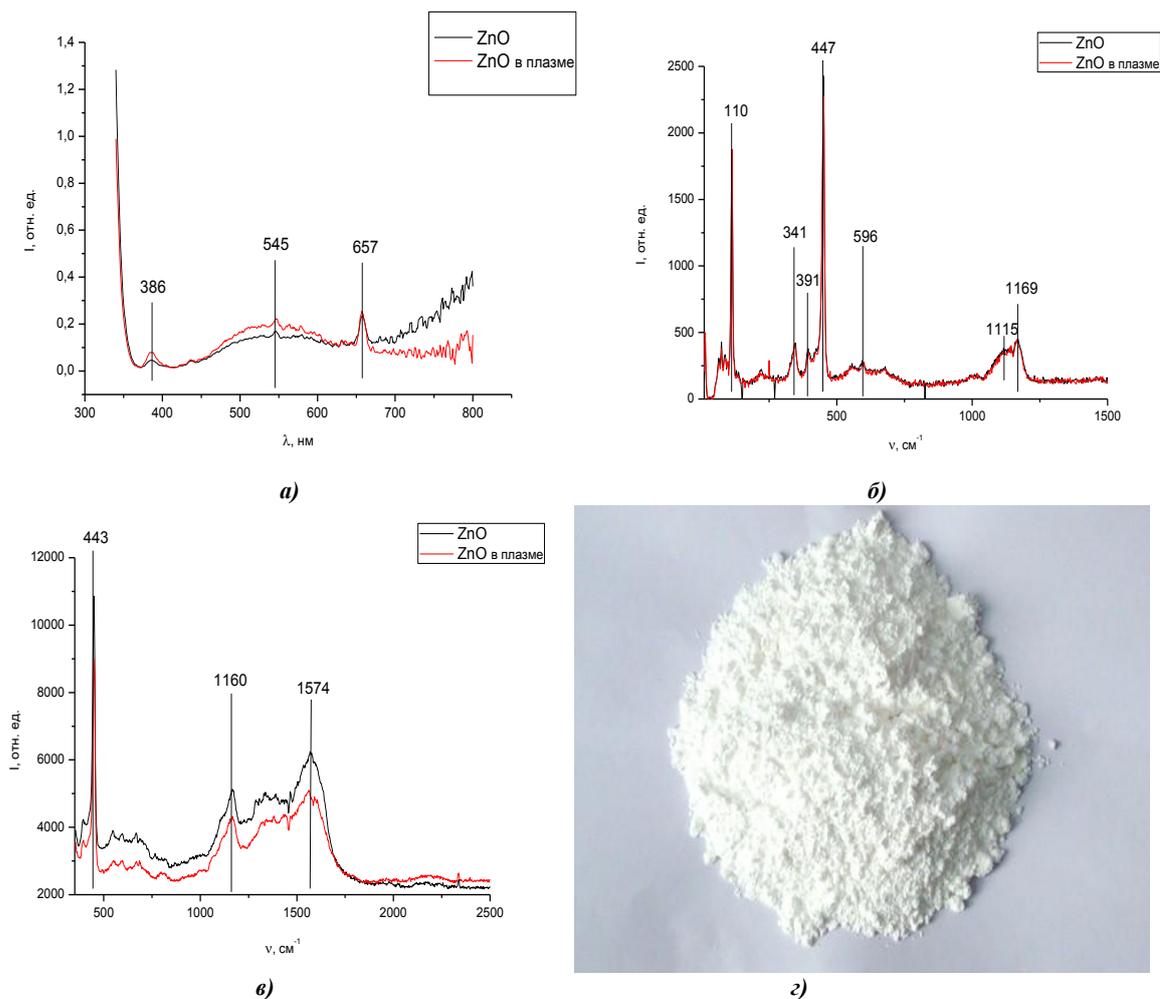
Спектры флуоресценции регистрировались на спектрофотометре SOLAR CM2203 (Минск, Беларусь). Спектры КР и ГКР регистрировались на 3D сканирующем конфокальном микроскопе со спектрометром «Nanofinder S» – это универсальный комплекс, позволяющий проводить многофункциональный анализ микроструктур в 3-х измерениях.

На рисунке 1 приведены спектры флуоресценции (рис. 1,а) и спектры КР (рис. 1,б) и ГКР (рис. 1,в) оксида цинка. Регистрация спектров флуоресценции как исходного, так и модифицированного образца выполнена при возбуждении на длине волны  $\lambda_{\text{возб}} = 330$  нм. Угол между плоскостью кюветы с образцом и осью регистрации 30°. Видно, что при длине волны 386 и 545 нм интенсивность флуоресценции образца, обработанного в плазме, становится больше, а при 657 нм этот параметр не изменяется.

В спектрах флуоресценции как обработанного в плазме, так и необработанного ZnO наблюдается максимум в желто-зеленой области вблизи 545. Он связан с дефектами, обусловленными наличием кислорода в междоузлиях. Максимум 386 нм (соответствует прямому межзонному переходу) связан с экситонной рекомбинацией, относится к ближнему краю излучению вблизи запрещенной зоны и свидетельствует о том, что исследуемый материал имеет структуру вюрцита. Флуоресценция в этом диапазоне вызвана рекомбинацией фотоиндуцированных электронов и дырок через уровни, лежащие в запрещенной зоне и определяемые дефектами [1].

Обработка порошка ZnO в плазме не приводит к смещению положения максимумов, однако соотношение интенсивностей изменяется. Можно предположить, что изменение соотношений интенсивностей в максимумах флуоресценции ZnO связано с двумя процессами: увеличением количества вакансий кислорода и уменьшением дефектов на поверхности микрочастиц ZnO в процессе плазменной обработки.

Спектры КР необработанного и модифицированного в плазме порошка ZnO идентичны. В спектрах обоих образцов присутствуют интенсивные фоновые моды  $E_2^{\text{low}}$  (110  $\text{см}^{-1}$ ) и  $E_2^{\text{high}}$  (447  $\text{см}^{-1}$ ), соответствующие колебаниям атомов цинка в катионной решетки и атомов кислорода в анионной решетке. Наблюдаемая полоса вблизи 596  $\text{см}^{-1}$ , соответствующая колебанию  $E_1^{\text{LO}}$ , может указывать на присутствие межрешеточных атомов Zn или вакансий кислорода. Широкая интенсивная полоса в диапазоне 1020–1223  $\text{см}^{-1}$  образована перекрывающимися полосами вблизи 1115 и 1169  $\text{см}^{-1}$  и может быть отнесена к спектрам рассеяния второго рода. Также на спектре видны полосы, соответствующие моде при частоте 391  $\text{см}^{-1}$ , которую можно связать с поперечной модой  $A_{1T}$  и мода второго порядка при частоте 341  $\text{см}^{-1}$ .



а) спектры флуоресценции оксида цинка, б) спектры КР оксида цинка, в) спектры ГКР оксида цинка, г) образец порошка оксида цинка

**Рисунок 1 – Спектры флуоресценции и спектры КР, ГКР оксида цинка**

Тот факт, что наблюдаемые частоты и соотношения интенсивностей в максимумах КР-полос одинаковы для исходного и модифицированного образца, свидетельствует, по-видимому, об отсутствии каких-либо структурных дефектов в образцах в результате обработки плазмой высокочастотного разряда. Таким образом, увеличение каталитической активности оксида цинка после обработки в плазме высокочастотного разряда коррелирует с изменениями в спектре флуоресценции и может быть связано с изменениями электронных состояний.

#### Список литературы

1. Повышение активности фотокатализаторов на основе ZnO, обработанного в плазме высокочастотного разряда / Н. А. Савастенко, И. И. Филатова, В. А. Люшкевич [и др.] // Журнал прикладной спектроскопии. – 2016. – Т. 83, № 5.
2. Перельман, В. И. Краткий справочник химика / В. И. Перельман. – М. – Л. : Химия, 1964. – 624 с.

The object of our research is a correlation between structure and catalytic activity of ZnO powder by means of fluorescence, Raman and surface-enhanced Raman scattering spectroscopy. It is revealed that the enhanced catalytic activity of ZnO powder after modification in plasma correlates with changing in fluorescence spectra.

Дуль Марина Викторовна, магистрант, физико-технический факультет, ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь, marino4ka.takay@mail.ru.

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

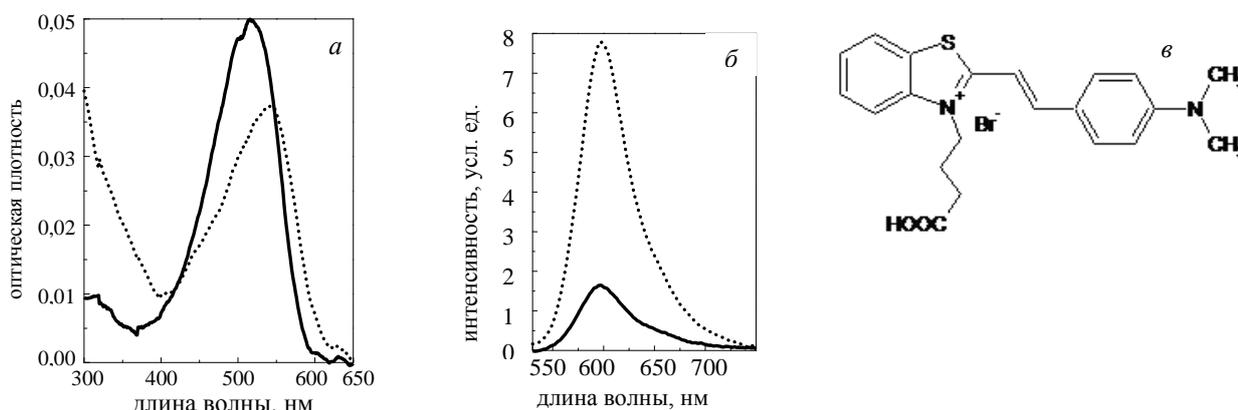
Е. А. КАСПЕРОВИЧ

## СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА НОВОГО ПРОИЗВОДНОГО ТИОФЛАВИНА Т

Работа посвящена изучению спектральных свойств нового производного тиофлавина Т Th-C7. Рассмотрено влияние полярности и вязкости растворителей на спектры поглощения и флуоресценции, а также квантовый выход флуоресценции красителя.

Флуоресцентные зонды широко используются для биофизических исследований и в медицинской диагностике. Особое значение имеют зонды, спектральные свойства которых чувствительны к полярности и вязкости микроокружения. Этим условиям удовлетворяют молекулярные ротаторы (МР), свойствами которых обладают производные тиофлавина Т. Молекулярные ротаторы (МР) – это группа флуоресцирующих химических соединений, которые при их поглощении света осуществляют поворот какой-либо части молекулы относительно всей остальной на определенный угол, становясь комплексами внутримолекулярного переноса заряда (ВМПЗ) [1]. В маловязких растворителях МР практически не флуоресцируют [1]. В вязких растворах, а также при встраивании в макромолекулы квантовый выход их флуоресценции увеличивается на два-три порядка. Имеющиеся в настоящее время абсолютное большинство МР обладает поглощением и флуоресценцией в сине-зеленой области спектра, что значительно затрудняет их применение для проведения исследований в биологических тканях. В связи с этим, представляется актуальным синтез и исследование молекулярных ротаторов, обладающих поглощением и флуоресценцией в длинноволновой (красной) области спектра [2]. Поэтому эти производные широко применяются как флуоресцентные маркеры микровязкости и полярности окружения, а также как детекторы различных белковых соединений.

В данной работе рассмотрены спектральные свойства нового производного тиофлавина Т монокарбостирил-бензтиазола (Th-C7), структурная формула которого представлена на рисунке 1, в, в растворителях различной полярности (рисунок 1, а и б) и вязкости (рисунок 2). Молекула Th-C7 имеет карбоксильную группу, которая позволяет красителю сорбироваться на твердой поверхности. В опытах использовались малополярный растворитель диоксан с  $\epsilon = 1,42$ , и полярный – вода с  $\epsilon = 81$ , а также вязкий растворитель глицерин с  $\eta = 1480,0$  мПа·с и с  $\epsilon = 42,5$ .



Концентрация Th-C7 в воде  $C = 3,20 \cdot 10^{-6}$  моль/л, в диоксане  $C = 4,27 \cdot 10^{-6}$  моль/л. Возбуждение на длине волны  $\lambda = 520$  нм

**Рисунок 1 – Спектры поглощения (а), флуоресценции (б) Th-C7 в воде (сплошная линия) и диоксане (штриховая); (в) – структурная формула красителя**

Производное тиофлавина Т Th-C7 заметно изменяет свои спектральные свойства при увеличении полярности или вязкости растворителя.

С увеличением полярности растворителя наблюдается гипсохромный сдвиг максимума спектра поглощения красителя в полярном соединении (вода) относительно неполярного (диоксан) на 27 нм. Такое влияние диэлектрических свойств растворителя на спектральные свойства характерно для многих производных тиофлавина Т [2]. Это следствие того, что при значительной величине  $\epsilon$  растворителя может происходить стабилизация основного и возбужденного состояний флуорофора с изменением величины энергии перехода. Данная энергия может скомпенсировать потерю энергии вследствие переориентации растворителя и даже оказаться больше, что приводит к смещению максимума спектра красителя в полярном растворителе относительно неполярного в левую сторону. Положение максимума спектра флуоресценции оказалось малочувствительным к полярности растворителя. Дело в том, что излучение будет происходить из частично-неравновесного возбужденного состояния в частично-неравновесное основное состояние. Этим можно объяснить отсутствие зависимости положения максимума спектра флуоресценции от полярности растворителя.

Рост температуры (от 6 °С до 58 °С) вязкого растворителя (глицерин) сопровождается уменьшением квантового выхода  $\phi$  спектров флуоресценции Th-C7 с 0,7 до 0,004. Это объясняется тем, что с ростом температуры молекулы красителя приобретают все больше свободы движения для поворота частей молекулы на различные углы. Также с уменьшением величины вязкости молекулы растворителя имеют больше возможности для переориентации своих молекул, что приносит вклад в уменьшение квантового выхода  $\phi$  флуоресценции красителя. В нашем случае основным безизлучательным процессом является торсионное вращение фрагментов молекулы, в результате которого молекула переходит в скрученное состояние, являющееся не флуоресцирующим. Зависимость величины  $(1/\phi - 1)$  от  $T/\eta$  для глицериновых растворов Th-C7, приведенная на рисунке 2 б), показывает, что при малых значениях  $T/\eta$  имеет место зависимость от  $(1/\phi - 1)$ , близкая к линейной. Однако при увеличении температуры раствора наблюдается существенное отклонение от линейной зависимости этих величин. Это зависимость близка к квадратичной, что означает, что имеются еще и другие процессы тушения флуоресценции, эффективность которых увеличивается с ростом температуры.

Имеется отличие спектральных свойств производного от собственно тиюфлавина Т: максимумы спектров поглощения и флуоресценции Th-C7 имеют батохромные сдвиги и приходятся на зелено-оранжевую область видимого спектра.

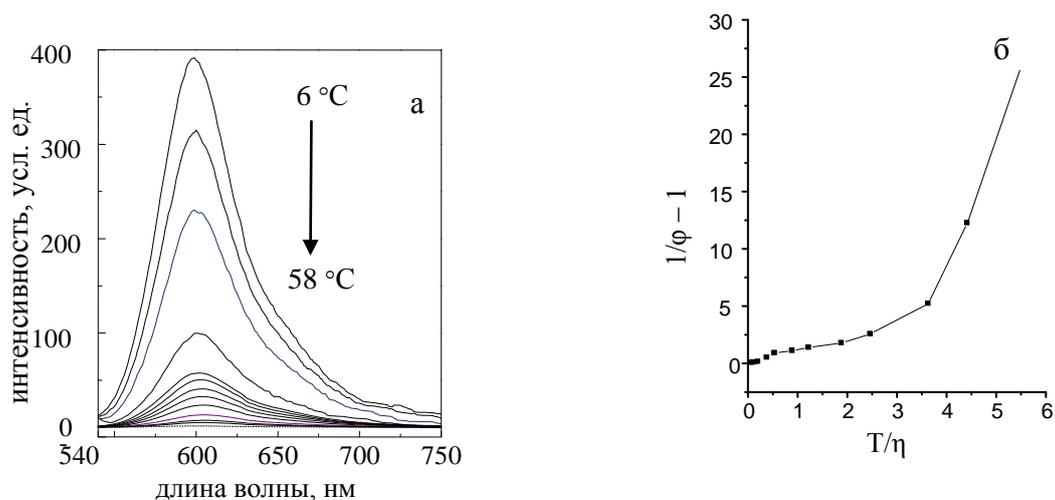


Рисунок 2 – Спектры флуоресценции Th-C7 в глицерине при различной температуре раствора (а) и зависимость величины  $1/\phi - 1$  от соотношения  $T/\eta$  (б)

Итак, производное тиюфлавина Т Th-C7 можно использовать в качестве детектора на полярность и вязкость его микроокружения. Также это производное дает возможность корректнее по сравнению с тиюфлавином Т исследовать свойства тех белковых структур, спектры поглощения и флуоресценции которых расположены в сине-зеленой области спектра.

#### Список литературы

1. Maskevich, A. A. Spectral properties of Thioflavin T in Solvents with Different Dielectric Properties and in a Fibril-Incorporated Form / A. A. Maskevich, V. I. Stsiapura, V. A. Kuzmitsky, I. M. Kuznetsova, O. I. Povarova, V. N. Uversky, K. K. Turoverov // Journal of Proteome Research. – 2007. – Vol. 6, № 4. – P. 1392–1401.
2. Лавыш, А. В. Фотофизические свойства *транс*-2-[4-(диметиламино)стирил]-3-этил-1,3-бензотиазолия перхлората – нового структурного аналога тиюфлавина Т / А. В. Лавыш, А. И. Сулацкая, А. А. Луговский, Е. С. Воропай, И. М. Кузнецова, К. К. Туроверов, А. А. Маскевич // Журнал прикладной спектроскопии. – 2014. – Т. 81, № 2. – С. 209–218.

The work is devoted to the study of the spectral properties of new derivative of thioflavin T Th-C7. The influence of solvents polarity and viscosity on the absorption and on the fluorescence spectra and fluorescence quantum yield of the dye is considered.

Касперович Елена Александровна, магистрант, кафедра теоретической физики и теплотехники, физико-технический факультет, ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь, alena.kaspiarovich@gmail.com.

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

## АНАЛИЗ ХИМИЧЕСКОГО ПОЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА НОЖЕЙ ДЛЯ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ РЕЗКИ ПОЛОТНА АВТОМОБИЛЬНЫХ ШИН

Одной из основных деталей режущего станка является нож, который считается самым нагруженным элементом установки. Химический состав ножей в большей степени определяет их надежность. Анализ химического состава ножей различных зарубежных производителей позволит определить последующие действия по выявлению оптимального состава ножей для их собственного производства, с целью уменьшения цены и улучшения качества.

Ультразвуковая резка является наиболее целесообразной операцией обработки полотна автомобильных шин. Особенностью работы ультразвукового режущего станка является то, что режущий наконечник совершает ультразвуковые вибрации, при которых очень малы силы трения, а разрезаемый материал не прилипает, что является особенно важным фактором при резке вязких и эластичных материалов. Ультразвуковой режущий нож вибрирует с амплитудой 10–70 мкм в продольном направлении. Вибрация является микроскопической с частотой колебаний 20–40 кГц. При ультразвуковой резке, в отличие от механической, нет шума, стружки и термического воздействия на края материала. Ножи установок ультразвуковой резки изготавливаются из металлических сплавов, поэтому имеют высокие технологические и физико-механические характеристики, одной из которых является твердость поверхности, поэтому ножи из металлических сплавов являются абразивным материалом для резинового полотна автомобильных шин, что улучшает качество технологического процесса резки [1].

Ножи для установок ультразвуковой резки полотна автомобильных шин подвергаются вибрационному воздействию преобразователя, а со стороны реза контактируют с разрезаемым материалом, вследствие чего являются самыми нагруженными элементами установки. Помимо механических и термических воздействий ножи установки ультразвуковой резки автомобильных шин должны быть устойчивыми к воздействию усталостных напряжений. Вибрационное воздействие с большой частотой способствует развитию трещин, что в большинстве случаев является самым влияющим фактором разрушения материала ножей. Поэтому трещиностойкость является приоритетным параметром выбора материала ножей ультразвуковой резки.

Трещиностойкость – способность материала сопротивляться развитию трещин при однократном, циклическом и замедленном разрушении; способность конструкции сопротивляться образованию или развитию до заданных пределов трещин под воздействием технологических и термических нагрузок. Рост трещины состоит из трех стадий: нарастающей скорости роста, ускоренного ее распространения и развития, заканчивающегося разрушением. Способы повышения трещиностойкости: рациональное микролегирование (выбор сплава); формирование оптимальных микроструктур; уменьшение содержания нежелательных примесей, особенно легкоплавких и сегрегированных на границах зерен [2].

Для оптимального и рационального повышения трещиностойкости и других технологических характеристик при изготовлении ножей, были проведены исследования элементного состава ножей зарубежного производства. Результаты исследования выявили наличие основных элементов, а именно: титан (Ti); железо (Fe); молибден (Mo); ванадий (V). Исследование выполнено на спектрометре Elvax компании «Элватех». Результаты протоколов представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Результаты протоколов исследования элементного состава ножей

Страна изготовитель ножа/модель	Сплав ножа	Концентрация элемента, %					
		Ti	Fe	Mo	Cu	Pb	Sn
Китай 020215D	ТГ-Тв	99.330	0.638	–	0.016	–	0.016
США 014-СХХ-808	ВТ8	93.995	0.612	5.374	–	0.019	
Россия 0414001	ТГ-Тв	99.281	0.719	–	–	–	–
США 109-122-689SK	ВТ8	94.334	0.594	5.072	–	–	–

Согласно результатам исследования элементного состава различных ножей импортного производства, основным элементом ножа является титан, который микролегирован железом, молибденом, медью, свинцом, оловом. Достоинства применения титана: малая плотность (4500 кг/м<sup>3</sup>) способствует уменьшению массы выпускаемых изделий; высокая механическая прочность, при повышенных температурах (250–500 °С) титановые сплавы по прочности превосходят высокопрочные сплавы алюминия и магния; высокая коррозионная стойкость, обусловленная способностью титана образовывать на поверхности тонкие (5–15 мкм) сплошные пленки оксида TiO<sub>2</sub>, прочно связанные с массой металла; удельная прочность (отношение прочности и плотности) лучших титановых сплавов достигает 30–35 и более, что превышает удельную прочность легированных сталей [3].

Примеси остаются в титане вследствие неполноты восстановления или поглощаются им в процессе плавки. Небольшие примеси железа рассматриваются как вредная примесь, но при более высоких концентрациях этот элемент ухудшает пластичность не более чем другие легирующие элементы. Легирование молибденом улучшает механические свойства титана, также легирование титана молибденом резко повышает

коррозионную стойкость сплавов. [4]. Примеси титана медью, оловом и свинцом незначительно влияют на характеристики.

Свойства ножей из титановых сплавов являются наиболее оптимальными для их использования при ультразвуковой резке полотна автомобильных шин, однако, импортные ножи являются дорогостоящими, что является определяющим фактором необходимости создания собственных аналогов.

#### Список литературы

1. Ультразвуковая резка материалов [Электронный ресурс] // Школа для электрика. – Режим доступа: <http://electricalschool.info/main/electrotehnolog/1425-ultrazvukovaja-rezka-materialov.html>. – Дата доступа: 20.02.2017.
2. Тарасов, В. В. Материаловедение. Технология конструкционных материалов : учеб. пособие / В. В. Тарасов, В. А. Килин. – Владивосток : Мор. гос. ун-т, 2009. – 140 с.
3. Машиностроение / Б. Б. Чечулин [и др.]. – Л., 1977. – 248 с.
4. Большая энциклопедия нефти и газа [Электронный ресурс] // Легирование – Титан : Большая энциклопедия нефти и газа. – Режим доступа: <http://www.ngpedia.ru/id125481p1.html>. – Дата доступа: 20.02.2017.

One of the main components of the cutter is blade, which is the most loaded element of the installation. The chemical composition of the blades largely determines their reliability. Analysis of the chemical composition of the blades of various foreign manufacturers will determine the next steps to identify the optimal composition of the blades for their own production, in order to reduce price at improving the quality.

*Казьмин Александр Алексеевич*, магистр технических наук ГрГУ им. Я. Купалы, старший преподаватель кафедры машиноведения и технической эксплуатации автомобилей факультета инновационных технологий машиностроения, аспирант заочной формы обучения, Гродно, Беларусь, [kisscold@list.ru](mailto:kisscold@list.ru).

*Исаков Сергей Александрович*, аспирант, факультет инновационных технологий машиноведения, ГрГУ им. Я. Купалы, Беларусь, [isakov\\_s\\_a@mail.ru](mailto:isakov_s_a@mail.ru).

Научный руководитель – *Рубаник Василий Васильевич*, директор Государственного научного учреждения «Институт технической акустики Национальной академии наук Беларуси», член-корреспондент НАН Беларуси, доктор технических наук, [ita@vitebsk.by](mailto:ita@vitebsk.by).

УДК 548.73

Т. М. КАХНО

### ПРИМЕНЕНИЕ ПОРОШКОВОЙ РЕНТГЕНОГРАФИИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛОЖЕНИЯ ПРИМЕСНОГО АТОМА (НА ПРИМЕРЕ КРИСТАЛЛА ПЕРОВСКИТОВОГО ТИПА)

Структура кристалла  $KZnF_3$  исследовалась методом порошковой рентгенографии. Установлено, что примесный хром может создавать дефекты двух типов. Во-первых, замещение цинка хромом. Во-вторых, внедрение хрома в междуузельное пространство.

Для исследования структуры вещества кристаллических объектов используются две основные формулы структурного анализа:

1. Уравнение Вульфа-Брэггов:

$$2d(hkl)\sin\theta = n\lambda, \quad (1)$$

где  $\theta$  – брэгговский угол,  $\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения,  $d(hkl)$  – межплоскостное расстояние,  $n$  – целое положительное число,  $(hkl)$  – кристаллографические индексы плоскости.

2. Формула структурной амплитуды и ее трансформанта:

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^N f_j(xyz)_j \exp 2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j), \quad (2)$$

$$\rho(xyz) = \sum_{hkl} F(hkl) \exp 2\pi i(hx + ky + lz). \quad (3)$$

где  $F(hkl)$  – структурная амплитуда,  $\rho(xyz)$  – электронная плотность,  $N$  – число атомов в ячейке кристалла

Для структурных исследований необходима картина рентгеновской дифракции на монокристалле. Обратное пространство монокристалла представляет собой решетку, называемую обратной по отношению к решетке кристалла. Каждый узел обратной решетки имеет координаты в виде трех целых чисел, заданных в репере Браве обратной решетки. Узел соответствует строго определенной кристаллографической плоскости, а

его координаты – индексы этой плоскости. Для порошка обратное пространство – это совокупность концентрических сфер, радиус-векторы которых равны:

$$\vec{r}^*(hkl) = 1/\bar{d}(hkl). \quad (4)$$

По порошковым рентгенограммам можно определить функции радиального распределения атомной плотности (ФРАП)<sup>1</sup>, то есть можно найти модули радиус-векторов обратной решетки, что недостаточно для определения структуры кристалла. В общем случае структурная амплитуда (2),(3) описывается комплексным числом. В то же время ряд структурных задач можно решить и на основе анализа дифракционных картин поликристаллов. В качестве примера рассмотрим кристалл  $KZnF_3$  со структурой перовскитового типа (рисунок 1).

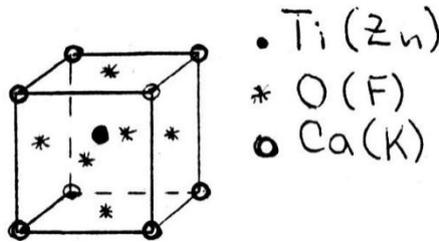


Рисунок 1 – Ячейка кристалла  $KZnF_3$

Такие кристаллы включают большое число разновидностей с общей химической формулой:  $ABX_3$ , где  $A, B$  – катионы,  $X$  – анион.

Перовскиты используются в качестве активной лазерной среды. Кристаллы  $KZnF_3$  активируют допинговыми примесями атомов хрома. Эти атомы в кристалле  $KZnF_3$  могут размещаться тремя способами:

- 1) вместо атома  $Zn$ ,
- 2) вместо атома  $K$ ,
- 3) в междуузлиях.

Анионные координационные числа для  $Zn, K$  неодинаковые. Для катиона  $Zn^{+2}$  – 12, для  $K^{+1}$  – 8. Можно предположить, что три указанных способа по-разному повлияют на обратную решетку кристалла и, следовательно, на рентгенограмму вещества.

Для беспримесного кристалла  $KZnF_3$  структурная амплитуда рассчитывается по формуле 2. По этой же формуле можно рассчитать структурные амплитуды и, следовательно, интенсивности рентгеновских рефлексов для случаев замещения хромом ионов  $K^{+1}$  или  $Zn^{+2}$  в основной структуре. Расчет показал, что для этих двух моделей интенсивности рефлексов в зависимости от индексов  $(hkl)$  изменяются неодинаково в зависимости от значений индексов. Был выполнен анализ рентгенограмм  $KZnF_3:Cr$  при изменении концентрации легирующего атома. Было установлено, что хром в этом кристалле может входить вместо  $Zn^{+2}$ , но была исследована и третья модель вхождения атомов хрома.

При вхождении атома хрома в междуузлие изменяется расстояние между атомами в основной структуре и в зависимости от расположения атома примесей межплоскостные расстояния  $d(hkl)$ , будут изменяться непропорционально. И если для идеального кристалла для всех  $d/n$ :

$$A = d/n \sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)} = const, \quad (5)$$

то для указанного случая периоды  $A$ , определенные по разным рефлексам, отличаются друг от друга на величину, превышающую ошибку эксперимента, что и было установлено экспериментально.

Таким образом, примесные атомы хрома в структуре  $KZnF_3$  могут создавать и дефекты замещения (хрома вместо  $Zn$ ) и дефекты внедрения.

Следовательно, рентгенограмма поликристалла может быть использована для изучения структуры реальных кристаллов, например, для определения расположения примесных атомов. Для этого нужно

проанализировать обратную решетку кристалла с целью выделения наиболее информативных параметров, соответствующих определенной структурной модели.

*Список литературы*

1. Вайнштейн, Б. К. Современная кристаллография / Б. К. Вайнштейн. – М. : Наука, 1979. – Т. 1. – 384 с.
2. Лиопо, В. А. Рентгеновская дифрактометрия : учеб. пособие / В. А. Лиопо, В. В. Война. – Гродно : ГрГУ, 2003. – 171 с.
3. Брэгг, У. Л. Кристаллическая структура минералов / У. Л. Брэгг, Г. Ф. Кларингбулл. – М.: Изд-во «Мир», 1967. – 391 с.
4. Гаранин, С. Г. Лазерная керамика. Методы получения / С. Г. Гаранин, А. А. Жилин, А. В. Дмитрюк, М. Д. Михайлов // Оптический журнал. – 2010. – Т. 77, № 9. – С. 52–68.

The crystal structure  $KZnF_3$  was investigated by powder X-ray diffraction. It found that the impurity chromium can create two types of defects. First, substitution of chromium zink. Secondly, the introduction of chromium in the interstitial space.

*Кахно Татьяна Михайловна*, студентка 5 курса, физико-технический факультет, ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь, tatyana.kahno@mail.ru.

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

УДК535.338.3:691.542

А. С. КИСЕЛЬ, Н. Н. КУРЬЯН

### **ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА БЕТОНА ЛАЗЕРНОЭМИССИОННЫМ И РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫМ МЕТОДАМИ**

Приведены результаты качественного и количественного исследования микро- и макроэлементного химического состава бетона методами лазерноэмиссионного (LIBS) и рентгенофлуоресцентного (РФА) спектральных анализов. Проведён мониторинг бетонных конструкций, жилых домов города Гродно.

Методы спектрального анализа применяются для определения элементного химического состава твердых монолитов (стёкол, керамик, металлов, сплавов и т. п.), различных пресованных порошков (почвы, породы) непосредственно на местах.

Наиболее распространённые направления исследования бетонных конструкций представлены в статьях [1–5]. На основе анализа литературных источников показано, что для определения химического состава бетонных конструкций использовались 3 метода: ИК-спектроскопии (ФС–1201), комбинационного рассеяния (КР Senterra) и рентгенофазовый анализ. По нашему мнению, среди вышеизложенных методов наиболее перспективным и точным является метод лазерноэмиссионного спектрального анализа (LIBS).

Метод LIBS является одним из наиболее динамично развивающихся методов прямого спектрального анализа и основан на использовании эмиссионного спектра излучающей плазмы. Анализ эмиссионных спектров позволяет быстро получать качественную и количественную информацию об элементном составе исследуемого образца. Достоинством метода является то, что лазерная плазма может быть создана в любом веществе (твёрдом, жидком и газообразном). В данном методе используется маломощный импульсный лазер ( $Nd^{3+}$  лазера с модуляцией материала) и фокусирующая линза для того, чтобы испарить очень малое количество пробы и получить плазму. Часть излучения плазмы собирается и направляется в спектрометр, который разлагает свет, испускаемый возбужденными атомами и ионами в плазме, регистрирует эмиссионный сигнал, а компьютер оцифровывает и выводит результаты [6].

Рентгено-флуоресцентный спектральный анализ (РФА) основан на измерении интенсивности характеристического рентгеновского излучения атомов химических элементов при возбуждении их рентгеновским излучением с помощью рентгеновской трубки. Получаемый спектр состоит из набора аналитических линий в диапазоне от 1,0 до 34,5 кэВ. Исследования проводилось с помощью анализатора Elva X. Данный прибор позволяет определить химические элементы от серы до урана в твёрдом, жидком и порошкообразном состоянии.

В качестве объектов исследования использовались контрольный образец (К.) и 8 образцов бетона, отобранных с основания домов различных районов г. Гродно: Советских пограничников 118 (№ 1), Соломовой 136 (№ 2), Славинского 15 (№ 3), Кабяка 31 (№ 4), Космонавтов 38А (№ 5), Тавлая 42 (№ 6), Горького 95 (№ 7), Врублевского 56 (№ 8). Был проведен эмиссионный анализ бетона. На рисунке 1 представлены спектры лазерно-искровой плазмы бетона.

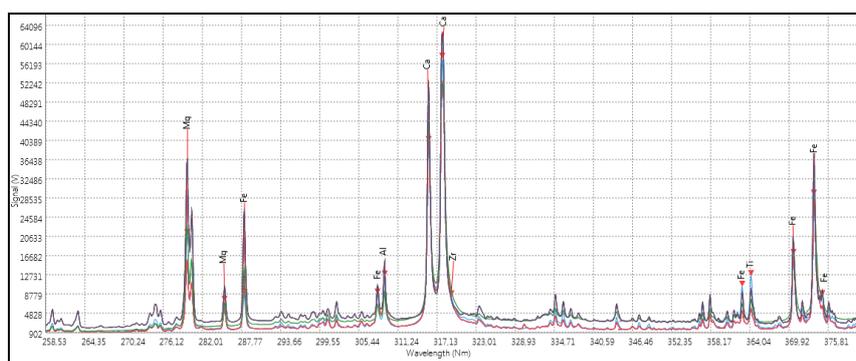


Рисунок 1 – Спектры лазерно-искровой плазмы исследуемых образцов бетонов, взятых из разных частей г. Гродно

Анализ спектра позволяет установить наличие следующих неорганических химических элементов: кальций (Ca), алюминий (Al), магний (Mg), титан (Ti), железо (Fe). Наиболее интенсивные линии: кальция (Ca) –  $\lambda_1=315,67$  нм,  $I_{Ca1}=53170,2$  отн. ед.,  $\lambda_2=317,94$  нм,  $I_{Ca2}=63250,2$  отн. ед., железа (Fe) –  $\lambda_1=288,3$  нм,  $I_{Fe1}=25773,6$  отн. ед.,  $\lambda_2=370,68$  нм,  $I_{Fe2}=20495,6$  отн. ед.,  $\lambda_3=373,33$  нм,  $I_{Fe3}=22814,2$  отн. ед., магния (Mg) –  $\lambda_1=280,27$  нм,  $I_{Mg1}=29815$  отн. ед.,  $\lambda_2=285,13$  нм,  $I_{Mg2}=10596,8$  отн. ед., алюминия (Al) –  $\lambda=309,27$  нм,  $I_{Al}=33409,4$  отн. ед., титана (Ti) –  $\lambda=364,27$  нм,  $I_{Ti}=11007,6$  отн. ед. Исходя из спектра, изображённого на рисунке 1, сложно оценить концентрации химических элементов. Поскольку концентрации химических элементов зависят от интенсивности их спектральных линий, то был проведён анализ значений интенсивности спектральных линий путём построения гистограммы. На рисунке 2 представлена гистограмма изменения интенсивности аналитических спектральных линий образцов бетона.

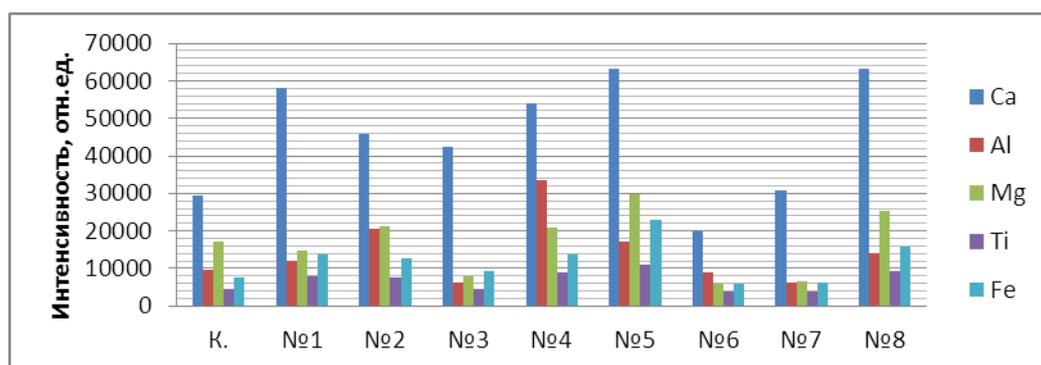


Рисунок 2 – Изменение интенсивности Ca, Al, Mg, Ti, Fe контрольного образца и 8 образцов бетона, взятых в разных частях г. Гродно

Исследование количественного состава бетона проводилось с помощью метода рентгенофлуоресцентного анализа (РФА). В ходе выполнения исследований было идентифицировано 30 элементов, 22 из которых есть в каждом образце бетона. В образце № 1 – отсутствует кобальт (Co), ртуть (Hg), церий (Ce); в образце № 2 – кобальт (Co), церий (Ce); в образце № 3 – хром (Cr), никель (Ni), кобальт (Co), церий (Ce); в образце № 4 – кобальт (Co), германий (Ge), церий (Ce); в образце № 5 – молибден (Mo), церий (Ce); в образце № 6 – присутствовали все идентифицированные химические элементы; в образце № 7 – кобальт (Co), молибден (Mo), церий (Ce); в образце № 8 – кобальт (Co), вольфрам (W), церий (Ce).

Проведено сравнение химического элементного состава исследуемых образцов бетона с контрольным образцом бетона. Концентрация химических элементов (Hg, Pb, S, Cl, Cr, Zn, Sr) в исследуемых образцах бетона по сравнению с контрольным образцом. Содержание ртути (Hg) только в образце № 4 превышает в 2, 3 раза. Концентрация свинца (Pb) в исследуемых образцах бетона в несколько раз больше, чем в контрольном образце: в № 1 – в 3 раза, в № 2 – в 6 раз, № 3 – в 2 раза, № 4 – в 6,5 раз, № 5 – в 11 раз, № 6 – в 2,5 раза, № 7 – в 5 раз, № 8 – в 9 раз. Содержание серы (S) больше в исследуемых образцах: № 2 – в 1,3 раза, № 4 – в 1,2 раза, № 5 – в 1,3 раза, № 8 – в 1,4 раза. Концентрация хлора (Cl) больше в исследуемых образцах: № 2 – в 1,4 раза, № 3 – в 1,1 раза, № 4 – в 1,2 раза, № 5 – в 1,4 раза, № 7 – в 1,2 раза, № 8 – в 1,6 раза. Концентрация хрома (Cr) больше в образцах: № 2 – в 1,9 раза, № 4 – в 1,9 раза, № 5 – в 3,1 раза, № 6 – в 1,5 раза, № 7 – в 1,1 раза, № 8 – в 3,9 раза. Во всех образцах бетона концентрация цинка (Zn) больше: № 1 – в 19,2 раза, № 2 – в 30,8 раз, № 3 – в 2,7 раза, № 4 – в 10 раз, № 5 – в 11,2 раза, № 6 – в 35 раз, № 7 – в 12 раз, № 8 – в 7,5 раз. В процессе эксплуатации

бетонные конструкции накапливают компоненты работающих на территории города предприятий, а также выхлопные газы автомобильного транспорта, которые в избыточном состоянии наносят вред экологии города и здоровью человека.

Был изучен элементный химический состав 8 образцов бетона, взятых в разных частях г. Гродно, и контрольного образца. С помощью метода (LIBS) была установлена наличие следующих неорганических химических элементов: кальций (Ca), алюминий (Al), магний (Mg), титан (Ti), железо (Fe). Наибольшая концентрация кальция (Ca) – 367674 мкг/г содержится в образце № 8, серы (S) – 94314,4 мкг/г в образце № 8, железа (Fe) – 22208,8 мкг/г в образце № 6, хлора (Cl) – 52125,2 мкг/г в образце № 8, калия (K) – 26302,6 мкг/г в образце № 6. Методом РФА было обнаружено 30 химических элементов с концентрацией от 0.1 до 346622 мкг/г. Выполнено сравнение с контрольным образцом. Сравнительный анализ результатов даёт возможность утверждать, что во время эксплуатации бетонные конструкции жилых домов г. Гродно накапливают в себе такие вещества как Hg, Pb, S, Cl, Cr, Zn. Чрезмерное содержание данных химических элементов негативно сказывается на экологии города и здоровье человека.

#### Список литературы

1. Зырянов, В. С. Определение степени термического поражения бетонов на основе цемента ОАО «Ангарсцемент» методом ИК-спектроскопии / В. С. Зырянов, К. Л. Кузнецов, А. А. Шеков // Журнал «Вестник Восточно-Сибирского МВД России». – 2015. – № 3 (74).
2. Изотов, В. С. Особенности процесса гидратации цемента с комплексной добавкой / В. С. Изотов, Р. А. Ибрагимов // Известия КазГАСУ. – 2010. – № 2 (14). – С. 229–233.
3. Исследование свойств цементных композитов на активированной воде затвердения / В. Т. Ерофеев, В. Т. Фомичев [и др.] // Журнал «Фундаментальные исследования». – 2015. – № 2(6). – С. 1175–1181.
4. Королев, Е. В. Идентификация новообразований, обусловленных щелочесиликатной реакцией / Е. В. Королев, В. А. Смирнов, А. Н. Земляков // Журнал «Вестник МГСУ». – 2013. – № 6. – С. 109–116.
5. Строганов, В. Ф. Комплексное исследование взаимодействия карбоновых кислот с цементным камнем / В. Ф. Строганов, Е. В. Сагадеев, Л. И. Потапова, Д. А. Куколева // Журнал «Вестник Казанского технологического университета». – 2011. – № 22. – С. 20–27.
6. Ануфрик, С. С. Спектральный анализ элементного состава древесноволокнистой плиты / С. С. Ануфрик, К. Ф. Зноско, Н. Н. Курьян // Веснік Гродзенскага дзяржаўнага ўніверсітэта імя Янкі Купалы. Серыя 2, Матэматыка. Фізіка. Інфарматыка, вылічальная тэхніка і кіраванне. – 2015. – № 3 (199).

The results of the qualitative and quantitative study of micro- macroelemental chemical composition of the concrete methods of laser emission (the LIBS) and X-ray fluorescence (XRF) spectral analyzes. Conducted monitoring of concrete structures, residential houses of the city of Grodno.

*Кисель Александр Сергеевич*, студент 4 курса, физико-технический факультет, ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь, kisel95.95@mail.ru.

*Курьян Николай Николаевич*, аспирант, физико-технический факультет, 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 53.097

Е. А. КОВАЛЕНКО, Ю. Н. КУНИЦКАЯ, Т. А. КОЧЕТКОВА

### СПЕЦИФИЧНОСТЬ ВЛИЯНИЯ ИМПУЛЬСНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА ПРОЛИФЕРАТИВНУЮ АКТИВНОСТЬ ОПУХОЛЕВЫХ КЛЕТОК РАЗЛИЧНОГО ТИПА

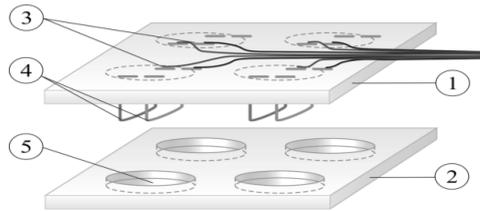
Изучено влияние импульсного переменного электрического поля низкой интенсивности (6,6 и 20 В/м) на пролиферативную активность опухолевых клеток *in vitro* при длительном воздействии. Выявлено, что воздействие на клетки HeLa и С6 специфично определяется амплитудой, численностью импульсов и временем периода стимуляции.

В области клеточных технологий ведется поиск способов управления поведением живых клеток с использованием постоянных и переменных электрических полей с различными частотами, амплитудами, формами сигналов, сериями импульсов. Амплитуды, как правило, выбираются порядка 1–1000 мВ, длительность импульсов от 1–2 мс и выше, что соответствует различным физиологическим процессам в клетках. Показано, что при создании постоянного электрического поля с потенциалом выше +400 мВ наблюдается усиление адгезии клеток на субстрат, снижение текучести клеточных мембран, изменение состояния цитоскелета и снижение скорости деления клеток (пролиферации), а при потенциале свыше +700 мВ – перфорация мембран и разрушение клеток [1–3]. Длительная стимуляция в течение минут, часов при значениях потенциала от +200 мВ до +600 мВ для ряда типов клеток не приводит к снижению их жизнеспособности и сопровождается усилением синтеза различных белков [1]. При действии постоянного поля с потенциалом –300

мВ или переменного с амплитудой  $\pm 10$  мВ и частотой 9 МГц адгезия клеток на субстрат полностью блокируется [2]. При кратковременном воздействии переменного поля с высокой интенсивностью 0,2–1 МВ/м и частотой (в течение  $\sim 1$  мс) в мембранах клеток возникают поры и перестраивается цитоскелет без значительных изменений адгезивности и жизнеспособности клеток [4].

Цель данной работы: изучить влияние импульсного переменного электрического поля низкой интенсивности (напряженностью 6,6 и 20 В/м) при длительном воздействии в течение 12 ч на пролиферативную активность опухолевых клеток в условиях *in vitro*.

В работе использованы культуры клеток глиомы крысы С6 и эпителиоидной карциномы человека HeLa. Электрическую стимуляцию проводили с помощью программируемого комплекса ЭБС-1 (блок электродов ЭБС-1 представлен на рис. 1), периодическими сериями биполярных импульсов длительностью 2 мс, следующими с частотой 10 Гц в течение 12 ч. Режимы стимуляции различались числом импульсов в сериях и их амплитудой (20 или 6,6 В/м). Электрическую стимуляцию осуществляли спустя 8 ч либо 24 ч после посева клеточной культуры в экспоненциальной фазе роста.

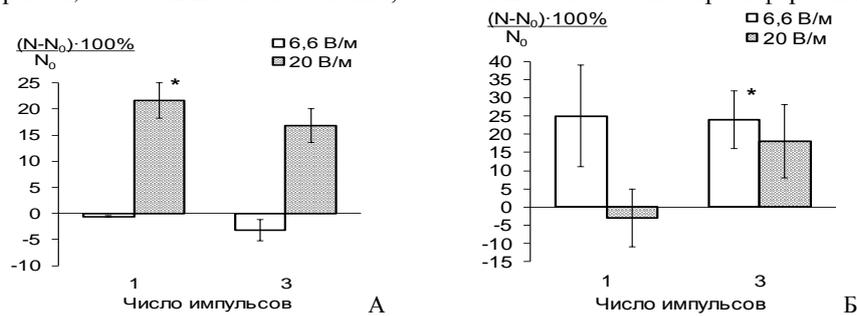


**Рисунок 1** – Схематичное представление блока электродов ЭБС-1: 1, 2 – верхняя и нижняя части блока, 3 – провода, идущие к блоку генерации импульсов, 4 – электроды, 5 – ячейки под чашки Петри с культурами клеток

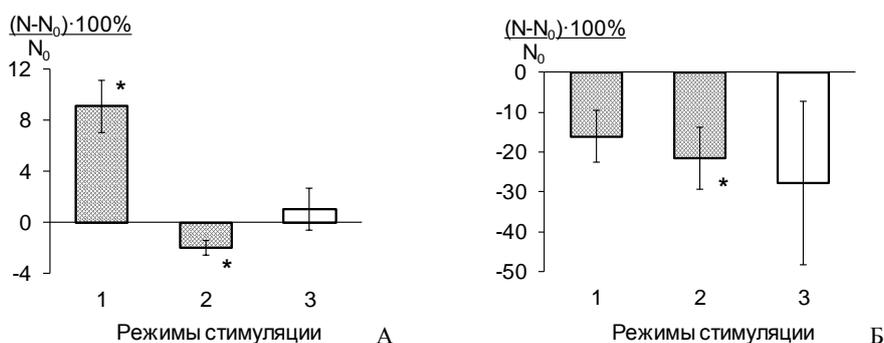
Выявлено, что у клеток линии HeLa, как и у клеток линии С6 наблюдается повышение пролиферативной активности при электрическом воздействии в период с 8 ч после посева культуры (рис. 2). Однако, наибольший усиливающий эффект для клеток HeLa достигается при воздействии одиночными импульсами с большей напряженностью создаваемого электрического поля 20 В/м (рис. 2А), а для клеток С6 – при воздействии сериями из 3-х импульсов с меньшей амплитудой 6,6 В/м (рис. 2Б).

При электрическом воздействии начиная с 24 ч после посева клеток для обеих культур С6 и HeLa обнаружено снижение эффективности стимуляции деления клеток, более того, при некоторых режимах наблюдалось ингибирование пролиферации – слабое у клеток HeLa и сильное (на 30 %) у клеток С6 (рис. 3).

Следует отметить, что линии опухолевых клеток HeLa и С6 без электрической стимуляции различаются по ряду характеристик: морфологии (эпителиальные и нейрональные), времени удвоения (22 ч и 19 ч), величине трансмембранной разности потенциалов ( $-60$  мВ и  $-47$  мВ). Согласно литературным данным скорость деления опухолевых клеток тем выше, чем ниже разность потенциалов на их плазматической мембране, а для некоторых клеток злокачественных опухолей выявляется инверсия потенциала и поверхностного заряда клеток. Нами обнаружено, что при электрической стимуляции клеток величина трансмембранного потенциала изменяется [5, 6], причем, чем больше это изменение, тем больше и изменение пролиферативной активности.



**Рисунок 2** – Изменение пролиферативной активности клеток линий HeLa (А) и С6 (Б) при электрическом воздействии в период с 8 ч до 20 ч роста культур. N – число клеток в исследуемом образце,  $N_0$  – число клеток в контроле (не подвергавшемся электрической стимуляции), \* - различия с контролем достоверны с  $p > 0,9$



**Рисунок 3 – Изменение пролиферативной активности клеток линий HeLa (А) и С6 (Б) при электрическом воздействии в период с 24 ч до 36 ч роста культур. Режимы стимуляции: 1 – 20 В/м 1 импульс в серии, 2 – 20 В/м 3 импульса в серии, 3 – 6,6 В/м 3 импульса. N и  $N_0$  – число клеток в исследуемом и контрольном образцах, соответственно,**

**\* – различия с контролем достоверны с  $p > 0,9$**

Таким образом, с помощью внешнего электрического поля, варьируя его параметры, можно специфически воздействовать на поведение клеток, изменять их функциональное состояние.

#### Список литературы

1. Electrically controlled proliferation of human carcinoma cells cultured on the surface of an electrode / J. Kojima [et al.] // J. Biotechnol. – 1991. – Vol. 18. I. 1–2. – P. 129–139.
2. Koyama, S. Electrically modulated attachment and detachment of animal cells cultured on an optically transparent patterning electrode / S. Koyama // J. Bioscience Bioengineering. – 2012. – Vol. 114. – P. 240–241.
3. Combined effect of electrical stimulation and cisplatin in HeLa cell death / M. Manabe [et al.] // Biotechnol. Bioeng. – 2004. – Vol. 86. I. 6. – P. 661–666.
4. Multiple effects of electroporation on the adhesive behavior of breast cancer cells and fibroblasts / V. Pehlivanova [et al.] // Cancer Cell International. – 2012. – Vol. 12. – P. 9–14.
5. Influence of prolonged external electric field stimulation of C6 cells on resting plasma membrane potential and mitochondrial membrane potential / Yu. Kunitskaya [et al.] // Abstract book of 59th Scientific Conference for Students of Physics and Natural Sciences «Open Readings 2016», March 15–18, 2016, Vilnius, Lithuania. – P. 104.
6. Зависимость трансмембранного потенциала клеток HeLa и HeLa-Chi3L1 от параметров электрической стимуляции в условиях культивирования / Т. А. Кочеткова [и др.] // Молекулярные, мембранные и клеточные основы функционирования биосистем : материалы Междунар. науч. конф., Минск, 28–30 июня 2016 г. : сб. науч. ст. В 2 ч. Ч. 2 / под ред. И. Д. Волотовского. – Минск : Изд-во БГУ, 2016. – С. 265–267.

The influence of long-term pulsed alternating electric field with low-intensity (6.6 and 20 V/m) on proliferative activity of tumor cells was studied in vitro. It was revealed that the specificity of the effect on HeLa and C6 cells is determined by the amplitude and number of pulses as well as the choice of a temporary period of stimulation.

Коваленко Елизавета Антоновна, студентка 4 курса, физический факультет, БГУ, Минск, Беларусь, kovalenko.elizabeth@gmail.com.

Куницкая Юлия Николаевна, аспирант, физический факультет, БГУ, Минск, Беларусь, kunitskaia.iuliia@mail.ru.

Кочеткова Татьяна Александровна, студентка физического факультета БГУ, Минск, Беларусь, kochetkovatan@gmail.com.

Научный руководитель – Булай Павел Михайлович, кандидат физико-математических наук, доцент, физический факультет, БГУ, Минск, Беларусь, bulaipm@bsu.by.

УДК 538.91

Е. Л. КОРЕНЕВСКИЙ, В. И. ШИМАНСКИЙ, В. В. УГЛОВ

### СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ МНОГОСЛОЙНЫХ ПЛЁНОК AlN/SiN ПОСЛЕ ИОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ

Изучено структурно-фазового состояние многослойных пленок AlN/SiN<sub>x</sub> с различным соотношением толщин слоев после облучения ионами гелия He<sup>+</sup> (30 кэВ) и постимплантационного изотермического вакуумного отжига при  $T = 800$  °С.

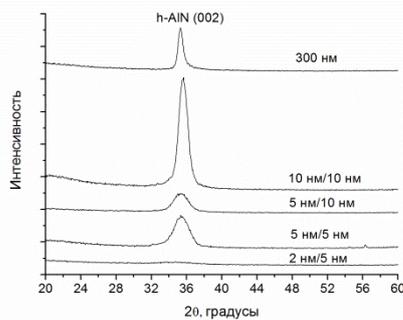
Многочисленные современные исследования направлены на разработку радиационно- и термически стойких материалов. Стойкость твердых тел под действием радиационного облучения определяется, в первую очередь, стабильностью их структуры и фазового состава. Особым классом современных материалов являются наноструктурированные материалы, в которых размер компонентов не превосходит 50–100 нм. Такие

структуры, как правило, обладают свойствами, существенно отличающимися от свойств их объемных аналогов. Однако вопрос радиационной стойкости наноструктур на сегодняшний день является недостаточно изученным. Многослойные структуры, состоящие из чередования кристаллической и аморфных фаз, являются кандидатами в качестве материалов с высокой радиационной стойкостью. Известно, что система Al-Si-N обладает термической стабильностью при температурах до 1700 °С [1], однако структурные изменения, происходящие в ней при радиационном воздействии, на сегодняшний день являются малоизученными.

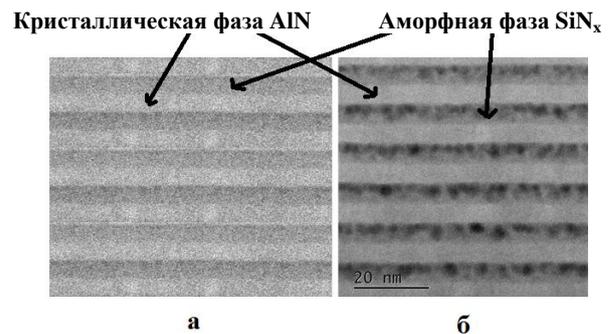
Многослойные пленки AlN/SiN<sub>x</sub> были сформированы магнетронным напылением в атмосфере Ar + N<sub>2</sub> при температуре осаждения 350 °С на кремниевой подложке ориентации (100). Пленки состояли из последовательно чередующих слоев кристаллической AlN и аморфной SiN<sub>x</sub> фаз, причем толщина каждого слоя являлась постоянной и варьировалась от 2 до 10 нм. Общая толщина пленки составила 300 нм. Данные пленки облучались ионами гелия He<sup>+</sup> с энергией 30 кэВ и дозой  $D_{He} = 5 \cdot 10^{16}$  см<sup>-2</sup>. После облучения отжигались в вакууме при температуре 800 °С в течение одного часа.

Фазовый состав изучался на основе рентгеноструктурного анализа (РСА) на дифрактометре Rigaku Ultima IV в геометрии параллельных пучков с использованием медного излучения ( $\lambda = 0,15418$  нм). Структура поперечных сечений сформированных пленок исследовалась с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ВРПЭМ). Программа ImageJ использовалась для количественной оценки параметров структуры пленок после радиационного и термического воздействия. Моделирование пространственного распределения ионов и радиационных дефектов проводилось в программе SRIM-2008.

Согласно данным РСА в сформированных многослойных системах происходит образование кристаллической фазы нитрида алюминия гексагональной модификации (h-AlN) (рисунок 1). Обнаружено, что с уменьшением толщины слоя кристаллической фазы AlN происходит увеличение межплоскостного расстояния  $d_{002}$  и, как следствие, параметров элементарной ячейки. Это может быть результатом формирования остаточных механических сжимающих напряжений после магнетронного напыления, а также проявления размерного эффекта, характерного для нанобъектов.



**Рисунок 1 – Рентгенограммы многослойных плёнок AlN/SiN<sub>x</sub> с различным соотношением толщин слоёв  $h_{AlN}/h_{SiN}$**

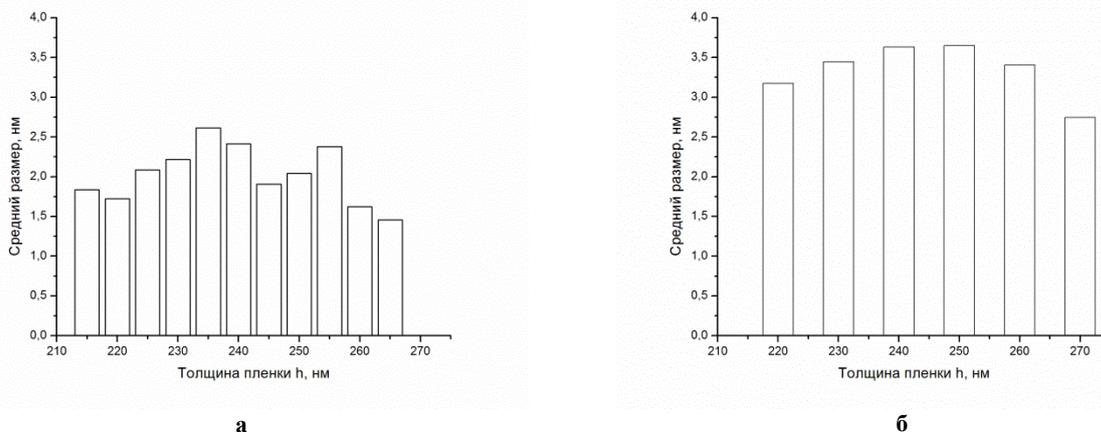


**Рисунок 2 – ВРПЭМ-изображения поперечного сечения многослойной плёнки AlN/SiN<sub>x</sub> (5 нм/5 нм) до облучения (а) и после облучения ионами He<sup>+</sup> (б)**

При движении ускоренных ионов в покрытии происходит образование радиационных дефектов, в первую очередь, вакансий и междоузельных атомов. Согласно результатам моделирования образования дефектов показано, что вакансии преимущественно образуются в слоях аморфной фазы SiN<sub>x</sub>. Это является результатом меньшей энергии связи атомов в аморфных слоях по сравнению с кристаллическими. Образование радиационных дефектов в кристаллической фазе AlN является одной из причин уменьшения межплоскостного расстояния  $d_{002}$  AlN. Второй причиной уменьшения межплоскостного расстояния  $d_{002}$  AlN могут являться непосредственно сами имплантированные ионы гелия He<sup>+</sup>. Был проведен анализ микроструктуры пленок и на полученных ВРПЭМ-изображениях (рисунок 2) обнаружены более темные сферические области. Зафиксированные включения различного контраста могут являться результатом изменения плотности слоев. Средний размер данных включений изменяется с глубиной пленки, причем максимальное значение ( $\approx 2,6$  нм) достигается на глубине 235–240 нм (рисунок 3а). Сопоставляя результаты моделирования пространственного распределения имплантированных ионов гелия He<sup>+</sup>, можно сказать, что глубина локализации таких сферических включений соответствует области максимальной концентрации имплантированного гелия. Повышенная концентрация вакансий в аморфных слоях является причиной кластеризации гелия в этих слоях с последующим образованием пор, которые оказывают дополнительное механическое давление на слои кристаллической фазы AlN, приводя тем самым к уменьшению межплоскостного расстояния  $d_{002}$  AlN.

Следует также отметить влияние размерного эффекта на структуру облученных пленок. Сами имплантированные ионы гелия He<sup>+</sup> представляют собой междоузельные атомы примеси в решетке AlN. Такой тип дефектов будет способствовать увеличению параметров решетки. В случае тонких слоев AlN (2–5 нм)

межфазные границы являются более эффективными стоками дефектов, чем границы между слоями 10 нм. Вследствие этого концентрация радиационных дефектов в AlN определяется толщиной слоев, в чем и проявляется размерный эффект при облучении.



**Рисунок 3 – Распределение среднего размера поры в слоях аморфной фазы SiN<sub>x</sub> при облучении ионами He<sup>+</sup> (а) и после вакуумного отжига (б)**

После вакуумного отжига при 800 °С приводит к активации термической миграции радиационных дефектов. Однако результаты рентгеноструктурного анализа показывают, что межплоскостного расстояния  $d_{002}$  AlN фазы не изменяется по сравнению с облученными пленками. Это можно объяснить конкурирующим действием двух факторов: термическая диффузия вакансий в слоях кристаллической фазы и рост газовых пор в слоях аморфной фазы SiN<sub>x</sub> (рисунок 3б). Термическая диффузия вакансий приводит к увеличению  $d_{002}$ , в то время как газовые поры могут приводить к увеличению механического давления на соседние слои кристаллической фазы AlN, тем самым уменьшая  $d_{002}$ . Совместное действие этих факторов обеспечивает стабильность параметров решетки AlN при постимплантационном отжиге.

Таким образом, при облучении многослойных пленок AlN/SiN<sub>x</sub> ионами гелия He<sup>+</sup> (30 кэВ,  $5 \cdot 10^{16}$  см<sup>-2</sup>) наблюдается преимущественная локализация имплантированных ионов в слоях аморфной фазы SiN<sub>x</sub> и их последующая кластеризация в газовые поры. Совокупное действие радиационных дефектов (вакансий и междоузельных атомов) и избыточного давления газовых пор, локализованных в аморфной фазе SiN<sub>x</sub>, обеспечивает уменьшение межплоскостного расстояния  $d_{002}$  AlN фазы. Установлена стабильность фазового состояния многослойных пленок AlN/SiN<sub>x</sub> при облучении ионами гелия He<sup>+</sup> и последующего отжига при 800 °С.

#### Список литературы

1. Musil, J. Hard nanocomposite coatings: Thermal stability, oxidation resistance and toughness / J. Musil // Surf. Coat. Technol. – 2012. – V. 207. – P. 50–65.
2. Pélisson, A. Al-Si-N transparent hard nanostructured coatings : PhD : 28.04.2009 / A. Pélisson. – Dubendorf, 2009. – 234 p.

The structure and phase composition of multilayer magnetron sputtered films AlN/SiN<sub>x</sub> with different ratio of thickness of layers irradiated with He<sup>+</sup> (30 keV, dose  $5 \cdot 10^{16}$  cm<sup>-2</sup>) and subsequent annealed in vacuum at 800°C were investigated.

*Корневский Егор Леонидович*, студент 6 курса, физический факультет, БГУ, Минск, Беларусь, egor.korenevski@gmail.com.

Научные руководители – *Шиманский Виталий Игоревич*, кандидат физико-математических наук, доцент, БГУ, Минск, Беларусь, shymanskiv@mail.ru.

*Углов Владимир Васильевич*, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой твердого тела физического факультета, БГУ, Минск, Беларусь.

УДК 621.319.4

К. А. КОРЗУН, К. В. КОМАР, С. А. НИКИТЮК

### НАНОРАЗМЕРНЫЙ УГЛЕРОДНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ ЭЛЕКТРОДОВ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ

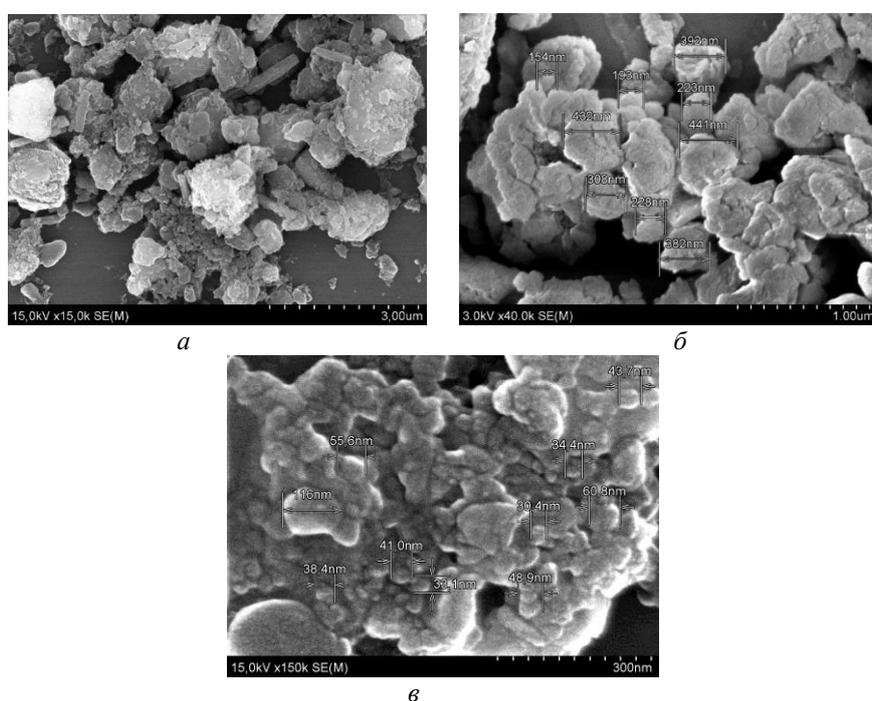
Представлено исследование материала на основе наноразмерного углерода, полученного из угля, для создания эффективных электродов суперконденсаторов. Исследовано изменение максимальной емкости суперконденсатора при уменьшении размера частиц углеродного порошка.

Рост промышленности в мире и связанные с этим трудности, например, загрязнение окружающей среды, требуют активного развития альтернативных источников возобновляемой энергии, например, энергии солнца,

ветра, воды и т. д. Неустойчивая природа таких источников энергии, в свою очередь, требует создания устройств для ее аккумуляции и хранения. Особое место среди таких устройств заняли суперконденсаторы (СК), к несомненным достоинствам которых следует отнести высокую допустимую мощность, эффективность зарядки/разрядки и продолжительный жизненный цикл, удельную емкость, которая в расчете на единицу объема, в 20–200 раз выше, чем у традиционных конденсаторов и батарей.

Суперконденсатор – электрохимическое устройство, конденсатор с органическим или неорганическим электролитом, «обкладками» в котором служит двойной электрический слой на границе раздела электрода и электролита. Суперконденсаторы отличаются от обычных электролитических конденсаторов большим значением удельной мощности, более низкими токами потерь, практически неограниченной долговечностью, и все это при значительно меньших габаритах.

В настоящее время в суперконденсаторах используются высокопористые углеродные материалы с активными порами размером от 0,7 до 30 нм. Такие материалы с электролитами на основе водных растворов щелочи и органических растворов ацетонитрила образуют двойной электрический слой с удельной запасенной энергией до 6 кДж/кг и удельной мощностью до 10 кВт/кг. Также используются такие материалы, как порошок SiC, порошок TiC, безводный RuO<sub>2</sub>, водный RuO<sub>2</sub>, допированные электропроводящие полимеры и иные высокопористые проводящие материалы, но удельная площадь этих материалов в большинстве случаев ниже, поэтому углеродные материалы являются более перспективными.



а – частицы микронных размеров; б – субмикронных размеров; в – нанометровых размеров

**Рисунок 1 – Полученные порошки активированного угля**

В данной работе в качестве электродного материала конденсатора с ДЭС был выбран углеродный высокодисперсный порошок, т. к. углеродные электроды хорошо поляризуются, являются химически инертными, устойчивы в широком диапазоне температур, а также амфотерный характер углерода позволяет ему выступать, как катодом, так и анодом. Высокодисперсные порошки углерода получали методом механического измельчения. Метод механического измельчения хорошо отработан для получения нанопорошков углерода, металлов и сплавов. Помол углеродных материалов, таких как угли, позволяет получить порошки с размером частиц десятки-сотни нм.

На SEM-изображении (рисунок 1) видно, что исходные частицы достигают размеров в единицы микрон и имеют неоднородный гранулометрический состав. В последующих экспериментах менялся ряд параметров. В итоге было определено, что при увеличении времени помола до 12 часов гранулометрический состав становится более однородный, преобладать начинают частицы с размерами 50–100 нм, но все еще имеются частицы с размерами в 100–200 нм. Для улучшения однородности состава кроме времени помола изменили так же отношение массы шаров к массе угля с 5:1 до 20:1, где при том же времени в 12 часов, гранулометрический состав становится практически однородный, с размерами частиц менее 50 нм (рисунок 1, в). Далее полученный порошок необходимо смешать с электролитом для формирования электродов. Предварительным

этапом формирования электродов является очистка токосъёмника. В нашем случае использовались медные пластинки диаметром 2,5 см, которые очищались 2 способами:

1) механическим (очистка наждачной бумагой) и химическим методом (обработка изопропиловым спиртом);

2) очистка в плазме атмосферного разряда. Зона обработки представляет собой пятно  $\approx 10$  мм, очистка всей поверхности проводилась сканированием в течение 90 сек., мощность разряда 60 В.

Удельная поверхность пор при помолке активированного угля составила  $1300 \text{ м}^2/\text{г}$  при размере частиц 50 нм.

На медные токосъёмники диаметром 2,5 см наносится смесь наночастиц углерода 0,1 гр с электролитом 1 мл (водными растворами NaCl 25 % и KOH 30 %), между ними помещается сепаратор. Корпус ячейки простой для сборки и многократного проведения измерений с воспроизводимыми условиями, а также он герметичный, что критично для суперконденсаторов на водных электролитах.

В результате работы установлена экспериментальная зависимость емкости от размера частиц углерода – при уменьшении размера частиц от 1 мкм до 50 нм наблюдается рост емкости в 2 раза (рисунок 2). При дальнейшем уменьшении размера частиц рост емкости незначительный, поэтому дальнейшее измельчение не целесообразно.

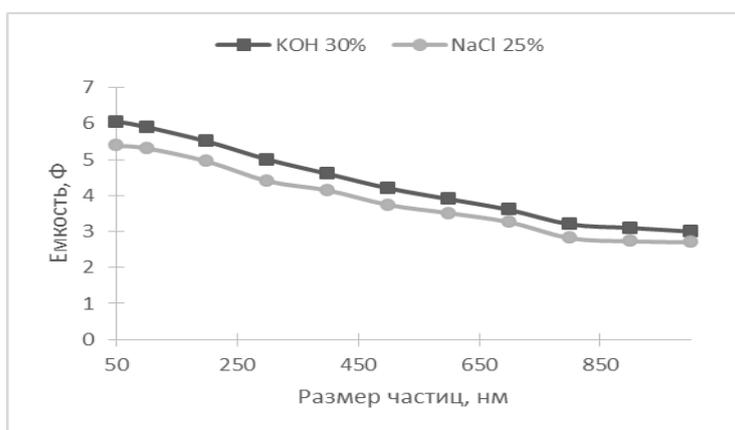


Рисунок 2 – График зависимости ёмкости суперконденсатора от размера частиц

#### Список литературы

1. Korzun, K. A. Obtaining of nanoscale powder from coal for electrodes of supercapacitors / K. A. Korzun, A. A. Kovalevskii, D. A. Kotov, S. V. Granko, S. A. Nikitsiuk, K. V. Komar // Proceeding of Meeting 'Fundamental problems of solid state Ionics', June 27–July 01, 2016, Chernogolovka, Moscow region, Russian Federation 90–91.

Research of material on the basis of the nanoscale carbon received from coal for creation of efficient electrodes of supercapacitor is presented in the work. Change of the maximal capacity of the supercapacitor at decrease of particle size of carbon powder is investigated.

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

Комар Константин Владимирович, студент 4 курса, БГУИР, Минск, Беларусь, komar.konstalin@mail.ru.

Никитюк Сергей Анатольевич, студент 4 курса, БГУИР, Минск, Беларусь, nikitias1995@mail.ru.

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

УДК 541.124;541.126

К. А. КОРЗУН, О. М. КОМАР

### ГОРЕНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОРОШКОВ КРЕМНИЯ

С помощью скоростной видеосъемки изучена динамика горения наноструктурированных порошков кремния. Показано, что горение таких порошков проходит в несколько стадий, характеризуемых температурой пламени и характерным временем.

Ультрадисперсные порошки различных материалов находят широкое применение как теплотворные добавки в различных видах современного высокоэнергетического топлива. Высокая удельная поверхность

ультрадисперсных порошков позволяет повысить полноту и скорость сгорания топлива, и тем самым успешно конкурировать с эффективным жидким топливом. Ультрадисперсные порошки с твердыми окислителями находят применение в качестве топливных компонентов в энергетических установках, газогенераторах, ракетных двигателях, мощных лазерных установках, источниках низкотемпературной плазмы, устройствах пожаротушения, автомобильных подушках безопасности [1–3].

В качестве порошкообразных горючих добавок к твердому топливу обычно используется алюминий [3], который имеет высокую теплоту сгорания. Однако использование порошка алюминия ограничено ввиду относительно большого времени воспламенения и агломерации его частиц в волне горения [1–3]. Поэтому актуальным является вопрос о применении вместо алюминия порошков других материалов. В качестве перспективных порошков, удовлетворяющих экологическим требованиям, дешевых, имеющих практически неограниченную сырьевую базу, являются порошки кремния, которые, кроме того, характеризуются малым временем воспламенения и отсутствием агломерации частиц в зоне горения [4]. Порошки кремния в будущем могут заменить порошки алюминия и ряда других дорогостоящих материалов.

Процесс горения полностью определяется физико-химическими свойствами используемых порошков и твердых окислителей. Кроме того, критическим фактором, влияющим на процесс горения порошков, является размер и гранулометрический состав их частиц, изменяя который можно влиять на динамику процесса горения в целях ее оптимизации и получения максимального эффекта выделения тепловой энергии.

Проведено большое число исследований процесса горения микроструктурированных (МС) порошков различных материалов при размерах частиц от единиц до десятков микрометров [1–3], но только в работе [4] приведены данные по горению МС порошков кремния. Известно, что при размере частиц меньше 100 нм, физико-химические свойства материалов изменяются, и поведение поверхности наночастицы становится определяющим. МС порошки кремния получали путем помола производственных отходов пластин полупроводникового монокристаллического кремния КЭФ-20 и КДБ-10 в вихревой струйной акустической мельнице ВИМ-80 (рисунок 1 а). Исследуемые образцы порошков фракционировали по размеру частиц путем седиментации в петролейном эфире.

Наноструктурированные порошки (НС) кремния получали путем разложения моносилана ( $\text{SiH}_4$ ) в плазме ВЧ разряда при значении подводимой мощности 450 Вт и давлении в объеме реакционной камеры 20...40 Па. Размеры НС порошков задавались изменением давления моносилана в объеме реакционной камеры в процессе их получения (рисунок 1 б).

Размеры частиц определяли с помощью фотографий со сканирующего электронного микроскопа S-4800 (Hitachi, Japan). Взвешивание порошков при приготовлении смесей проводили на аналитических весах SETRA EL-200S с точностью  $10^{-6}$  г.

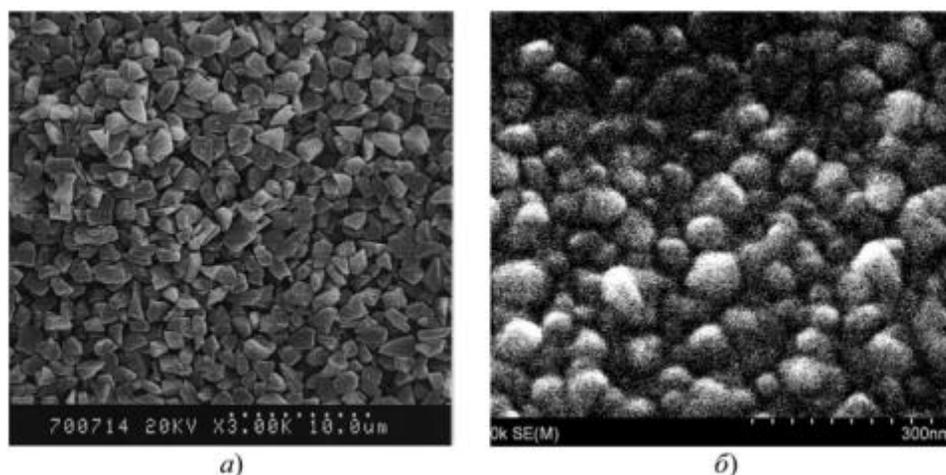


Рисунок 1 – Морфология частиц и их упаковка в МС (а) и НС (б) порошках кремния

Можно выделить четыре стадии горения НС кремния. На первой стадии во временном интервале 5–25 мс (рисунок 2 а) происходит развитие процесса горения. С этого момента начинается вторая стадия горения. На этой стадии, продолжающейся с 25 до 36 мс (рисунок 2 б), формируется большой факел. На третьей стадии горения, начиная с 40 мс и до 50 мс (рисунок 2 в), происходит уменьшение факела и снижение интенсивности горения. На заключительной стадии после 65 мс (рисунок 2 г) происходит полное исчезновение факела горения в связи с выгоранием порошка.

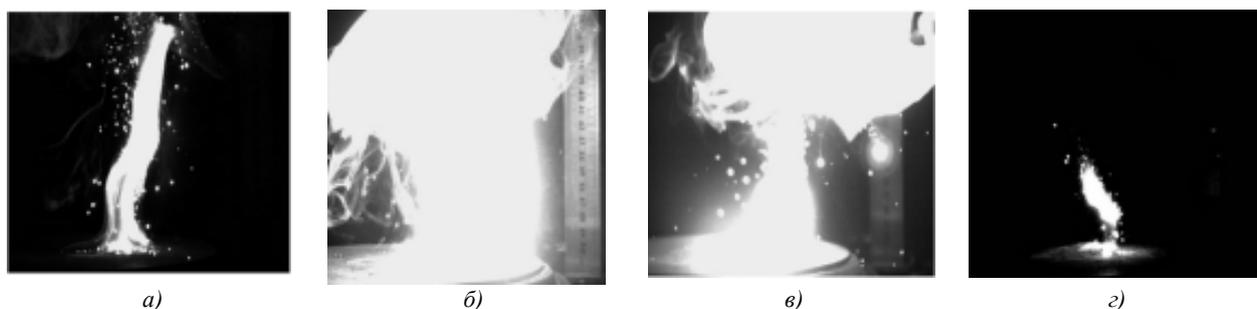


Рисунок 2 – Этапы горения НС порошков кремния

Таким образом, ключевой фактор, определяющий высокую эффективность горения исследуемой смеси наноструктурированных порошков, – это наноразмеры частиц, обеспечивающие большую удельную поверхность. Кроме того, тепловой поток к поверхности такого порошка в целом увеличивается, благодаря комбинированному эффекту – более полному прогреву наноструктурированных частиц и потому более раннему их воспламенению на нагретой поверхности.

#### Список литературы

1. Брейтер, А. Я. Пути модификации металлического горючего конденсированных систем / А. Я. Брейтер, В. М. Мальцев, Е. И. Попов // Физика горения и взрыва. – 1990. – Т. 26, № 1. – С. 97–104.
2. Ильин, А. П. Об активности порошков алюминия / А. П. Ильин, А. А. Громов, Г. В. Яблунский // Физика горения и взрыва. – 2001. – Т. 37, № 4. – С. 58–62.
3. Де Лука, Л. Т. Горение смесей твердых топлив с наноразмерным алюминием / Л. Т. Де Лука, Л. Галфстил, Л. Северинф Меца, Ж. Марра [и др.] // Физика горения и взрыва. – 2005. – Т. 41, № 6. – С. 80–93.
4. Лабунов, В. А. Исследование процесса воспламенения некоторых микро- и наноструктурированных материалов / В. А. Лабунов, А. А. Ковалевский, А. В. Долбик, А. С. Басаев, А. Н. Сауров, А. А. Резне // Нано- и микросистемная техника. – 2007. – № 11. – С. 12–16.

Dynamics of burning of nanostructured silicon powders was studied using high-speed video. It is shown that burning of such powders takes place in several stages, characterized by a flame temperature and characteristic time.

*Корзун Кристина Александровна*, аспирант, факультет радиоэлектроники, БГУИР, Минск, Беларусь.

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

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

*Ковалевский Александр Адамович*, кандидат технических наук, доцент, БГУИР, Минск, Беларусь.

УДК 544.2

О. М. КОМАР

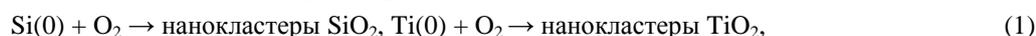
### САМООРГАНИЗАЦИЯ ТЕТРОКСИСИЛИЦИДА ТИТАНА В ПРОЦЕССЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДИСИЛИЦИДА ТИТАНА С ВОДОЙ

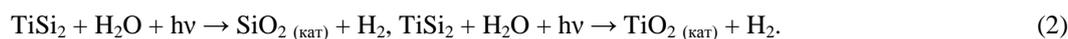
Установлены закономерности самоорганизации ансамблей нанокластеров тетраоксисилицида титана как катализатора при взаимодействии дисилицида титана с водой в видимой области света. Показано, что фотокаталитическая реакция на поверхности дисилицида титана является инициатором самоорганизации ансамблей тетраоксисилицида титана как основного катализатора реакции разложения воды.

В настоящее время одной из наиболее актуальных проблем фотокатализа является проблема поиска фотокаталитических систем на основе широкозонных полупроводников, активных под действием видимого света. Одним из перспективных направлений является использование дисилицида титана ( $\text{TiSi}_2$ ), как недорогого химически стойкого материала [1–3].

Каталитическое разложение воды на дисилициде титана, т. е. реакции расщепления связей с участием молекулы воды, необратимо в том смысле, что образование этих связей на катализаторе не является результатом только фотокатализа.

На первой стадии процесса разложения воды дисилицид титана играет роль фотокатализатора и обеспечивает образование малого количества водорода и такого количества кислорода, которое так необходимо для самоорганизации ансамблей нанокластеров тетраоксисилицида титана по схеме:



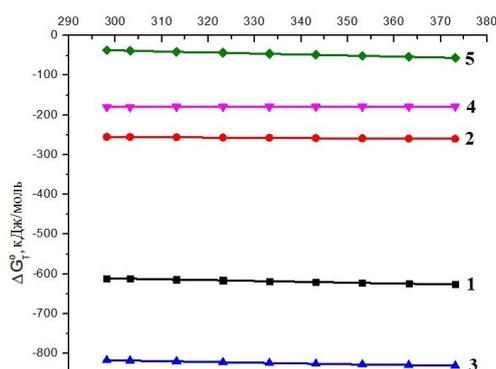


В ходе этой фотокаталитической реакции оксидные самообразования титана и кремния, входящие в титаносилицидную группу, сначала переносятся на реакционный  $\text{TiSi}_2$ , а затем на молекулу воды. Скорость фотокаталитической реакции обычно является «визитной карточкой» данного катализатора. Фотокаталитическая реакция является лишь толчком к самоорганизации ансамблей тетраоксисилицида титана на поверхности дисилицида титана к основной каталитической реакции – второй стадии эффективного разложения воды [4]. О чем свидетельствуют расчеты термодинамических параметров. Они показывают, что на поверхности дисилицида титана возможна каталитическая реакция самоорганизации ансамблей нанокластеров тетраоксисилицида титана по следующей схеме:



Рассчитанные значения  $\Delta G^0_T$  для взаимодействий дисилицида титана с водой с образованием различных продуктов приведены на рис. 1. Анализируя полученные данные, можно констатировать, что самоорганизация ансамблей  $\text{TiSiO}_4$  проходит через стадии образования оксидов титана и кремния на уровне всего лишь нескольких монослоев с последующим формированием ансамблей более сложного соединения  $\text{TiSiO}_4$ . Атомы элементов, входящих в состав тетраоксисилицида титана, расположены в нем в гексагональной структуре. Одна из причин, по которой тетраоксисилицид титана, так активен, заключается в том, что все три элемента, образующие тетраоксисилицид титана, имеют разные размеры атомов и разную длину связей между собой. В результате, стороны шестиугольников, образованных этими атомами, не равны, что обеспечивает тетраоксисилициду титана уникальность свойств.

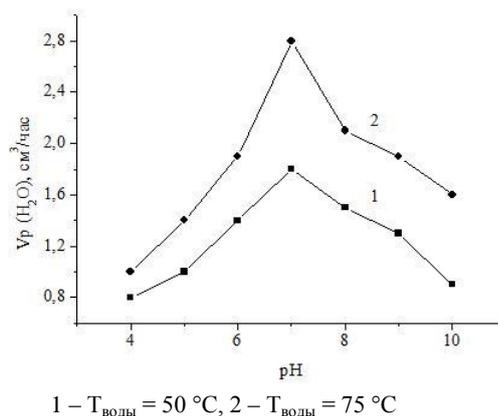
Скорость каталитического разложения воды зависит от количественного соотношения ее и катализатора. Если принять его постоянным, то эта скорость будет определяться лишь внутренним содержанием катализатора. Добавим, что как дисилицид титана, так тетраоксисилицид титана как катализаторы, обладают регуляторными механизмами, позволяющими изменять каталитическую активность в соответствии количественным выходом чистого водорода.



1 –  $\text{TiSi}_2 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{H}_2 + 2\text{SiO}_2$ , 2 –  $\text{TiSi}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{TiO}_2$ , 3 –  $\text{TiSi}_2 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{H}_2 + \text{TiSiO}_4$ , 4 –  $\text{TiO}_2 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{TiSiO}_4$ , 5 –  $\text{TiSiO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2 + \text{SiO}_2 + \text{TiO}_2$

**Рисунок 1 – Температурная зависимость  $\Delta G^0_T$  для каталитической реакции самоорганизации ансамблей нанокластеров тетраоксисилицида титана**

С другой стороны, имеет значение также ионизация воды. Иными словами, скорость катализируемой реакции обычно, как и в нашем случае, зависит от pH. Эта зависимость может быть различной, но обычно она характеризуется максимумом, расположенным в нейтральной области значений pH (pH=7) (рис. 2).



**Рисунок 2 – Зависимость эффективности реакции разложения в присутствии наноструктурированного твёрдого раствора дисилицида титана от pH воды**

Таким образом, процесс разложения воды на дисилицид титановом фотокатализаторе происходит в два этапа. На первом этапе происходит медленный процесс разложения воды до водорода и кислорода с подкислением титана и кремния в составе дисилицида титана образующимся кислородом с нарастанием каталитических областей в результате самоорганизации нанокластеров катализатора  $\text{TiSiO}_4$ .

#### Список литературы

1. Obtaining and Application Areas of Nanostructured Powders of Silicon and Titanium Disilicide / A. A. Kovalevskii [et al.] // Engineering and Technology. – 2015. – Vol. 2, No. 2. – P. 13–22.
2. Наноструктурированный твердый раствор  $\text{TiSi}_2$  как фотокатализатор разложения воды / А. А. Ковалевский [и др.] // Нано- и микросистемная техника. – 2011. – № 1. – С. 6–30.
3. Комар, О. М. Полупроводниковый дисилицид титана (Получение, свойства, использование) / О. М. Комар, А. А., Ковалевский, А. С. Строгова // LAP Lambert Academic Publishing. – 2015. – 213 с.
4. Боресков, Г. К. Катализ. Вопросы теории и практики. Избранные труды / Г. К. Боресков. – Новосибирск : Наука, 1987. – 537 с.

Regularities of self-organizing of ensembles  $\text{TiSiO}_4$  nanoclusters as a catalyst, by reacting titanium disilicide with water in the visible light region are established. It is shown that the photocatalytic reaction on the surface of titanium disilicide is only the impetus for self-organization of  $\text{TiSiO}_4$  assemblies to the base catalytic reaction of water decomposition.

*Комар Ольга Михайловна*, аспирант, факультет радиотехники и электроники, БГУИР, Минск, Беларусь, olga\_komar@tut.by.

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

*Ковалевский Александр Адамович*, кандидат технических наук, доцент, БГУИР, Минск, Беларусь.

УДК 669.018.6

Н. Д. КОМАРОВ

### РАДИАЦИОННО-ДИНАМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛАХ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ИОНАМИ СРЕДНИХ И ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЙ

Приведены результаты теоретических исследований процессов формирования температурных полей и термоупругих напряжений в окрестности треков ионов, внедряемых в вещество. Проведены оценки напряженно-деформированного состояния матрицы на границах нановключений. Установлена форма динамических упругих возмущений среды, обусловленных высокотемпературным разогревом области торможения иона.

Развитие цивилизации предъявляет всё более высокие требования к материалам, используемым в различных областях человеческой деятельности. Одним из путей повышения прочностных свойств, температурной и радиационной стойкости материалов является синтез нанокompозитных систем, представляющих собой структурированную наноразмерными частицами матрицу. Спецификой наноструктуры является её изначальная термодинамическая неравновесность, и это ставит на первый план вопрос изучения стабильности таких материалов.

В настоящей работе приводятся результаты теоретических исследований динамического и термоупругого напряжённо-деформированного состояний наноструктурированных материалов при облучении ионами средних и высоких энергий. Средние пробеги ионов  $L_p$  рассчитывались по следующей формуле:

$$L_p = \frac{L}{1 + \frac{m_2}{3m_1}}, \quad (1)$$

где  $L = x(\tau)$ ;  $x(t) = \left(v_0 t - \frac{\mu t^2}{2}\right) \chi(\tau - t)$ ;  $\mu = \frac{N}{m_1} [S_n(v_0, m_1, m_2, Z_1, Z_2) + S_e(v_0, m_1, m_2, Z_1, Z_2)]$ ;  $\chi(\tau - t)$  – функция Хевисайда. На расстоянии  $L = x(\tau)$  имеет место остановка иона в материале. Время  $\tau$  определяется из условия  $v(\tau) = 0$ ;  $\tau = \frac{\sqrt{2E_0 m_1}}{N(S_n + S_e)}$ ; где  $m_1, m_2$  – массы налетающего иона и иона матрицы;  $E_0$  – энергия налетающего иона;  $v_0 = \sqrt{\frac{2E_0}{m_1}}$ ;  $N$  – концентрация атомов матрицы;  $S_n, S_e$  – ионное и электронное тормозные сечения;  $t$  – время.

Температурный разогрев области торможения (трек) рассчитывали по формуле:

$$T(r, t) = T_0 + \frac{W}{C_p} \tau(r, \theta, t), \quad (2)$$

где  $\tau(r, \theta, t) = \frac{1}{2\pi R^2 (r r_0)^{\frac{3}{2}}} \sum_{n=0}^{\infty} P_n(\cos\theta) (2n+1) \sum_{\alpha} \frac{\exp(-D\beta^2 t) J_{n+\frac{1}{2}}(r_0\beta)}{[J'_{n+\frac{1}{2}}(R\beta)]^2}$ ,  $T_0$  – температура окружающей среды,  $c$  –

удельная теплоемкость,  $\rho$  – плотность материала,  $r_0$  – положение мгновенного теплового точечного источника,  $P_n(\cos\theta)$  – полином Лежандра,  $J_{n+\frac{1}{2}}(r\beta)$  – цилиндрическая функция Бесселя полуцелого порядка,  $\beta$  – корни трансцендентного уравнения  $J_{n+\frac{1}{2}}(r\beta) = 0$ ,  $R$  – радиус наночастицы,  $D$  – коэффициент диффузии тепла.

Для ионов высоких энергий ( $E_0 > 1$  МэВ) температура трека оценивалась из уравнения:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) + f(r, t), \quad (3)$$

где

$$f(r, t) = \frac{1}{c\rho} g(r, t); \quad g(r, t) = \frac{B_T}{r} e^{-\frac{r}{R_T}} \cdot e^{-\frac{(t-t_0)^2}{2\tau_0^2}}; \quad B_T = \frac{0.38 N \cdot k_B \left(\frac{dE}{dx}\right)_s}{c\rho R_T \theta}; \quad \theta = \int_0^{\tau_T} e^{-\frac{(t-t_0)^2}{2\tau_0^2}} dt; \quad t_0 = \tau_0 = 5 \cdot 10^{-15} \text{ с};$$

$\tau_T$  – время температурной релаксации процесса,  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $R_T$  – радиус трека.

Термоупругие напряжения  $\sigma(r, t)$  определяли из формулы  $\sigma(r, t) = \alpha K \cdot T(r, t)$ , где  $\alpha$  – коэффициент линейного температурного расширения,  $K$  – модуль всестороннего сжатия. При определенных условиях разогрева будет иметь место генерации дислокаций, концентрацию  $N_d$  которых можно определить из следующего выражения:

$$N_d = \frac{\alpha}{b} \cdot [(\nabla T)_r - (\nabla T)_k], \quad (4)$$

где  $b$  – длина вектора Бюргерса,  $(\nabla T)_r$  – градиент температуры в точке  $r$  (цилиндрическая система координат);  $(\nabla T)_k = \frac{\sigma_T}{G \cdot \alpha \cdot l}$ ;  $\sigma_T$  – предел пластичности,  $G$  – модуль сдвига,  $l$  – размер области, где  $(\nabla T)_r > (\nabla T)_k$ .

Термоупругие деформации в отдельной наночастице приводят к формированию в её окрестности в матрице напряженно-деформированного состояния  $\Sigma$  за  $10^{-15} - 10^{-14}$  с:

$$\Sigma = \Phi(t) \cdot F(r, t), \quad (5)$$

где

$$\Phi(t) = \frac{2}{9} \frac{\alpha E (1-2\nu)(1+\nu) K_1}{\xi(t) \cdot (1+\nu^2) [3(1-\nu)K - (1+\nu)(K_1 - K)]}; \quad F(r) = \left( \frac{2}{r^2} + 2\xi(t) \right) e^{-\xi(t)r^2} - \frac{2}{r^2} \int_0^r e^{-\xi(t)r'^2} dr' + \frac{2(1-2\nu)}{(1+\nu)R^2} \int_0^R e^{-\xi(t)r'^2} dr - \frac{2(1-2\nu)}{(1+\nu)R^2} \int_0^R e^{-\xi(t)r'^2} dr - \frac{2(1-2\nu)}{(1+\nu)R^2} e^{-\xi(t)R^2}$$

Разогрев трека приводит к генерации в материале упругого возмущения солитонного типа. Решая уравнение для массовой скорости  $v$ :

$$\frac{\partial v}{\partial t} = v \frac{\partial v}{\partial r} - \kappa \left( \frac{\partial^2 v}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial v}{\partial r} \right), \quad (6)$$

При  $v = v_0$  на границе трека  $r = R_t$  (где  $v_0 = \frac{3E_0 \gamma \alpha_T T}{\pi R_t^2 \cdot L \cdot \sqrt{\rho K}}$ ;  $\gamma$  – постоянная Грюнайзена,  $\kappa = \frac{\Omega_0 \cdot c}{\sigma}$ ;  $\Omega_0$  – объём

области рассеяния,  $c$  – скорость звука в материале,  $\sigma$  – сечение взаимодействия волны с областью рассеяния) можно получить форму упругого возмущения. Все расчёты велись для случая облучения  $\text{ncTiN/aSi}_3\text{N}_4$  ионами ксенона с энергией  $E_0 = 167$  МэВ. На рисунках 1 и 2 представлены соответствующие графические зависимости, также приводятся зависимости температуры в окрестности трека  $T(r, t)$ ; градиента температуры  $\frac{dT}{dr}(r, t)$ ; термоупругих напряжений  $\sigma(r, t)$ .

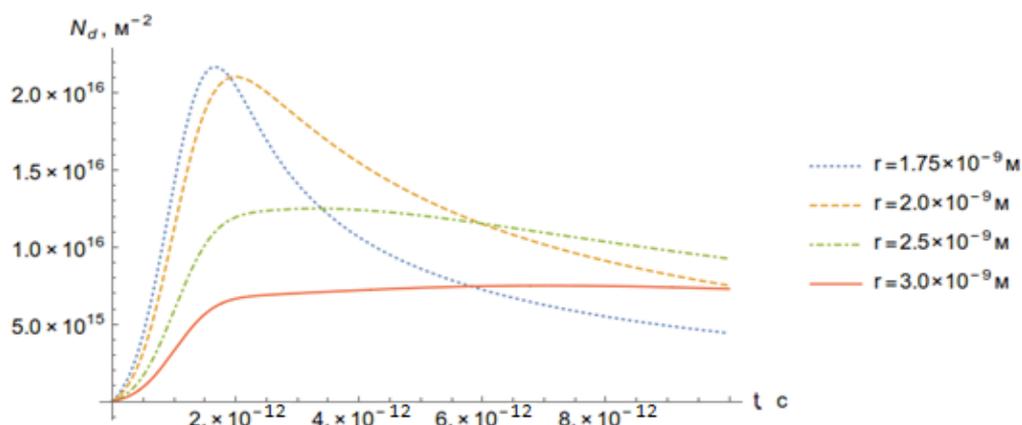


Рисунок 1 – Зависимость концентрации дислокации от времени

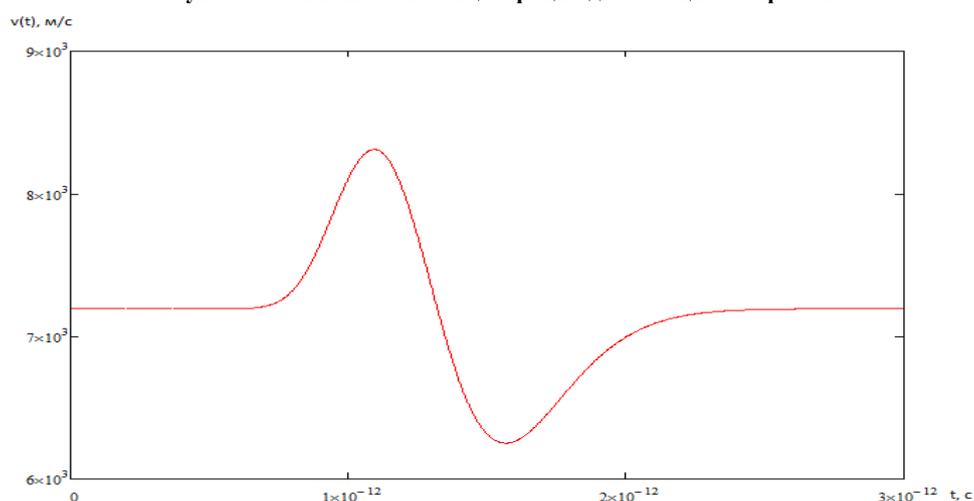


Рисунок 2 – Форма упругого возмущения. Распространяясь по веществу, такие волны могут при определённых условиях приводить к изменению его свойств

The paper presents the results of theoretical studies of the processes of formation of temperature fields and thermal stress in the vicinity of the ion tracks introduced in substance. Estimates of the stress-strain state of the matrix on the borders nano-inclusions. Established form of dynamic elastic medium perturbations caused by high-temperature heating of the ion deceleration area.

*Комаров Николай Дмитриевич*, студент 4 курса, физический факультет, БГУ, Минск, Беларусь, bazehelm@mail.ru.

Научный руководитель – *Квасов Николай Трофимович*, доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник НИЧ БГУ, Минск, Беларусь.

УДК 537.311.322

Ю. А. КОНДРАТЬЕВА

### **ФОРМИРОВАНИЕ ВОДОРОДОСОДЕРЖАЩИХ ДОНОРОВ В ЭПИТАКСИАЛЬНОМ КРЕМНИИ, ИМПЛАНТИРОВАННОМ РАЗЛИЧНЫМИ ДОЗАМИ НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ПРОТОНОВ**

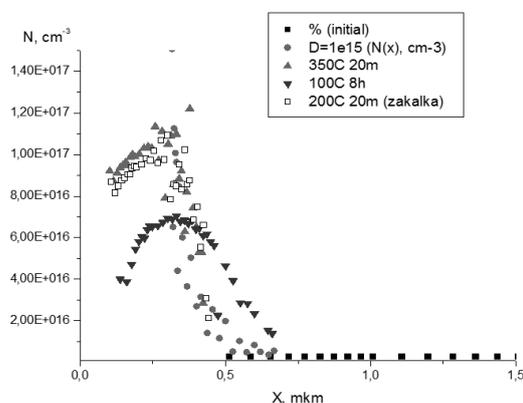
Исследуются влияние дозы облучения на максимальную концентрацию Н-доноров. В результате проведенных исследований показано, что в кремнии, имплантированном протонами, формируются два типа водородосодержащих доноров, один из которых является бистабильным. Установлена дозовая зависимость концентрации обоих типов доноров. Полученные результаты могут быть использованы в радиационной технологии производства приборов.

Имплантация ионами водорода широко используется в радиационной технологии производства полупроводниковых приборов, так как позволяет модифицировать электрофизические свойства кристаллов и пленок кремния не только по глубине, но и по поверхности путем варьирования энергии [1]. Одним из наиболее интересных свойств внедренного водорода является то, что при взаимодействии его с радиационными

дефектами в процессе термообработки в тонком слое, локализованном в области проецированной длины пробега ионов, формируются мелкие водородосодержащие доноры (Н-доноры) [2]. В настоящей работе исследуется влияние дозы облучения на максимальную концентрацию Н-доноров.

Исследования проводились на кремниевых (Ag-Si) структурах Шоттки (удельное сопротивление базы, легированной фосфором  $\sim 1 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ ), имплантированных ионами водорода с энергией 300 кэВ через металлический (Ag) контакт. Измерения профилей осуществлялось стандартным методом C-V характеристик (рабочая частота – 1 МГц) при комнатной температуре. Образцы отжигались в кварцевой трубке на воздухе.

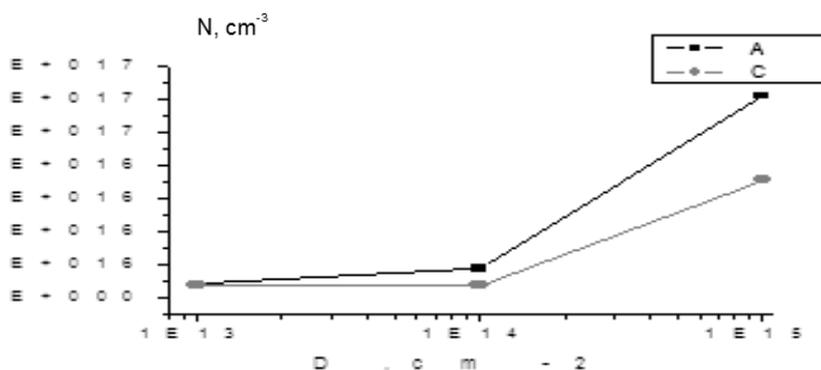
На рисунках 1 представлены профили распределения электронов в кристаллах кремния.



**Рисунок 1 – Профили распределения водородосодержащих доноров в кристаллах Si, облучённых ионами водорода и обработанных при различных температурах**

В исходных образцах наблюдается однородное распределение электронов. После облучения образцов и последующего отжига при температуре 350 °С в течение 20 мин при всех дозах формируются избыточные доноры. Эти доноры распределены неоднородно (профиль распределения доноров близок к профилю распределения внедренных ионов водорода). Это свидетельствует о том, что в их состав входят внедренные атомы водорода. Термообработка при 100 °С в течение 20 мин 8 часов уменьшает концентрацию Н-доноров, а последующая закалка 200 °С восстанавливает исходную концентрацию Н-доноров. Этот процесс может быть повторен многократно. Следовательно, формируется, по крайней мере, два типа доноров, один из которых обладает свойством бистабильности. Обращает на себя внимание, что непосредственно после облучения также наблюдаются доноры, происхождение которых требует дальнейших исследований.

Максимальные концентрации Н-доноров зависят от дозы облучения (рис. 2).



**Рисунок 2 – Зависимость концентрации Н-доноров от дозы облучения. А – при 350 °С, С – при 100 °С**

Таким образом, в результате проведенных исследований показано, что в кремнии, имплантированном протонами, формируются два типа водородосодержащих доноров, один из которых является бистабильным. Установлена дозовая зависимость концентрации обоих типов доноров. Полученные результаты могут быть использованы в радиационной технологии производства приборов.

#### Список литературы

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

In this paper we investigate the influence of the radiation dose on the maximum concentration of H-donors. The study revealed that two types of hydrogen-donors are formed in the proton-implanted silicon and one of them is bistable. Dose dependence of both types of donor concentration was obtained. The results can be used by radiation technology of the devices production.

*Кондратьева Юлия Алексеевна*, студентка 5 курса, физический факультет, БГУ, Минск, Беларусь, Julia\_kondratieva@mail.ru.

Научные руководители – *Покотило Юрий Мефодьевич*, доцент, кандидат физико-математических наук; доцент кафедры атомной физики и физической информатики БГУ, Минск, Беларусь, pokotilo@bsu.by.

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

УДК 535.15

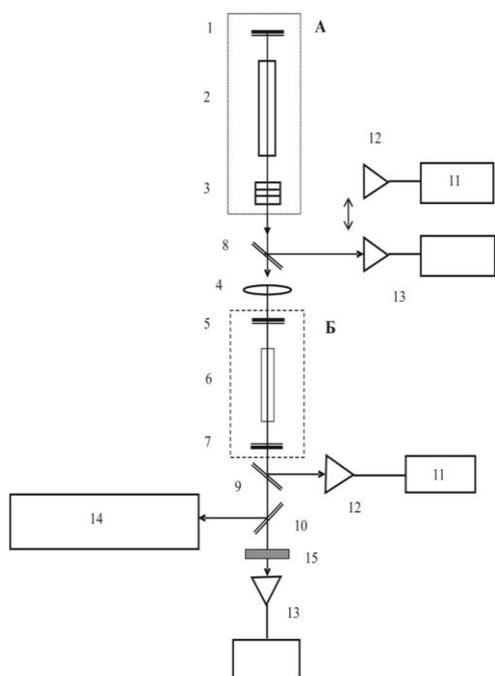
С. А. КРАШЕНИННИКОВ

### НАВЕДЁННОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ В АКТИВНОМ ЭЛЕМЕНТЕ «САПФИР С ТИТАНОМ» ПРИ МИКРОСЕКУНДНОМ ВОЗБУЖДЕНИИ

Исследовано влияние наведенного поглощения в твердотельном активном элементе «сапфир с титаном» на его генерационные характеристики в условиях когерентной микросекундной накачки.

В данной работе показано, что КПД генерации лазера на сапфире с титаном при накачке излучением лазера на красителях с ламповой накачкой микросекундной длительности имеет четко выраженную спектральную зависимость, причем ее максимум (~ 555 нм) не совпадает с максимумом спектра поглощения кристалла. Кроме того, анализируются эволюции временной зависимости импульса генерации относительно импульса излучения накачки для различных длин волн возбуждающего излучения. Измерено наведенное поглощение накачки и объяснено его влияние на генерационные характеристики.

Исследования генерационных характеристик лазера на титане производилось на установке, оптическая схема которой приводится на рисунке 1. Активный элемент  $Al_2O_3 : Ti^{3+}$  помещался в резонатор, образованный «глухим» 6 и полупрозрачным выходным 8 зеркалами. Излучение лазера на красителях с ламповой накачкой микросекундной длительностью А линзой 5 фокусировалось через дихроичное зеркало 6 в активный элемент 7. Зеркало резонатора 6 имело коэффициент отражения 100 % в спектральной области генерации (650–1000 нм) и ~ 20 % в спектральной области накачки (450–600 нм). Оптимальный коэффициент отражения выходного зеркала составлял ~65 %.



**Рисунок 1** – Схема экспериментальной установки: А – лазер на красителях на основе коаксиальной лампы-кюветы; Б – лазер на  $Al_2O_3:Ti^{3+}$  ( $Al_2O_3:Cr^{3+}$ ) с когерентной микросекундной накачкой (лазер-преобразователь): 1 – «глухое» зеркало резонатора лазера на красителях с ламповой накачкой, 2 – коаксиальная лампа-кювета, 3 – стопа – выходное зеркало лазера на красителях с ламповой накачкой, 4 – фокусирующая линза, 5 – «глухое» зеркало лазера-преобразователя, 6 – активный элемент на основе  $Al_2O_3:Ti^{3+}$  лазера-преобразователя, 7 – выходное зеркало ( $R=60\%$ ) лазера-преобразователя, 8, 9, 10 – стеклянные поворотные пластинки, 11 – двухлучевой запоминающий осциллограф С8-14, 12 – измеритель ФК-22, 13 – измеритель ИМО-2Н, 14 – дифракционный спектрограф ДФС-8, стекло КС-13

Для исследования наведенного поглощения использовалась экспериментальная установка, схема которой представлена на рисунке 2. Источником накачки в лазере 1 служил модернизированный вариант коаксиальной лампы конструкции Дзюбенко [1, 2]. В качестве активных сред в нем использовались этанольные растворы красителей кумарина 120, кумарина 1, кумарина 102 и кумарина 30. Излучение с указанными длинами волн использовалось для возбуждения и зондирования элемента  $Al_2O_3:Ti^{3+}$  (рисунок 2) [3].

Зондирование элемента  $Al_2O_3:Ti^{3+}$  проводилось в сине-зеленой области спектра. Измерялась оптическая плотность исследуемого образца. Результаты эксперимента представлены на рисунке 3.

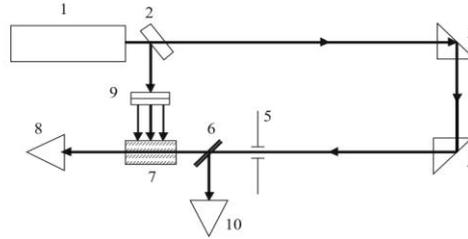


Рисунок 2 – Схема экспериментальной установки: 1 – лазер на красителях с ламповой накачкой; 2 – поворотное зеркало; 3, 4 – призмы полного внутреннего отражения; 5 – диафрагма; 6 – поворотная пластинка; 7 – активный элемент  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^{3+}$ ; 8, 10 – измеритель ИМО-2Н; 9 – цилиндрическая линза

В исследованиях использовался активный элемент  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^{3+}$  длиной 110 мм и диаметром 8 мм, выращенный методом Чохральского. Плотность энергии накачки на выходном торце активного элемента составляла  $\sim 2\text{--}3 \text{ Дж/см}^2$ . Спектры поглощения данного кристалла для неполяризованного излучения и для  $\sigma$ - и  $\pi$ -поляризаций приводится на рисунке 3, из которого видно, что концентрация ионов  $\text{Ti}^{3+}$  в матрице невысокая.

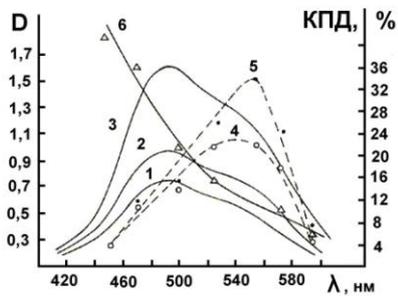


Рисунок 3 – Спектры поглощения и КПД генерации для активного элемента из  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^{3+}$ : 1 – спектр поглощения кристалла для  $\sigma$ -поляризации; 2 – то же для неполяризованного излучения; 3 – то же для  $\pi$ -поляризации; 4 – КПД генерации по падающей энергии ( $\eta_{\text{пад}}$ ); 5 – то же по поглощённой энергии ( $\eta_{\text{полг}}$ ); 6 – спектр оптической плотности  $D$  кристалла для мощного излучения накачки

На этом же рисунке приводятся графики зависимости максимального КПД генерации лазера на титане по падающей на кристалл  $\eta_{\text{пад}}$  и поглощенной  $\eta_{\text{полг}}$  в кристалле энергии накачки от длины волны излучения накачки, а также оптической плотности кристалла для излучения накачки  $D$ . Из рисунка 3 видно, что в графиках зависимости  $\eta$  имеются четко выраженные максимумы, причем эти максимумы не совпадают с максимумом спектра поглощения кристалла. КПД по падающей на кристалл энергии достигает 23 %, а по поглощенной – 34 %. Из сравнения зависимости оптической плотности кристалла от длины волны излучения для мощной неполяризованной накачки (кривая 6) с таковой для низкоинтенсивного излучения (кривая 2) видно, что для мощного излучения накачки наблюдается увеличение оптической плотности кристалла в спектральной области 450–510 нм и незначительное изменение  $D$  в диапазоне 575–590 нм.

Сказанное позволяет сделать вывод о том, что под действием мощного излучения накачки в спектральном диапазоне 450–510 нм появляются продукты фотовозбуждения. Предположительно, это могут быть ионы четырехвалентного титана  $\text{Ti}^{4+}$ , которые, вероятно, образуются в результате отрыва электрона при поглощении коротковолнового излучения и эффективно поглощают в сине-зеленой области спектра [4]. При уменьшении интенсивности накачки на заднем фронте импульса будет происходить в возбужденном состоянии быстрый релаксационный возврат электрона к иону титана с образованием снова иона трехвалентного титана, находящегося в возбужденном состоянии. Сказанное подтверждается (рисунок 4) осциллограммами импульсов накачки и генерации для двух характерных длин волн накачки – 470 нм (а) (область затемнения) и 555 нм (б) (область просветления).

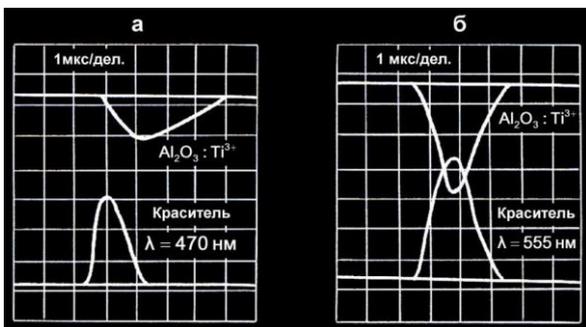


Рисунок 4 – Осциллограммы импульсов генерации лазера на титане (верхний луч) и накачки (нижний луч) при возбуждении излучением лазера на красителях с длиной волны 470 нм (а) и 555 нм (б)

Из сравнения осциллограмм видно, что при возбуждении генерации в коротковолновой области импульс генерации существенно затягивается по сравнению с импульсом накачки, а при возбуждении генерации в длинноволновой области импульс генерации заканчивается практически вместе с импульсом накачки.

Время релаксации четырехвалентного иона титана  $\text{Ti}^{4+}$  в сверхвалентный  $\text{Ti}^{3+}$  можно оценить в  $\sim 3 \text{ мкс}$ .

1. Спектральные характеристики поглощения в канале возбужденных синглетных уровней для этанольных растворов кумариновых, родаминовых и оксазиновых красителей / С. А. Батище [и др.] // Лазеры на основе сложных органических соединений и их применение : тез. III всесоюзной конф. – Минск : Институт физики АН БССР, 1980. – С. 233–235.
2. 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.
3. Батище, С. А. Спектрально-временные особенности возбуждения генерации в лазерах на  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^{3+}$  излучением лазеров на красителях с ламповой накачкой / С. А. Батище, В. В. Тарковский // Весці АН Беларусі. Сер. фіз.-мат. навук. – 1996. – № 4. – С. 71–74.
4. Lacovara, P. Growth Spectroscopy and Lasing of Titanium-Doped Sapphire / P. Lacovara, L. Esterowitz, M. Kokta // IEEE J. of Quant. Electron. – 1985. – Vol. 26, N. 10. – P. 1614–1618.

The effect of induced absorption in the solid active element with titanium sapphire on its generation characteristics under coherent microsecond pumping.

*Крашенинников Сергей Андреевич*, студент 5 курса, физико-технический факультет, ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь, serg777crash@gmail.com.

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

УДК 532.021:022;539.021

М. С. КРЕНЬ

### СВЯЗЬ МЕЖДУ ТЕМПЕРАТУРОЙ И РАЗМЕРОМ КРИСТАЛЛИТОВ С ФОРМОЙ УЗЛОВ ОБРАТНОЙ РЕШЁТКИ

Полуширина рентгеновского рефлекса увеличивается при повышении ( $T$ ) образца и при уменьшении размера его кристаллита ( $L$ ). Для одинаковой полуширины рефлекса устанавливается связь между параметрами  $T$  и  $L$ .

На уширение рентгеновских рефлексов кроме дефектов влияют два фактора: размер кристаллитов, температура образца. Уширение рентгеновского рефлекса описывается полушириной его максимума. Зависимость полуширины от размера кристаллита описывается формулой Шеррера, которая была выведена на основе геометрической модели [1], которая описывается формулой Шеррера:

$$L = \frac{c\lambda}{(\Delta 2\vartheta) - \cos \vartheta} \quad (1)$$

Коэффициент  $c$  в рамках приближений различных авторов может меняться от 0,8 до 2,0.

Одна из задач нашей работы – вывод формулы Шеррера на основе кинематической теории модели, то есть на основе анализа интенсивности или узла обратной решётки.

Если имеется какой-либо объект ( $B$ ) (рисунок 1), на который направлен рентгеновский луч с интенсивностью  $I_0$ , то для определения рассеивающей способности этого объекта надо на свободный электрон направить луч с той же интенсивностью, а затем найти отношение амплитуд  $A_b:A_e$ , что и определит рассеивающую способность ( $f_b$ ) объекта ( $B$ ) в электронных единицах, т.е.  $f_b = A_b/A_e$ . Амплитуды определяются для одинаковых направлений первичного ( $\vec{k}_0$ ) и рассеянного лучей ( $\vec{k}$ ), причём  $|\vec{k}_0| = |\vec{k}| = 1$ .

Если имеется  $N$  объектов с рассеивающими способностями  $f_j (j = 1, 2 \dots N)$ , то результирующая способность всей совокупности определяется суперпозицией волн, рассеянных на этих объектах. Луч, рассеянный на отдельном объекте, может рассеиваться на любом из остальных. Интенсивность дважды рассеянного луча очень мала. Этим рассеянием можно пренебречь. В этом и состоит суть кинематического приближения.

Вектор  $\vec{s}$  имеет размерность обратной длины. Совокупность этих векторов формирует обратное пространство [2]. В кристаллах с их решеточной структурой каждая кристаллографическая плоскость описывается вектором межплоскостного расстояния  $\vec{d}$  (прямое пространство), либо вектором  $\vec{s}$  (обратное пространство). Эти векторы перпендикулярны соответствующей кристаллографической плоскости, причем их скалярное произведение равно единице:

$$(\vec{s} \cdot \vec{d}) = 1. \quad (2)$$

Совокупность узлов обратного пространства, соответствующих кристаллографическим плоскостям,

формирует обратную решётку кристалла.

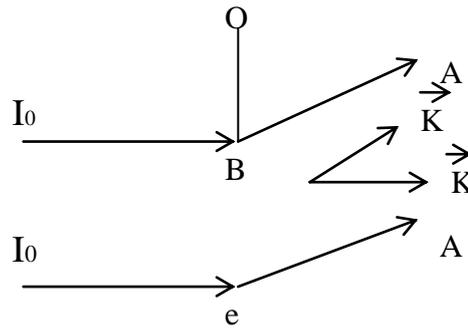


Рисунок 1 – К понятию электронной единицы рассеяния: интенсивность первичного пучка  $I_0$ ;  $A_b; A_e$  – амплитуды рассеянных лучей на объекте (B) и свободном электроне (e),  $k_0; k$  – единичные векторы направления падающего и рассеянного лучей

Чем больше «вес» узла обратной решетки, тем больше интенсивность соответствующего рефлекса, которая определяется структурным фактором. Структурный фактор – это квадрат в общем случае комплексной структурной амплитуды:

$$F^2(s) = F_s \cdot F^*(s). \quad (3)$$

Этот фактор – экспериментально определяемый параметр.

Вторым фактором, влияющим на полуширину рентгеновского рефлекса [3], является температура кристаллита, чем выше ( $T$ ) кристаллита, тем больше полуширина рефлекса. Эта зависимость была предложена Дебаем и проанализирована Валлером.

Подход Дебая-Валлера основан на следующих предположениях, что  $F(hkl)$  в теории Дебая-Валлера имеет вид:

$$\exp 2\pi i [(x + \Delta x)jh + (y + \Delta y)jk + (z + \Delta z)jl], \quad (4)$$

где  $(xyz)_j$  – начальные координаты от  $j$ -го атома,  $\Delta x \Delta y \Delta z$  – увеличение этих координат  $j$ -го атома при увеличении температуры образца. Структурная амплитуда  $F(hkl)$  для кристаллов рассчитывается по формуле:

$$A(S) \Rightarrow F(hkl) = \sum_{j=1}^N f_j(xyz) \cdot \exp 2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j), \quad (5)$$

где  $(hkl)$  – кристаллографические индексы плоскости,  $f_j(xyz)$  – атомные амплитуды рассеяния,  $N$  – число атомов в ячейке кристалла. При смещении атома от идеальных положений на величину  $\Delta r$  усредненная структурная амплитуда равна:

$$F'_j = \sum f_j \cdot \exp [2\pi i S(r_j + \Delta r_j)] = \sum f_j 2\pi i S r_j \cdot \exp 2\pi i S \Delta r_j. \quad (6)$$

Следовательно, если  $F(hkl)$  – структурная амплитуда ненагретого кристалла, то эта величина для нагретого кристалла равна:

$$F_c(hkl) = \exp(-M) \cdot F(hkl). \quad (7)$$

Значение  $M$  зависит от массы атома ( $m$ ), от температуры кристалла ( $T$ ) и от его дебаевской температуры ( $\theta$ ), а также от условий эксперимента ( $\vartheta, \lambda$ ). Если известна идеальная структурная модель, то может быть рассчитана интенсивность «ненагретого» кристалла. Рассмотрим кристалл при низкой температуре и с достаточно крупными кристаллитами. Пусть интенсивности его рефлексов  $I_0(hkl)$ . При диспергировании этого кристалла максимальная интенсивность рефлексов уменьшится и примет значение  $I_L(hkl)$ , где  $L$  – размерный параметр. При этом  $I_0 = I_L \cdot (\Delta 2\vartheta)$ , где  $I_L$ , равно  $I_0/2$ . Если этот же поликристалл с достаточно крупными кристаллитами нагреть, то максимальная интенсивность его рефлексов  $I_T(hkl)$  также уменьшится.

Следовательно, при измельчении частиц от размеров  $L_1$  до  $L_2$  произойдет увеличение  $T_1$  до значений «эффективной» температуры  $T_2$  в соответствии с условием, то есть при  $D = e$  изменение «эффективной» температуры, вызывающей тот же эффект в рентгеновской дифракции [4], равно  $\Delta T \approx 1000K$ .

1. Гинье, А. Рентгенография кристаллов / А. Гинье. – М.: Гос. изд-во физ.-мат. лит., 1961. – 604 с.
2. Лиопо, В. А. Практическая рентгеновская дифрактометрия / В. А. Лиопо, Г. А. Кузнецова. В. М. Калихман, В. А. Война. – Иркутск : Изд-во ИГУ, 2010. – 159 с.
3. Вайнштейн, Б. К. Современная кристаллография / Б. К. Вайнштейн. – М. : Наука, 1979. – Т. 1. – 383 с.
4. Лиопо, В. А. Рентгеновская дифрактометрия / В. А. Лиопо, В. В. Война. – Гродно : ГрГУ, 2003. – 171 с.

Half width of x-ray reflexes increases when either the size of crystallites decreases or the temperature increases. The half width of x-ray reflexes is a function of the crystallite size.

*Крень Максим Сергеевич*, студент 5 курса, физико-технический факультет, ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь, 5145825@mail.ru.

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

УДК 539.25(546.87+546.811)

А. В. КУШНЕРОВ

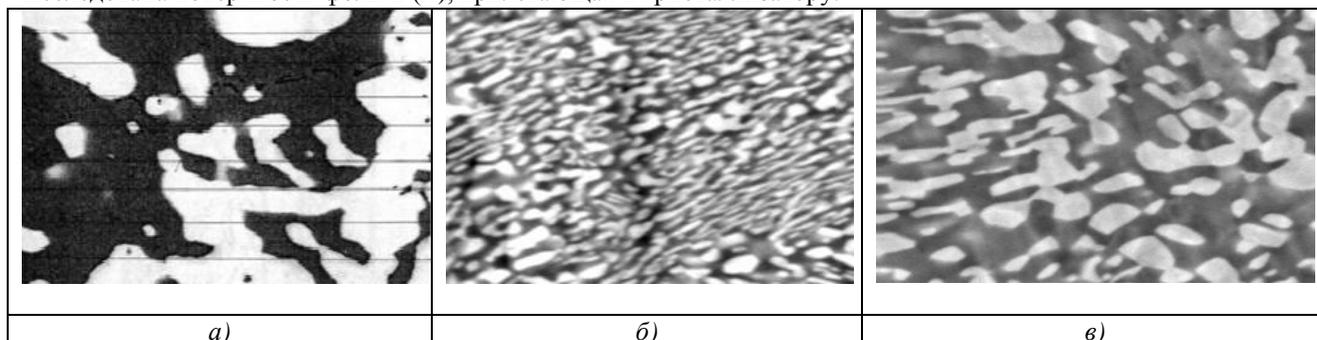
### ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ БЫСТРОЗАТВЕРДЕВШЕЙ ЭВТЕКТИКИ ВИСМУТ-ОЛОВО, ЛЕГИРОВАННОЙ ИНДИЕМ

Обсуждаются результаты исследования микроструктуры быстрозатвердевшей эвтектики (BiSn), дополнительно легированной 2 мас. % In. Сплав имеет дисперсную структуру и состоит из Bi, Sn и  $\epsilon$ -фазы. Определены объемная доля фаз, распределение хорд случайных секущих на сечениях выделений фаз и удельная поверхность межфазных границ.

Легкоплавкие припои, содержащие такие компоненты, как, например, ртуть, свинец, кадмий, оказывают вредное воздействие на окружающую среду и здоровье человека. В связи с этим в настоящее время идет активный поиск новых сплавов, в составе которых вышеуказанные компоненты заменены менее опасными. Такими заменителями являются висмут, цинк, олово и индий [1]. В связи с более высокой стоимостью индия и олова целесообразно легкоплавкие материалы на их основе целесообразно получать ресурсо- и энергосберегающими технологиями, к которым относится высокоскоростное затвердевание [2–4]. Эвтектика (BiSn), дополнительно легированная индием исследована в качестве потенциального кандидата на использование в качестве припоя, основными преимуществами которого является: низкая температура плавления в диапазоне 65–100 °С [5]. В связи с этим данной работе проведены исследования микроструктуры быстрозатвердевшей фольги и массивных образцов сплава (BiSn) – 2 мас. % In.

Сплав для исследований был изготовлен сплавлением компонентов в кварцевой ампуле. Фольга получена методом центробежного затвердевания (ЦБЗ). В ЦБЗ методе капля массой (~ 0,2 г) 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  $10^5$ – $10^6$  К/с. Исследование микроструктуры образцов проводилось на электронном микроскопе LEO 1455VP. Выдержка фольги проводилась при комнатной температуре 5 часов и 50 часов, со времени получения фольги. Исследование параметров микроструктуры проводилось с помощью метода случайных секущих. Определены объемная доля фаз и средняя хорда случайных секущих на сечениях фаз. Относительная погрешность определения параметров микроструктуры не превышает 9 %.

Изображения микроструктуры массивного образца (а) и быстрозатвердевших фольг сплава (BiSn) – 2 мас. % In, выдержанных в течение 5 (б) и 50 (в) часов при комнатной температуре, представлены на рисунке 1. Исследована поверхность фольги (А), прилегающая к кристаллизатору.



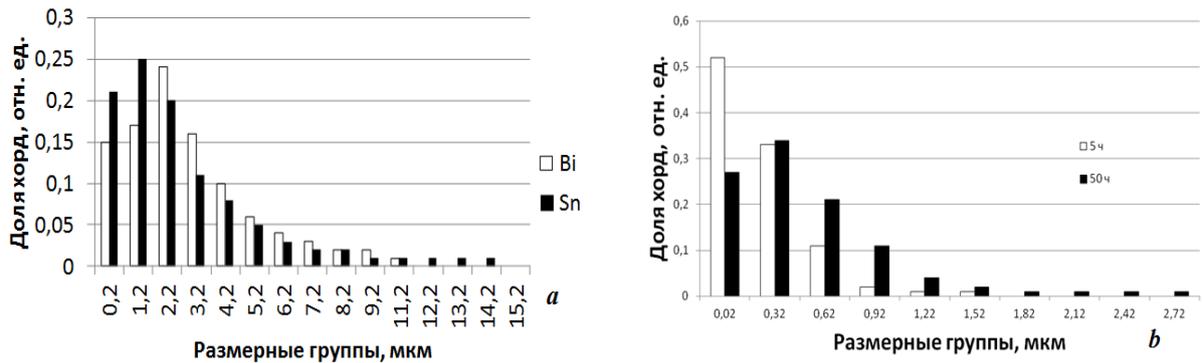
**Рисунок 1 – Микроструктура поверхности массивного образца (а), поверхности А фольги (5 часов выдержки) (б), поверхности А фольги (50 часов выдержки) (в) сплава (BiSn) – 2 мас. % In**

На изображениях микроструктуры сплава наблюдаются белые, черные и серые области. В ходе исследования методом рентгеноспектрального микроанализа было установлено, что белой областью является висмут, черной – олово, а серой – соединение InBi (ε-фаза). По сравнению с массивным образцом фольга имеет более дисперсную структуру. Для фольги характерна макроскопическая однородное распределение выделений фаз, что положительно влияет технологические параметры сплава при использовании его в качестве припоя. Значения объемной доли и средних размеров хорд случайных секущих, расположенных на сечении выделенных фаз, представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Параметры микроструктуры исследуемых образцов

Параметр	Массивный образец			Поверхность фольги А (5 часов)		Поверхность А (50 часов)	
	Sn	BiIn	Bi	Sn	Bi	Sn	Bi
V	0,49	0,01	0,48	0,36	0,58	0,45	0,49
d, мкм	3,40	1,2	3,31	0,36	0,42	0,63	0,64

Полученные результаты объемной доли фаз показывают, что преобладающим элементом в нашей структуре являются фазы Bi и Sn, каждая из которых занимает большую часть всей структуры, реже всего встречается фаза BiIn. В зависимости от времени выдержки происходит укрупнение структуры с увеличением времени выдержки. На рисунке 2 представлены гистограммы распределения хорд случайных секущих по размерным группам. Гистограмма массивного образца имеет куполообразную форму с максимумом хорд 1,2–2,2 мкм для фазы Sn и 2,2–3,2 мкм для фазы Bi. Анализируя аналогичную гистограмму для фольги, можно сказать, что с увеличением времени выдержки средние хорды случайных секущих, расположенные на выделениях олова и висмута, увеличиваются. Средние хорды случайных секущих массивных образцов и фольг отличается в 8–10 раз.



**Рисунок 2 – Гистограммы распределения хорд секущих для массивного образца(а) и фазы Bi для фольги в зависимости от времени выдержки (б)**

В таблице 2 представлены полученные результаты для удельной поверхности межфазных границ быстротвердевшего сплава Sn-Bi. С увеличением времени выдержки при комнатной температуре происходит ее уменьшение.

Таблица 2 – Удельная поверхность межфазных границ сплава (BiSn) – 2 масс. % In

Образец	$S_{Bi-Sn}, \text{мкм}^{-1}$
Поверхность А 5 часов выдержки	4,9
Поверхность А 50 часов выдержки	3,0

Таким образом, установлено: 1) микроструктура фольги более дисперсная, чем микроструктура массивного образца; 2) с увеличением выдержки фольг при комнатной температуре происходит огрубление структуры (увеличивается длина средней хорды) и уменьшается удельная поверхность межфазной границы.

*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. Скуридин, 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 (BiSn) – 2 % In 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 5 курса, физический факультет, БГУ, Минск, Беларусь.

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

УДК 582.29,581.5,550.462

Т. В. ЛАПАНИК

### СТРУКТУРНЫЕ И ПАРАМАГНИТНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ХИТОЗАН-МЕЛАНИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ

При помощи ЭПР спектрометра и растрового микроскопа были изучены парамагнитные и структурные свойства меланиновых пигментов и криогелей хитозана и хитозан-меланинового комплекса.

Комплекс биополимеров хитин-меланиновой природы в настоящее время используется при создании как пищевых добавок, так и косметических средств. Помимо этого, выделяют отдельные направления, при исследовании биополимеров меланиновой природы, это защита человеческого организма от загрязнения тяжелыми металлами, от действия ионизирующей радиации и ультрафиолетового облучения. Техногенные нагрузки на окружающую среду привели к ее критическому загрязнению, поэтому актуальными являются мероприятия по удалению тяжелых металлов на пути попадания в человеческий организм или создание внутренних энтеросорбентов. Особый интерес биополимеры меланиновой природы представляют в качестве базового материала при развитии технологии синтеза и диагностики качества композиционных систем, с наноразмерными металлическими включениями.

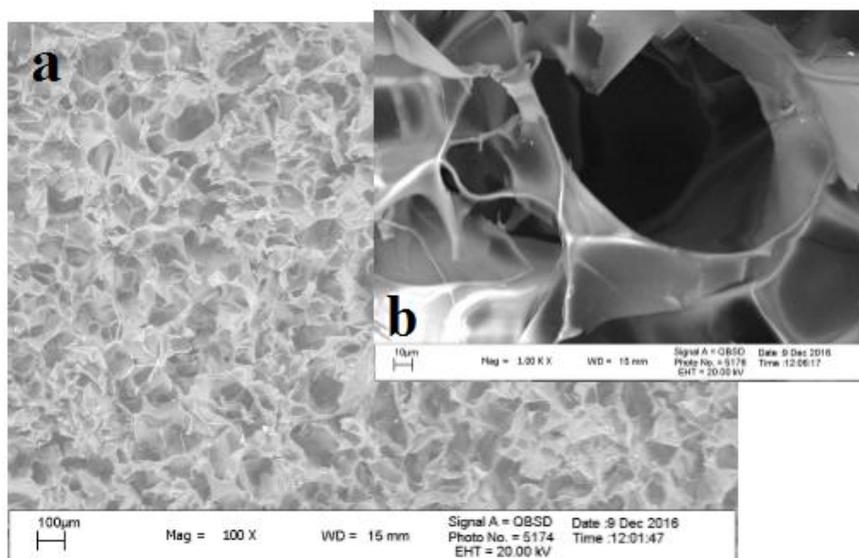
Объектами изучения стали как исходные меланиновые пигменты, хитозановый криогель, так и хитозан-меланиновые комплексы. Криогель, хитозана или хитозан-меланинового комплекса, был шит глутаровым альдегидом, а затем лиофильно высушен. При этом использовался либо чистый меланин, либо легированный ионами кобальта. Полученные данные были сопоставлены с проведенными ранее исследованиями образцов меланина, полученных при добавлении к растворам меланина солей  $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ,  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  и  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ . Изучение микроструктуры части образцов проведено на растровом электронном микроскопе LEO 1455VP с рентгеноспектральным микроанализатором, позволяющим определять элементный состав и распределение компонент, а также дифракционной приставкой фазового анализа, с помощью которой исследовалась структура и текстура. Исследование электронного парамагнитного резонанса образцов проводили на спектрометре Varian, работающем в X-диапазоне, при комнатной температуре.

Таблица 1 – ЭПР характеристики образцов

Образец	ПМЦ, * $10^{17}$ спин/г	g-фактор	$\Delta H$ , Гс	A/B
исходный меланин	3,94	2,0037	4,8	1,05
меланин + ацетат Со	0,24	2,0037	7,5	1,11
Криогель хитозан	1,7	2,0035	11,5	0,8
Криогель хитозан + Со	3,0	2,0029	11,5	0,8
Криогель хитозан + меланин+ Со	1,5	2,0024	12	0,9

Криогель хитозан + меланин	3,8	2,0033	9	0,9
----------------------------	-----	--------	---	-----

Меланиновые пигменты, независимо от своего происхождения и структурных особенностей, характеризуются стабильным парамагнитным поглощением, близким по своим качественным характеристикам к поглощению свободного электрона [5]. В таблице представлены основные параметры спектров ЭПР исследованных образцов. Сигнал исходного меланина имеет слегка асимметричную линию спектра с шириной 4.8 Гс и  $g$ -фактором 2.0037, что является характерным для меланиновых пигментов, концентрация ПМЦ  $\sim 4 \times 10^{17}$  спин/г. Образование комплексов меланин-металл приводит к снижению интенсивности данного сигнала ЭПР, при этом наблюдается значительное уширение линии и увеличение степени асимметрии сигнала (таблица 1). Последнее может свидетельствовать о присутствии в структуре двух типов парамагнитных центров.



**Рисунок 1 – Изображение микроструктуры хитозан-меланинового комплекса  
а – увеличение в 100 раз, б – увеличение в 1000 раз**

По результатам исследования на растровом электронном микроскопе видно, что микроструктура хитозан-меланинового криогеля представляет собой неупорядоченную пористую сетку. Аналогичная структура наблюдается и для допированного кобальтом хитозан-меланинового криогеля. Элементарный состав показал не только содержание С, О и N, но и присутствие Со в допированных образцах. Это объясняется сорбционными свойствами меланина и хитозана.

Таким образом, нами были изучены некоторые физико-химические характеристики исходных меланинов и хитозан-меланиновых комплексов, и их способность к накоплению ионов кобальта. На основании данных ЭПР-спектроскопии и микроструктурного анализа, а также анализа элементного состава, можно заключить, что исходные меланины имеют в своем составе радикалы бензо-семихиноновой природы. Наличие в биополимерах ионов кобальта приводит к существенному уширению линии сигнала ЭПР, при этом концентрация парамагнитных центров уменьшается в два раза. На основании полученных результатов возможно дальнейшее исследование антиоксидантного действия меланинов, хитин-меланиновых комплексов, а также хитозанов, и выявление структурно функциональных особенностей этих полимеров.

#### Список литературы

1. Азарко, И. И. Изменение свободнорадикального состояния меланиновых полимеров в комплексах с металлами / И. И. Азарко, Н. В. Гавриленко, И. А. Карпович, Л. В. Оджаева, Т. А. Кукулянская, Н. В. Сушинская // Вузовская наука, промышленность, международное сотрудничество : сб. науч. тр. 5-й междунар. науч.-практ. конф., Минск 13–15 октября 2004 г. / БГУ. – Минск, 2004. – С. 221–223.
2. Химия растительного сырья. / И. Е. Велешко, А. Н. Велешко, Е. В. Румянцева [и др.] // Сорбция радионуклидов хитин-меланин глюконовым комплексом микотон. – 2011. – № 4. – С. 39–39.
3. Никоноров, В. В. Высокомолекулярные соединения. / В. В. Никоноров, Р. В. Иванов, Н. Р. Кильдеева, Л. Н. Булатникова, В. И. Лозинский // Синтез и свойства криогелей хитозана, сшитого глутаровым альдегидом. Серия А. – 2010. – Т. 52, № 8. – С. 1436–1443.
4. Kurchenko, V. P. Physicochemical Properties of Chitin-Melanin and Melanoprotein Complexes from Bee Corpses / V. P. Kurchenko, T. A. Kukulyanskaya, I. I. Azarko, Yu. Zueva O., R. G. Khizmatullin and V. P. Varlamov // Прикладная биохимия и микробиология. – 2006. – Т. 42, № 3. – Р. 331–334.

By means of EPR of a spectrometer and a raster microscope paramagnetic and structural properties the melaninovykh of pigments and cryogels of chitosan and complex chitosan-melaninovygo were studied.

*Лапанік Тат'яна Владимировна*, студентка 4 курса, физический факультет, БГУ, Минск, Беларусь, neya95@mail.ru.

Научный руководитель – *Азарко Игорь Иосифович*, кандидат физико-математических наук, БГУ, Минск, Беларусь, azarko@bsu.by.

УДК 621.385.833

П. С. ЛУНЦЕВИЧ

## **ПОЛУЧЕНИЕ АЛМАЗОПОДОБНЫХ ПЛЁНОК МЕТОДОМ ПРЯМОГО ОСАЖДЕНИЯ ИЗ ИОННОГО ПУЧКА**

Представлены результаты экспериментальных исследований процесса получения алмазоподобного углеродного покрытия для просветления ИК оптических элементов.

Внедрение оптических приборов и методов исследования в различные области науки и техники приводит к необходимости создания просветляющих структур на основе диэлектрических и металлических слоев не только с повышенными требованиями к их свойствам, но и заданному их сочетанию. Это в первую очередь оптические, физико-механические, химические и другие свойства. Из оптических свойств следует упомянуть непрерывно расширяющийся спектральный диапазон работы приборов, ужесточение требований к лучевой стойкости и прочности покрытий, сочетание возможности отражения (пропускания) и формирования волнового фронта отражённого (прошедшего) излучения. Кроме того, набор стабильных, устойчивых к агрессивным средам плёнокообразующих материалов невелик.

Данные конструкции просветляющих покрытий успешно используются в производстве оптических изделий. В данной работе мы изучаем параметры алмазоподобного углеродного покрытия для защиты и просветления кремниевых оптических элементов в ИК диапазоне. Так как естественное спектральное окно прозрачности атмосфера находится в пределах от 3 до 5 мкм и от 8 до 12 мкм, а кремневая оптика прозрачна в первом из них, то интерес представляет просветление именно для участка от 3 до 5 мкм. Одним из наиболее перспективном покрытии для просветления кремниевых оптических элементов является алмазоподобное углеродное покрытие (АПП) DLC (diamond like carbon – алмазоподобный углерод), возможно, одно из самых прочных оптических покрытий, которое кроме просветления обеспечивает высокие защитные свойства поверхности и успешно сопротивляется абразивам, солям, кислотам, щелочам и маслам. Чаще всего это покрытие используется для кремниевых и германиевых окон, применяется в специальной технике, и системах безопасности на транспорте в наружных тепловизорах. АПП защищает внешние оптические поверхности от абразивных частиц в воздухе, от морской воды, машинного топлива и масла, высокой влажности, неправильного обращения и т. п.

Покрытие (пленка) твердого углерода, нанесенная специальным методом, сочетает высокие защитные свойства и хорошее просветляющее действие. АПП за счет близости параметров кристаллической решетки и ТКЛР, имеет очень хорошую адгезию к германию и кремнию. Одни из основных оптических характеристик АПП, поглощение и рассеяние во всем инфракрасном диапазоне длин волн, зависят от вида структуры АПП. Имея показатель преломления порядка 2,0, DLC обладает хорошим широкополосным просветляющим действием, как на германий, так и на кремний. На рисунке 1 приведена схема эксперимента.

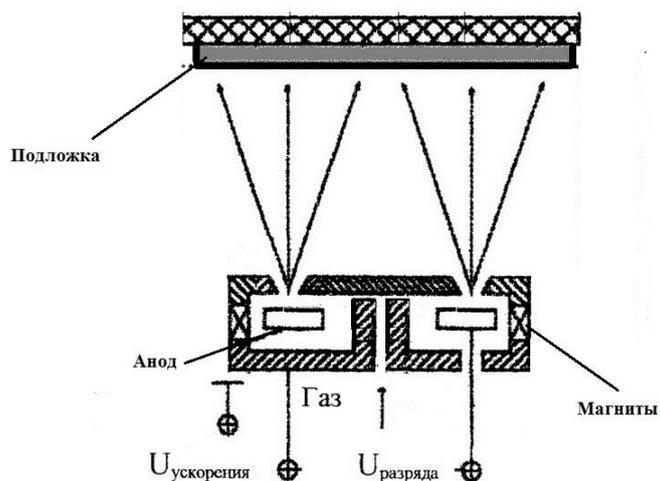


Рисунок 1 – Схема процесса осаждения алмазоподобного покрытия

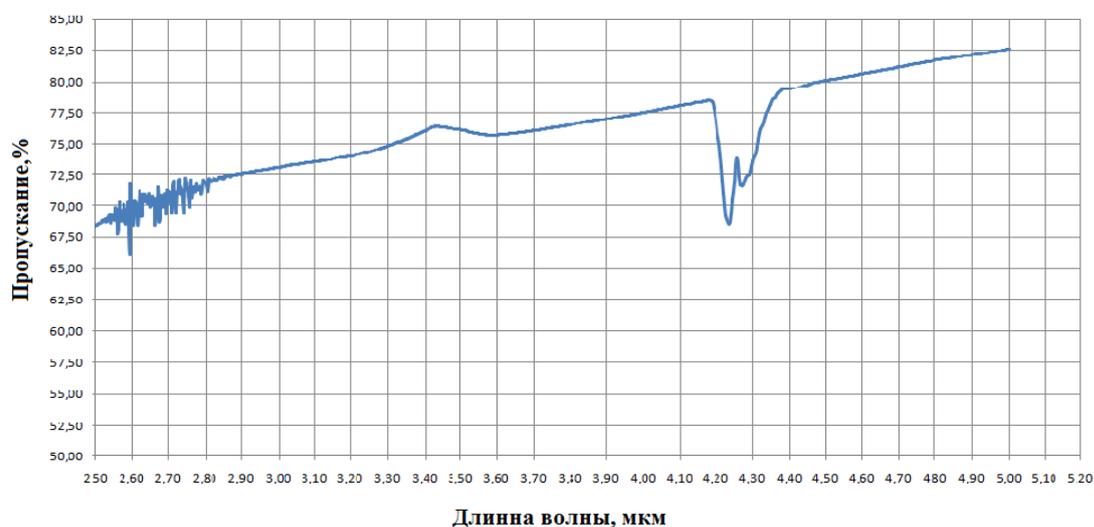


Рисунок 2 – Спектр пропускания подложки Si с покрытием DLC с одной стороны

Исследования проводились на установке «Diamond» производства ООО «Изовак-Технологии». Установка оснащена спиральным механическим вакуумным насосом AnestIwataISP-500B для предварительной откачки и двумя турбомолекулярными насосами «EDWARDS» STP-IXR1606. V2304LM для высоковакуумной откачки.

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 см куб.

Для получения алмазоподобного покрытия использовался углеродосодержащий газ с предварительной ионно-лучевой очисткой. На рисунках 2 и 3 приведены результаты исследований подложек из оптического кремния толщиной 2 мм с односторонним и двухсторонним просветлением АПП соответственно. Покрытия наносились при напряжении разряда 1,5 кВ и токе 0,4А в течение 25 минут.

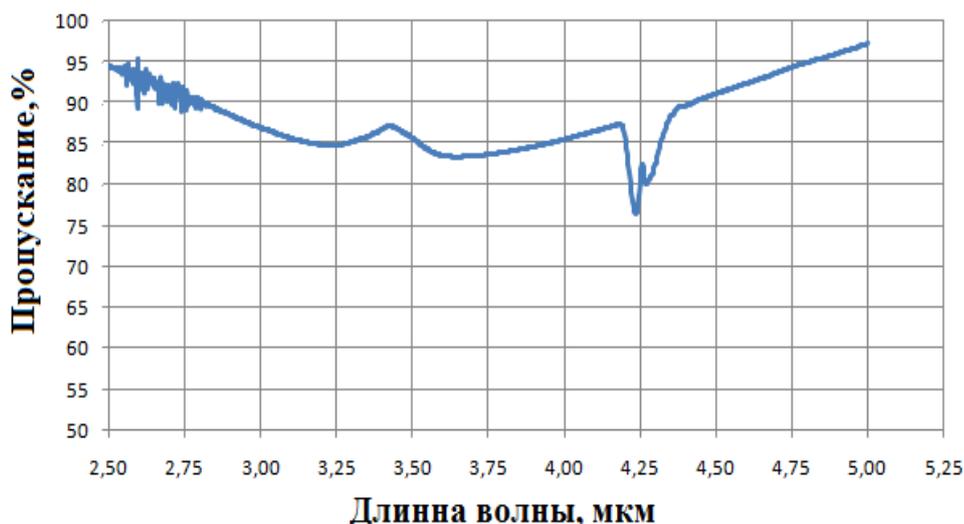


Рисунок 3 – Спектр пропускания подложки Si с покрытием DLC с двух сторон

Из спектральных зависимостей видно, что одностороннее просветление имеет процент пропускания порядка 75 в диапазоне длин волн от 2,5 до 5 мкм. А двустороннее – порядка 90 % в том же диапазоне длин волн. Из полученных экспериментальных результатов следует, что предложенный метод пригоден для создания защитных и просветляющих покрытий кремниевых и германиевых оптических элементов для ИК диапазона.

#### Список литературы

1. Bewilogua, K. History diamond-like carbon films – From first experiments to worldwide applications / K. Bewilogua, D. Hofman // Surf. & Coat. Tech. – 2014. – Vol. 242. – P. 214–225.
2. Grill, A. Diamond-like carbon: state of the art / A. Grill // Diam & Rel. Mat. – 1999. – Vol. 8. – P. 428–434.

The experimental research results of diamond-like carbon antireflection coating deposition process on IR optic element are presented.

Лунцевич Павел Сергеевич, магистрант, факультет радиотехники и электроники, БГУИР, Минск, Беларусь, gamm.beat.220v@gmail.com.

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

УДК 539.1

А. В. ЛЯВШУК, И. А. ЛЯВШУК

### ФЕНОМЕН ПОВЕРХНОСТНОГО КВАНТОВОГО БАРЬЕРА ПРИ СОЗДАНИИ КОМПОЗИТОВ С УЛЬТРАДИСПЕРСНЫМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ-МОДИФИКАТОРАМИ

Описаны квантовые поверхностные эффекты, определяющие поведение электронов на границе двух сред и влияющие на электронные свойства наночастиц, модифицирующих физические свойства композиционных материалов.

Идеальная модель поверхности объекта представляет собой двухмерный геометрический образ, по одну сторону которого находятся атомы (молекулы) вещества объекта, а по другую – отсутствуют. Реальная поверхность физического объекта представляет собой общую часть двух смежных областей пространства. В физике конденсированного состояния ее принято называть поверхностным слоем. Его толщина определяется числом  $n$  приповерхностных слоев атомов, энергетическое состояние которых отличается от энергетического состояния атомов, находящихся в объеме объекта. Для кристаллических тел, как правило,  $0 < n \leq 7$  [1].

Специфика данного состояния связана с поведением электроной плазмы, объясняющим появление на границе твердых тел потенциального поверхностного барьера, ограничивающего движение электронов. Его наличие обуславливает феномены термоэлектронной эмиссии и фотоэлектрического эффекта. Оба эти эффекта были бы невозможны, если бы потенциальный барьер был бесконечно высоким ( $U \rightarrow \infty$ ). Если  $U$  имеет конечную величину, то в металле, вследствие стохастического характера движения электронов, найдутся и такие, у которых кинетическая энергия  $K > U$ . Такие электроны могут выйти за пределы образца, если вектор

их скорости направлен в сторону поверхности. Даже если энергия электронов меньше, то они могут выйти в результате туннельного эффекта. Эффект термоэлектронной эмиссии проявляется в увеличении числа таких электронов при росте температуры. В свою очередь, фотоэлектрический эффект заключается в «выбивании» электронов из металла световым лучом. Уравнение фотоэффекта было получено А. Эйнштейном и имеет вид:

$$h\nu = (\hbar\omega) = \frac{mv^2}{2} + A, \quad (1)$$

где  $\nu, \omega$  – частота падающего на металл света,  $\frac{mv^2}{2}$  – кинетическая энергия фотоэлектрона,  $A$  – работа выхода по преодолению поверхностного барьера. При фотоэффекте электроны, выбитые из металла, затем возвращаются в объем образца, а им на смену приходят новые. Их число падает с уменьшением интенсивности светового пучка. Таким образом потенциал гладко уменьшается в пространстве, прилегающем к поверхности кристалла, а следовательно, потенциальный барьер не «обрывается» на поверхности кристалла, хотя за ее пределами утрачивает П-образную форму, которая в объеме образца обусловлена периодичностью потенциала. Форма поверхностного барьера зависит от состояния атомов на поверхности, которая встречается в моделях периодического распределения потенциала. Вблизи поверхности высота барьера увеличивается. За пределом поверхности потенциал уменьшается по условию  $U \sim \exp(-\alpha x)$ , где  $\alpha$  – коэффициент затухания потенциала, а  $x$  – ось, нормальная к поверхности (см. рисунок 1) [3].

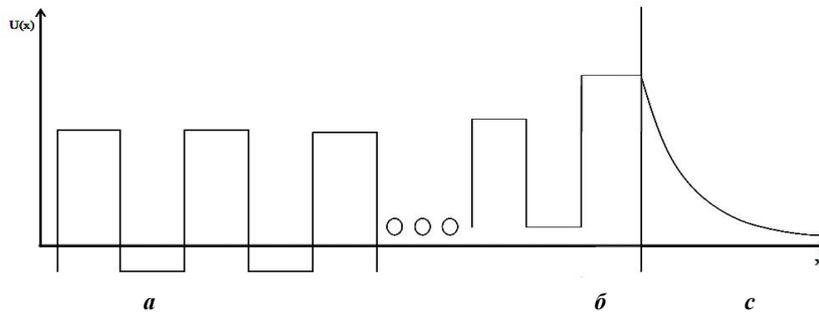


Рисунок 1 –  $U(x)$  – потенциал: а) в объеме кристалла, б) в приповерхностном слое, с – поверхность кристалла

В связи с наномасштабностью толщины поверхностного слоя в трехмерном случае движение в нем электронов вдоль оси  $x$  описывается в рамках квантовой механики путем решения типичной барьерной задачи на основании уравнения Шредингера

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + U(x)\psi(x) = E\psi(x), \quad (2)$$

а движение вдоль осей  $y, z$  – в рамках классических представлений. Потенциал в плоскости ( $yz$ ) описывается:

$$U(yz) = U_0(yz) \exp(k_y y + k_z z). \quad (3)$$

С учетом периодичности структуры кристалла волновая функция в плоскости ( $xyz$ ) имеет вид:

$$\psi(xyz) = \psi_0(xyz) \exp(k_x x + k_y y + k_z z). \quad (4)$$

Если энергия электрона в кристалле попадает в одну из запрещенных зон, то может возникнуть волна, запертая вблизи поверхности. Из-за потенциального барьера на границе она неспособна уйти в прилегающую среду, а из-за брэгговской дифракции – проникнуть в объем за пределы поверхностного слоя. Поэтому она вынуждена распространяться вдоль поверхности, как бы отражаясь от двух непроницаемых, «зеркальных» стенок. Такая локализованная в приповерхностном слое волна называется таммовским состоянием, которое определяет специфику электронных свойств твердых тел.

В связи с потребностью в композиционных материалах, содержащих ультрадисперсные металлические добавки-модификаторы, исследования причин изменения электронных свойств наночастиц металлов по сравнению с их объемными аналогами на основе квантово-механической теории приобрели прикладное значение. В работе [2] теоретически обосновано демонстрируемое в эксперименте поведение показателя прочности композитного материала в зависимости от наличия ультрадисперсного модификатора. Обоснование исходит из факта, что в наномасштабном диапазоне между размерными и энергетическими характеристиками частиц присутствует ярко выраженная связь, требующая для своего описания применения дебаевских параметров. При размере частицы меньшем, чем дебаевская длина ( $\lambda_D$ ), и импульс, и энергия имеют значения отличные от дебаевских параметров и зависят от размера образца. Анализ соотношения неопределенности

демонстрирует, что при переходе из макромасштабного диапазона в наномасштабный диапазон электрон «размазывается» по пространству частицы. Для описания данного состояния используется уже не адиабатическое одноэлектронное приближение (модель свободного электрона), а модель «электронного желе», кванты волн электронного возбуждения которого названы плазмонами. В связи с тем, что электроны в кристалле не только описываются уравнением Шредингера, но и подчиняются законам решеточной симметрии, волновая функция электрона в поле периодического потенциала с периодом решетки  $a$  имеет тот же вид, что и  $\Psi(a)$  для свободного электрона, но амплитуда волновой функции модулируется уравнением Блоха и вытекающим из него Борна-Кармана, зависящей от размера образца.

Наночастицы получают путем диспергирования крупных образцов и путем конденсации из газовой или жидкой среды. В обоих случаях невозможно добиться, чтобы наночастицы были электростатически нейтральны. Модельный расчет кулоновского взаимодействия, произведенный в [4], демонстрирует, что при наличии на наночастицах избыточного заряда, даже равного элементарному, их модифицирующая активность является значительной. В металлах появление избыточных зарядов обусловлено разницей уровней Ферми атомов на контактирующих гранях кристаллитов. В диэлектриках заряды на поверхностях наночастицы могут появиться вследствие барьерного эффекта, обуславливающего неравномерный переход носителей зарядов на ювенильные поверхности.

Форма (высота и профиль) поверхностного барьера задается фактом наличия или отсутствия дефектов в поверхностном слое кристалла. При отсутствии дефектов, поведение электронов укладывается в рамки рассмотренных выше моделей. В наномасштабном диапазоне учет феномена поверхностного барьера становится решающим фактором обуславливающим управление модифицирующей активностью ультрадисперсных наполнителей-модификаторов и, соответственно, физическими свойствами композитов.

#### Список литературы

1. Дункен, Х. Квантовая химия адсорбции на поверхности твердых тел / Х. Дункен, В. Лыгин. – М.: Мир, 1980. – 288 с.
2. Лиопо, В. А. Влияние размера металлических кристаллитов на их физические свойства / В. А. Лиопо, Е. В. Овчинников, В. А. Струк, А. Л. Ситкевич, Ю. Г. Маркевич // Горная механика и машиностроение. – 2016. – № 4. – С. 85–93.
3. Mitin, V. V. Quantum mechanics for nanostructures / V. V. Mitin, D. I. Sementsov, N. Z. Vagidov // Cambridge University Press. – 2010. – 431 p.
4. Лиопо, В. А. Физические основы возникновения активных зарядовых центров на наночастицах металлов и диэлектриков / В. А. Лиопо, В. А. Струк, Е. В. Овчинников // Веснік ГрДУ імя Янкі Купалы. Сер 6, Тэхніка. – 2013. – № 2 (154). – С. 12–3.

The author describes quantum superficial effects that determine the behavior of electrons at the border of the two environments, affecting electronic properties of nanoparticles, modifying the physical properties of the composite materials.

*Лявишук Александр Владимирович*, аспирант, факультет инженерного менеджмента, Познаньский политехнический университет, Познань, Польша, alex.liaushuk@gmail.com.

*Лявишук Ирена Александровна*, старший преподаватель кафедры информационных систем и технологий, физико-технический факультет, ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь, iliaushuk@gmail.com.

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

УДК 504.453;502.2.08;543.427.4

Д. Ю. МАЕР, С. Н. АНУЧИН

### МОНИТОРИНГ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ТЯЖЁЛЫМИ МЕТАЛЛАМИ БИО- И ГИДРОКОМПОНЕНТОВ р. ГОРОДНИЧАНКИ

Представлены результаты определения тяжелых металлов и микроэлементов в почве, воде и донных отложениях р. Городничанки, в разных районах Гродно, методом рентгенофлуорисцентного анализа. Во всех исследуемых зонах обнаружены тяжелые металлы и превышение предельно допустимых концентраций некоторыми из них.

Из большого числа разнообразных химических веществ, поступающих в окружающую среду из антропогенных источников, особое место занимают тяжелые металлы. В связи с увеличивающимся загрязнением биосферы особый интерес и важное практическое значение имеет, с одной стороны, познание механизмов и закономерностей поведения и распределения тяжелых металлов в окружающей среде, с другой, – тот факт, что свыше 90 % всех болезней человека прямо или косвенно связано с состоянием окружающей среды, которая является либо причиной возникновения заболеваний, либо способствует их развитию [1]. Попавшие в окружающую среду соединения тяжелых металлов загрязняют атмосферный воздух, воду, почву, попадают в растения и организмы животных, населяющих данную местность. Миграция металлов в биосфере позволяет объяснить пути поступления их в организм человека [2].

Цель данного исследования заключалась в изучении химического состава био- и гидрокомпонентов реки Городничанки в различных зонах г. Гродно.

**Материалы и методы.** Объектами исследования являются образцы почвы, воды и донных отложений, отобранные в 4 зонах г. Гродно, вдоль р. Городничанки, с различной степенью антропогенной нагрузки и видами техногенного воздействия. 1 зона – исток р. Городничанки, в районе д. Малышино, зона 2 – район зоопарка, между улицами Буденого и Ожешко, зона 3 – в районе Швейцарской долины, ул. Виленская, зона 4 – место впадения р. Городничанки в р. Неман, ул. Старозамковая.

Для проведения исследований отбирались слои почвы с глубины 5 и 20 см, вода и донные отложения верхнего слоя реки Городничанки. Содержание тяжелых металлов и микроэлементов в образцах определяли рентгенофлуоресцентным методом на спектрометре энергий рентгеновских излучений СЕР-01 согласно методике 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 рентгенофлуоресценции с использованием спектрометра энергий рентгеновского излучения СЕР-01» [3, 4].

**Результаты и их обсуждение.** Во всех исследуемых пробах были обнаружены в значительных количествах такие элементы, как К, Са, Сl, S и Fe, по содержанию в почвах и воде, во всех пробах, преобладает Са и в меньших количествах К и S. Также в отобранных пробах были обнаружены в малых количествах Hg, Cd, Sn, Pb, Zn, Mo, Ni, из них в районе деревни Малышино преобладают в почвах Cd, Sn, Zn, Mo, Ni, а в воде – Pb и Zn. В отобранных пробах, возле зоопарка и в районе Швейцарской долины, в почве преобладают Zn, Mo, Ni, а в воде – Pb и Zn. В месте, где р. Городничанка впадает в Неман, в наибольших количествах содержатся в почве Cd, Sn, Pb, Zn, Mo, Ni, в пробах воды и донных отложений – Zn.

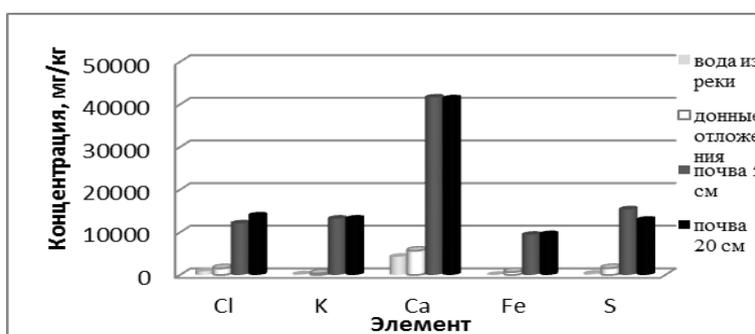


Рисунок 1 – Содержание микроэлементов в устье р. Гордничанки (зона 1)

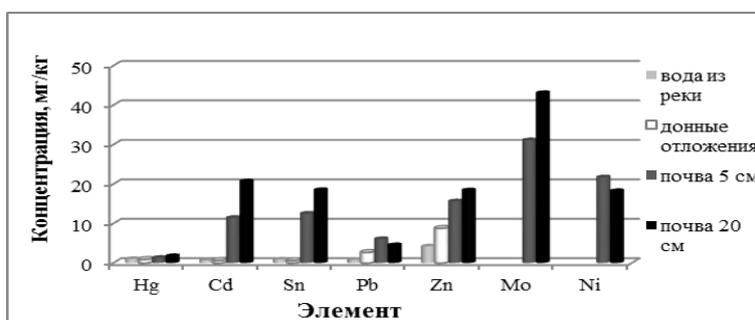


Рисунок 2 – Содержание тяжёлых металлов в устье р. Городничанки (зона 1)

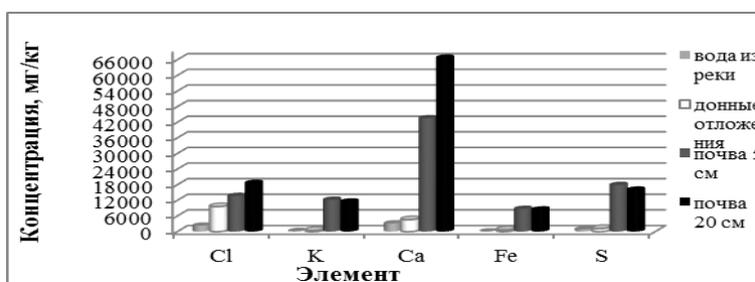


Рисунок 3 – Содержание микроэлементов в районе зоопарка (зона 2)

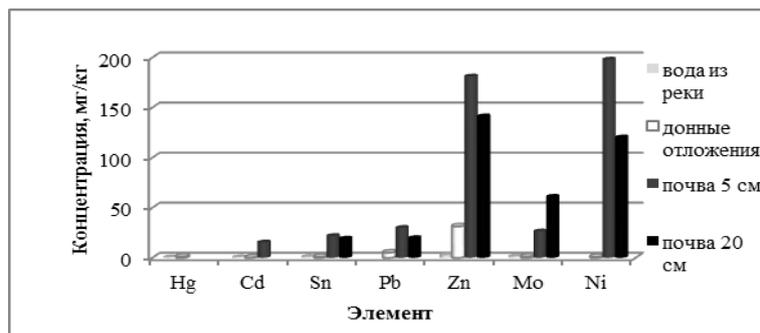


Рисунок 4 – Содержание тяжёлых металлов в районе зоопарка (зона 2)

Наименьшие концентрации тяжелых металлов обнаружены у истока р. Городничанки (1 зона). Наибольшие концентрации наблюдаются в зоне 2, что, скорее всего, связано с нахождением ее в центре города.

В зоне 1 выявлено превышение предельно допустимых концентраций (ПДК) таких элементов, как Ni, Cd в воде и донных отложениях, Ni, Cd, Sn, Zn в почве. В зоне 2 в почве – Ni, Cd, Sn, Zn, в воде и донных отложениях – Ni, Pb, Cd, Sn, в 3 зоне превышено содержание ПДК в воде и донных отложениях – Ni, Pb, Sn, Mo, а в почве – Ni, Cd, Sn, Zn. В 4 зоне обнаружены превышения ПДК таких же элементов, как и в 3 предыдущих зонах.

Нахождение элементов в почве выше, чем в воде и донных отложениях, что может свидетельствовать о миграции обнаруженных элементов.

Все проанализированные пробы содержат тяжелые металлы. Концентрация некоторых тяжелых металлов в почве (Ni, Cd, Sn, Zn, Mo), воде и донных отложениях (Ni, Pb, Cd) значительно превышает ПДК, приблизительно в 2 раза. Для уменьшения выбросов тяжелых металлов в р. Городничанку, следует осуществлять контроль за предприятиями, являющимися источником этих выбросов, в исследуемых зонах, улучшить предварительную очистку и осуществлять мониторинг загрязнения тяжелыми металлами р. Городничанки и прилегающих районов.

#### Список литературы

1. Алексеев, Ю. В. Тяжелые металлы в почвах и растениях / Ю. В. Алексеев – Л. : Агропромиздат., 1987. – 142 с.
2. Виноградов, А. П. Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах / А. П. Виноградов. – М. : Изд-во АН СССР, 1953. – 237 с.
3. Рентгенофлуоресцентный метод анализа : методические указания к лабораторным работам / сост.: А. А. Комисаренко, С. Б. Андреев. – СПб. : СПбГТУРП, 2008. – 36 с.
4. МВИ. МН 4092-2011 «Методика выполнения измерений массовой доли химических элементов бария, железа, кадмия, калия, кальция, кобальта, марганца, меди, никеля, свинца, сурьмы, титана, хлора, хрома, цинка, циркония в почве и донных отложениях методом рентгенофлуоресценции с использованием спектрометра энергий рентгеновского излучения СЕР-01». – Минск : МГЭУ им. А. Д. Сахарова, 2012.

The results of the determination of heavy metals and trace elements in the soil, water and sediments river Gorodnichanka, in different areas of Grodno. In all areas of study found heavy metals exceeding the maximum allowable concentrations, some of them.

Маер Дарья Юрьевна, магистрант кафедры экологии ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь, distributor1994@mail.ru.

Анучин Сергей Николаевич, аспирант кафедры лазерной физики и спектроскопии, физико-технический факультет, ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь, srg198838@gmail.com.

Научный руководитель – Ануфрик Славамир Степанович, доктор физико-математических наук, профессор, профессор кафедры лазерной физики и спектроскопии, ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь, anufrick@grsu.by.

УДК 535.36

Е. В. МАТУК, Е. В. БОГДЕВИЧ, Е. Ю. ЖОЛНЕРЧИК

### ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕЙСТВИЯ СИЛ СВЕТОВОГО ДАВЛЕНИЯ НА ПОЛИСТИРОЛОВЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ В ЖИДКИХ СРЕДАХ С РАЗЛИЧНОЙ ВЯЗКОСТЬЮ

Приведены результаты теоретических исследований действия сил светового давления на движение полистироловых наночастиц, находящихся в жидкости с различными коэффициентами вязкости. Получены выражения основного уравнения динамики с учетом сил светового давления, а именно силы рассеяния и градиентной силы. Теоретически определены положения частиц в средах с различными коэффициентами вязкости и радиусами частиц.

При взаимодействии лазерного излучения с жидкой средой, в которой находятся металлические и диэлектрические микро- и наноразмерные частицы, наблюдается эффект направленного движения частиц. На сегодняшний день существует множество работ, посвященных исследованию данного эффекта. Приведем примеры некоторых из них [1–3], в которых теоретически и экспериментально рассматриваются механизмы, которые влияют на эффективность транспортировки микро- и наноразмерных частиц.

Движение частиц в поле лазерного излучения обусловлено воздействием сил светового давления, которую можно разложить на две компоненты: градиентную силу и силу рассеяния. Градиентная сила действует по направлению градиента интенсивности падающего поля, что заставляет частицу смещаться в сторону увеличения или уменьшения интенсивности, в зависимости от ее поляризуемости. Сила рассеяния направлена вдоль распространения электромагнитного излучения. Заметим, что разделение силы светового давления на две компоненты весьма условно, и имеет явный смысл только для достаточно малых частиц (наночастиц) [3].

Полное выражение для силы светового давления можно представить в следующем общем виде [3, 4]:

$$F^{light} = F^{grad} + F^{scat} \quad (1)$$

Известно, что при воздействии интенсивным лазерным излучением на наночастицы, находящиеся в жидкости, происходит разогрев наночастицы и жидкости вокруг нее. И как следствие при изменении температуры меняется вязкость среды, что может оказывать заметное влияние на транспортировку наночастиц. Такой тепловой фактор является весьма интересным в медико-биологических исследованиях. Например, в лечении злокачественных образований – воздействие лазерного излучения определенной мощности на наночастицу находящуюся в биологической среде, приведёт к сильному её разогреву и образованию пузырька высокотемпературной оболочки пара, который способен уничтожить больную клетку [5].

Основное уравнение динамики для наночастицы, находящейся на оси лазерного пучка, можно представить в виде:

$$m \cdot \frac{d^2z}{dt^2} + k \cdot \frac{dz}{dt} = F^{grad} + F^{scat} \quad (2)$$

где  $m$  – масса наночастицы,  $k = 6 \pi \eta R$  – коэффициент трения в жидкости с динамической вязкостью  $\eta$ ,  $R$  – радиус наночастицы.

Силы  $F^{grad}$  и  $F^{scat}$  будем определять по следующим формулам [6, 7]:

$$\begin{aligned} \bar{F}_{scat} &= \bar{z} \frac{8}{3} \pi \frac{n_m}{c} k_m^4 \alpha^2 I \exp\left(-\frac{z^2}{r_0^2}\right) \\ \bar{F}_{grad} &= \bar{r} 2\pi \frac{n_m}{c} \alpha \left(-\frac{2z}{r_0^2}\right) I \exp\left(-\frac{z^2}{r_0^2}\right) \\ \alpha &= R^3 \left(\frac{n_p^2 - n_m^2}{n_p^2 + 2n_m^2}\right) \end{aligned} \quad (3)$$

где  $I$  – интенсивность излучения, действующего на наночастицу,  $k_m = 2\pi n_m / \lambda$  – волновое число,  $n_m$  – показатель преломления данной среды,  $\lambda$  – длина волны в вакууме,  $c$  – скорость света в вакууме,  $\alpha$  – поляризуемость наночастицы,  $n_p$  – показатель преломления материала наночастицы,  $z$  – положение наночастицы,  $r_0$  – радиус исходного пучка.

Из выражений (3) можно отметить, что градиентная сила пропорциональна объему наночастицы ( $\alpha \sim V$ ), а для силы рассеяния имеет место более сложная зависимость от размера наночастицы: в случае диэлектрических частиц  $F^{scat} \sim \alpha^2$ , а в случае металлических (поглощающих) наночастиц зависимость выражается квадратичным полиномом от объема частицы. Заметим также, что в случае частиц, немалых по сравнению с длиной волны, т. е. для субмикронных и микронных частиц, выражения (3) не применимы. В этом случае необходимо точно решать рассматриваемую задачу [3].

Интенсивность падающего сфокусированного лазерного излучения определяется следующим выражением [8]:

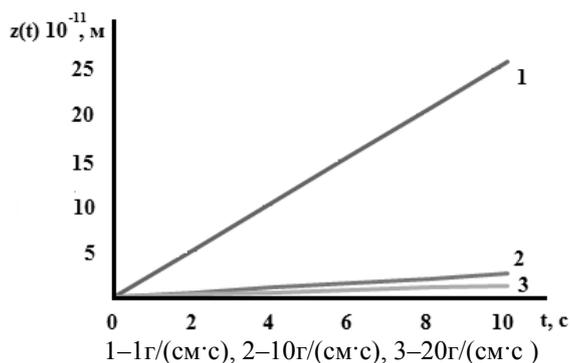
$$I = \frac{I_0}{\left(1 - \frac{z}{f}\right)^2 + \left(\frac{z}{k_m r_0^2}\right)^2} \quad (4)$$

где  $I_0$  – исходная интенсивность лазерного излучения,  $f$  – фокусное расстояние линзы.

Для численного анализа уравнений (2, 3) и (4) рассмотрим наночастицу ( $n_p = 1,57$ ) радиусом 50 нм, на которую действует излучение лазера ЛТИ-701 работающего на длине волны 532 нм с максимальной мощностью до 4 Вт, шейка лазерного пучка имеет радиус 0,5 мм [9]. И детально рассмотрим случаи

расположения наночастицы в жидкостях с различными коэффициентами вязкости (1 – 1 г/(см·с), 2 – 10 г/(см·с), 3 – 20 г/(см·с)). Фокусное расстояние линзы 0,2 м.

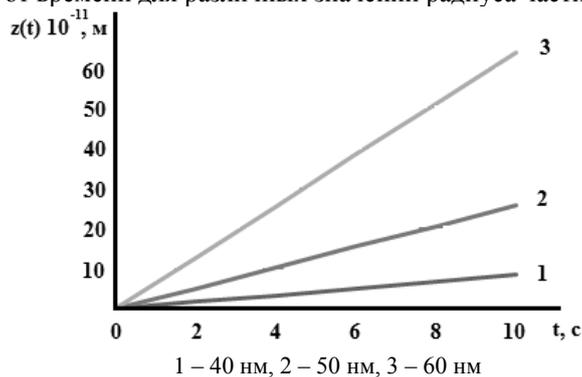
На рисунке 1 представлена теоретическая зависимость перемещения наночастицы в лазерном поле от времени, полученная с помощью численного моделирования уравнения (2), для различных значений коэффициента вязкости среды.



**Рисунок 1 – Теоретическая зависимость перемещения наночастицы в лазерном поле от времени в зависимости от коэффициента вязкости среды**

Как видно на рисунке 1, увеличение коэффициента вязкости среды приводит к уменьшению скорости смещения наночастиц вдоль лазерного пучка. При этом аналитическое решение хорошо согласуется с численным, что позволяет сделать вывод об обратной пропорциональной зависимости между величиной смещения и коэффициентом динамической вязкости, и связано с пренебрежимо малой массой наночастицы.

На рисунке 2 показана теоретическая зависимость смещения наночастицы под действием сил светового давления в среде ( $\eta = 1$  г/см·с) от времени для различных значений радиуса частиц.



**Рисунок 2 – Теоретическая зависимость перемещения наночастицы в лазерном поле от времени в зависимости от радиуса частицы**

Как видно из рисунка, увеличение радиуса частицы приводит к возрастанию скорости ее смещения вдоль пучка, что обусловлено пропорциональностью поляризуемости частицы ее объему [10]. Следует, однако, заметить, что в этом случае выражения для силы светового давления (3) могут оказаться неприменимыми, поскольку они верны только в рэлеевском приближении, т. е. для частиц, размер которых существенно меньше длины волны падающего излучения. В случае частиц субмикронных и микронных размеров следует использовать более точное выражение для силы светового давления [5]. Заметим также, что полученные результаты не учитывают нагревание металлических наночастиц и сопутствующие этому процессу явления. Например, при определенных условиях вблизи наночастицы может произойти фазовый переход жидкость-пар, приводящий к образованию пузырьков вокруг наночастицы, и существенно меняющий картину наблюдаемого явления. При этом вследствие порогового характера образования пузырьков пара, в жидкости существует две возможности движения наночастицы. В первом случае наночастица движется в жидкости, которая прогревается за счет нагрева частицы. А во втором случае – наночастица будет двигаться в паровом канале, образующемся вследствие испарения жидкости. При этом следует принять во внимание, что диаметр образующегося канала будет значительно больше размера наночастицы [5], что позволяет рассматривать ее расположенной в некоторой среде насыщенного пара, вязкость которого можно считать постоянной.

Теоретически исследована кинематика движения металлической наночастицы под действием сил светового давления в поле лазерного пучка с учетом тепловых потоков, возникающих в результате нагревания жидкости с наночастицами.

Показано, что в лазерном пучке возникают силы, способные приводить в движение микро- и наноразмерные частицы находящиеся в жидких средах. Теоретически построены зависимости перемещения наночастиц от времени для сред с различной вязкостью. Показано, что скорость движения частиц под действием сил светового давления значительно выше при малой вязкости среды.

В предельном случае пренебрежимо малой массы наночастицы получены аналитические решения, хорошо согласующиеся с численными. На основе анализа численных и аналитических выражений показано, что скорость наночастиц обратно пропорционально динамическому коэффициенту вязкости среды, в которой они расположены. Показано, что увеличение радиуса частицы приводит к возрастанию скорости ее смещения вдоль пучка, что обусловлено пропорциональностью поляризуемости частицы – ее объему.

Результаты работы могут стать основой для дальнейших теоретических и экспериментальных исследований по влиянию радиационных сил лазерного излучения гауссовой формы на металлические и диэлектрические наночастицы в жидких средах с различными параметрами.

#### Список литературы

1. Ashkin, A. Observation of a single-beam gradient force optical trap for dielectric particles / A. Ashkin, J. M. Dziedzic, J. E. Bjorkholm, S. Chu // *Opt. Lett.* – 1986. – V. 11. – P. 288–290.
2. Ashkin, A. Optical trapping and manipulation of single cells using infrared laser beams / A. Ashkin, J. M. Dziedzic, T. Yamane // *Nature*. – 1987. – V. 330. – P. 769–771.
3. Гузатов, Д. В. Теоретическое исследование силы светового давления, действующей на сферические наночастицы в поле лазерного излучения / Д. В. Гузатов, Л. С. Гайда // *Вестник БГУ, Серия 1.* – 2010. – № 3. – С. 29–33.
4. Кац, А. В. Радиационная сила, действующая на частицу в электромагнитном поле при произвольном соотношении между размером частицы и длиной волны / А. В. Кац // *Изв. вузов : Радифизика.* – 1975. – Т. 28, № 4. – С. 566–575.
5. Kitz, M. Vapor bubble generation around gold nano-particles and its application to damaging of cells / M. Kitz [et al.] // *Biomed. Opt. Express.* – 2011. – Vol. 2, № 2. – P. 291–304.
6. Афанасьев, А. А. О радиационных силах, действующих на прозрачную наночастицу в поле сфокусированного лазерного пучка / А. А. Афанасьев, Л. С. Гайда, Д. В. Гузатов, А. Н. Рубинов, А. Ч. Свистун // *Квантовая электроника.* – 2015. – Т. 45, № 10. – С. 604–607.
7. Афанасьев, А. А. Транспортировка сферической прозрачной наночастицы радиационными силами в поле гауссова пучка лазерного излучения / А. А. Афанасьев, Л. С. Гайда, Д. В. Гузатов, Д. В. Новицкий, Е. В. Матук // *Оптика и спектроскопия.* – 2016. – Т. 120, № 1. – С. 53–57.
8. Ахманов, С. А. *Физическая оптика* / С. А. Ахманов, С. Ю. Никитин. – М. : Наука, 2004. – 654 с.
9. Marago, O. M. Plasmon-enhanced optical trapping of metal nanoparticles: force calculations and light-driven rotations of nanoaggregates / O. M. Maragò, R. Saija, F. Borghese, P. Denti, P.H. Jones, E. Messina, G. Compagnini, V. Amendola, M. Meneghetti, M. A. Iati and P. G. Gucciardi // *Optical Trapping and Optical Micromanipulation VII*, (August 27, 2010).
10. Rohrbach, A. Optical trapping of dielectric particles in arbitrary fields / A. Rohrbach, E. H. K. Stelzer // *J. Opt. Soc. Am. A.* – 2001. – V. 18. – P. 839–853.

Results of theoretical researches of action of forces of light pressure upon the movement of the polystyrene nanoparticles which are in liquid taking into account influence of thermal streams are given in work.

Expressions of the main equation of dynamics taking into account forces of light pressure, namely force of dispersion and gradient force, and also forces of resistance of the environment which is proportional to the speed of the movement of a particle are received. Provisions of particles in environments with various coefficients of viscosity and radiuses of particles are theoretically defined.

*Матук Евгений Ю. В.* аспирант, физико-технический факультет, ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь, eugeniusz91@mail.ru.

*Богдевич Евгений Валерьянович*, студент 5 курса, физико-технический факультет, ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь, hazi94@mail.ru.

*Жолнерчик Евгений Юрьевич*, студент 4 курса физико-технического факультета УО ГрГУ им. Янки Купалы, Гродно, Беларусь.

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

УДК 544.183

Д. Н. МЕНЯЙЛОВА

### КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЁТ ПОВЕРХНОСТЕЙ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ НИЖНИХ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ МОЛЕКУЛЯРНОГО ТРИОКСИДА УРАНА $UO_3$

Выполнен расчет поверхностей потенциальной энергии (ППЭ) основного и первого возбужденного электронных состояний молекулы  $UO_3$  как функций внутренних координат на CASSCF(6,8) уровне теории. Впервые было установлено, что основным состоянием триоксида урана является триплет. Основное и первое возбужденное состояние располагаются на близком энергетическом расстоянии и пересекаются при значении внутренних координат ( $109.20^\circ$ ,  $109.20^\circ$ ).

Практическая значимость триоксида урана свята в первую очередь с технологическими аспектами производства и переработки ядерного топлива. Однако изучение таких молекул вызывает интерес и с фундаментальной точки зрения из-за сложной электронной структуры и особенностей геометрического строения. В качестве типичной группы симметрии для триоксидов выступает  $D_{3h}$ . Для молекулярного триоксида урана проведены эксперименты при высоких температурах в газовой фазе [1–2] и при низких в аргоновых матрицах [3]. Последние установили группу симметрии  $C_{2v}$  для рассматриваемой молекулы. *Ab initio* расчеты [4–5] подтверждают симметрию  $C_{2v}$  для основного состояния. Однако упомянутые квантово-химические расчеты представлены в одноконфигурационном приближении, которое не является достоверным в случае молекул с тяжелыми атомами. Поэтому целесообразно выполнить расчет электронной структуры с помощью многоконфигурационных методов высокого уровня теории.

Мы провели расчет ППЭ для основного и первого возбужденного электронных состояний как функций внутренних координат в рамках многоконфигурационного приближения CASSCF(6,8). Процедура усреднения матрицы плотности проводилась для двух состояний: триплетного и синглетного. Для атома урана использовался Stuttgart ECP80MWB и соответствующий TZ базисный набор, для атома кислорода использовался cc-pVTZ базис. Впервые установлено, что триплетное состояние является основным. Контурная карта ППЭ основного состояния, имеющего симметрию  $C_{2v}$ , представлена на рисунке 1. ППЭ первого возбужденного состояния (синглетного) имеет подобный характер. Фиксированные внутренние координаты  $\alpha$  и  $\beta$  представляют собой углы между каждой из эквивалентных связей и связью вдоль оси симметрии. ППЭ имеет три минимума при  $(118.14^\circ, 118.14^\circ)$ ,  $(118.14^\circ, 123.71^\circ)$  и  $(123.71^\circ, 118.14^\circ)$  углах с длинами связей, равными 1.90, 2.25 и 2.25 Å. Полученная геометрия молекулы может быть объяснена нехваткой электронной плотности для формирования эквивалентных химических связей.

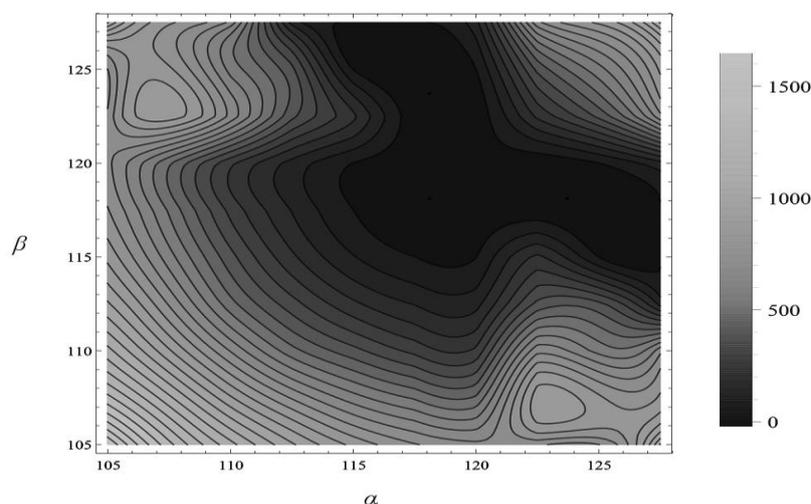


Рисунок 1 – Контурная карта ППЭ основного триплетного состояния молекулы  $UO_3$ , рассчитанного в приближении CASSCF(6,8)

Разность энергий между основным триплетным и первым возбужденным синглетным электронным состоянием вдоль диагонального сечения ППЭ представлена на рисунке 2. ППЭ расположены очень близко, разность энергий (например, в минимуме  $(118.14^\circ, 118.14^\circ)$ ) составляет всего  $15 \text{ см}^{-1}$ . При меньших углах, вплоть до  $(109.20^\circ, 109.20^\circ)$ , синглетное состояние лежит глубже (см. рисунок 2), но затем синглет и триплет меняются местами около  $(110^\circ, 110^\circ)$  и триплетное состояние становится основным.

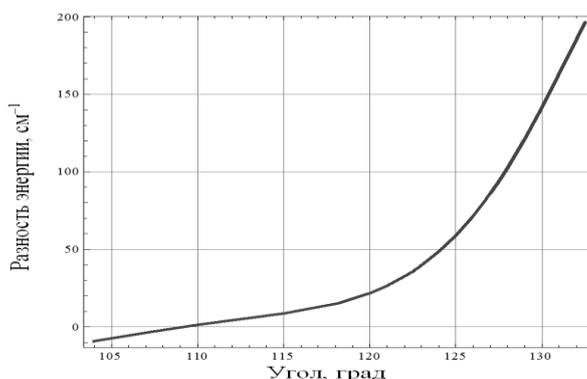


Рисунок 2 – Разность энергий между основным и первым возбужденным состоянием молекулы  $UO_3$

Основное триплетное состояние указывает на ненасыщенный характер химических связей и возможные парамагнитные свойства молекулы  $\text{UO}_3$ , что открывает возможности для изучения таких молекул посредством магнитных ловушек, вместо низкотемпературных матриц, которые могут взаимодействовать с одиночными молекулами.

*Список литературы*

1. Ackermann, R. J. High-temperature thermodynamic properties of uranium dioxide / R. J. Ackermann, P. W. Gilles, R. J. Thorn // J. Chem. Phys. – 1956. – N 25. – P. 1089–1097.
2. Alexander, C. A. Volatilization of urania under strongly oxidizing conditions / C. A. Alexander // J. Nucl. Mater. – 2005. – N 346. – P. 312–318.
3. Gabelnick, S. D. Infrared spectra of matrix-isolated uranium oxide species. II : Spectral interpretation and structure of  $\text{UO}_3$  / S. D. Gabelnick, G. T. Reedy, M. G. Chasanov // J. Chem. Phys. – 1973. – N 59. – P. 6397–6404.
4. Pyykkö, P. Quasirelativistic pseudopotential study of species isoelectronic to uranyl and the equatorial coordination of uranyl / P. Pyykkö, J. Li, N. Runeberg // J. Phys. Chem. – 1994. – N 98. – P. 4809–4813.
5. A DFT modeling of the uranium trioxide vibration spectra characteristics / M. B. Shundalau [et al.] // J. Spectrosc. Dyn. – 2012. – N 2. – P. 1–6.

We carry out calculations of potential energy surfaces (PESs) of the ground and first excited electronic states of  $\text{UO}_3$  molecule as functions of internal coordinates at the CASSCF(6,8) level of theory. Firstly triplet was determined to be a ground state of the uranium trioxide molecule. The PESs of the ground and first excited states are situated very close and intersect at values of internal coordinates of  $(109.20^\circ, 109.20^\circ)$ .

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

Научный руководитель – *Шундалов Максим Борисович*, кандидат физико-математических наук, доцент, БГУ, физический факультет, кафедра физической оптики, Минск, Беларусь, shundalov@bsu.by.

УДК539.19+535.34

Ю. Л. МИНДАРЕВА, А. С. МАЦУКОВИЧ

**ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРАЛЬНЫХ И СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК  
АДАМАНТАН-СОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ, ПЕРСПЕКТИВНЫХ ДЛЯ СОЗДАНИЯ  
АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ**

На основе анализа колебательных ИК и КР спектров, а также электронных спектров поглощения в УФ области, а также квантово-химических расчётов высокого уровня теории исследованы физико-химические (в т. ч. оптические) свойства и структурные характеристики некоторых адамантан-содержащих соединений, перспективных для антибактериальных препаратов. Также осуществлена оценка биологической активности рассмотренных соединений.

Производные адамантана нашли широкое применение в качестве лекарственных препаратов. Установлено, что наличие в структуре соединения адамантиловой группы практически всегда повышает степень её биологической активности [1, 2]. Производные адамантана могут выступать в качестве потенциальных средств для лечения неврологических заболеваний, малярии, воспалительных заболеваний, туберкулеза и рака. Полимерные аналоги адамантана запатентованы в качестве противовирусных препаратов, активных против ВИЧ.

В настоящее время не менее семи лекарственных препаратов на основе адамантан-содержащих соединений имеют клиническое применение и несколько десятков проходят клинические испытания. Комплексное экспериментальное и теоретическое изучение оптических свойств некоторых адамантан-содержащих соединений может быть использовано в медицинской химии и для создания новых лекарственных препаратов. Современные спектральные методы исследований, дополненные квантово-химическими расчётами на высоком уровне теории, позволяют с успехом определять важнейшие физические и химические свойства сложных органических соединений.

В данной работе изучены структурные и спектральные характеристики двух адамантан-содержащих соединений: 3-(адамантан-1-ил)-1-[(4-бензилпиперазин-1-ил)метил]-4-фенил-1*H*-1, 2,4-триазол-5(4*H*)-тион ( $\text{C}_{30}\text{H}_{37}\text{N}_5\text{S}$ , или соединение I) и 3-(адамантан-1-ил)-4-этил-1-[(4-фенилпиперазин-1-ил)метил]-1*H*-1,2,4-триазол-5(4*H*)-тион ( $\text{C}_{25}\text{H}_{35}\text{N}_5\text{S}$ , или соединение II) (рис. 1).

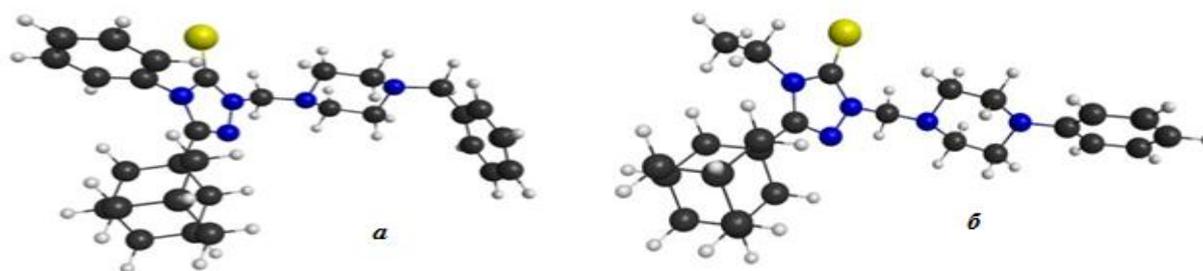


Рисунок 1 – Равновесные структуры исследуемых соединений I (а) и II (б)

Спектры ИК-поглощения для кристаллических образцов исследуемых адамантан-содержащих соединений зарегистрированы в диапазоне  $3200\text{--}650\text{ см}^{-1}$  в режиме отражения (рис. 2, а, б). Спектры КР измерялись также для кристаллических образцов в области  $3200\text{--}150\text{ см}^{-1}$  при возбуждении второй гармоникой (532 нм) Nd:YAG-лазера (рис. 2, в, з). Электронные спектры поглощения растворов исследуемых соединений в этаноле были зарегистрированы в диапазоне  $450\text{--}200\text{ нм}$  (рис. 2, д, е).

Оптимизация равновесных структур, расчёты собственных частот колебаний в гармоническом приближении, а также интенсивностей в ИК и КР спектрах выполнялись в рамках формализма теории функционала плотности (DFT) с использованием полноэлектронного базиса Дюннинга *cc-pVDZ* и гибридного обменно-корреляционного функционала *B3LYP*. Вычисление характеристик возбуждённых электронных состояний осуществлялось во временном приближении *DFT(Time-Dependent DFT)*, а также в неэмпирическом многоопорном методе теории возмущений (*Multi-Reference Perturbation Theory*).

На основе расчётов осуществлена полная интерпретация колебательных ИК и КР спектров, а также спектров электронного поглощения двух адамантан-содержащих соединений, определены характеристики их нижних синглетных и триплетных состояний.

Определение структуры соединений позволило предсказать их индексы биологической активности ( $P_a$ ) (вероятность наличия определенного вида биологической активности). Установлено, что исследуемые соединения могут обладать высокой биологической активностью (например, значение  $P_a$  для анальгетической активности соединения I составило 0.816), что позволяет предположить о возможности использования рассматриваемых соединений в качестве перспективных лекарственных препаратов.

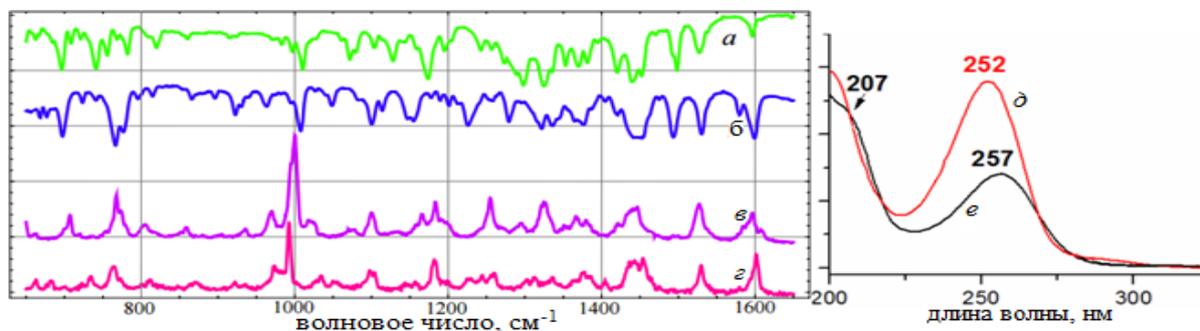


Рисунок 2 – ИК (а, б), КР (в, з) и электронные (д, е) спектры соединений I (а, в, д) и II (б, з, е)

#### Список литературы

1. Морозов, И. С. Фармакология адамантанов / И. С. Морозов, В. И. Петров, С. А. Сергеева. – Волгоград : Волгоградская мед. академия, 2001.
2. Ali Mansoori, G. *Diamantoid Molecules* / G. Ali Mansoori, P. L. B. de Aroujo, E. S. de Aroujo // World Sci Pub Co, Hackensack, NJ, 2012.

On the basis of the FTIR, Raman scattering and electronic absorption (UV/Vis) spectra and the quantum-chemical calculations at the high level of theory the physical and chemical properties and structural characteristics of some adamantane-containing compounds, promising for the development of antibacterial drugs, were studied. The biological activity indices  $P_a$  (probability to be active) have been predicted.

*Миндарева Юлия Леонидовна*, магистрант, физический факультет, БГУ, Минск, Беларусь, uidja7@mail.ru.

*Мацукович Анна Сергеевна*, научный сотрудник Института физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси, Минск, Беларусь,

Научный руководитель – *Шундалов Максим Борисович*, кандидат физико-математических наук, доцент, физический факультет, кафедра физической оптики, БГУ, Минск, Беларусь, shundalov@bsu.by.

### ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ СПЕКТРОВ ЭПР ПОРОШКОВ ДНА ПРИ УСЛОВИИ АДИАБАТИЧЕСКИ МЕДЛЕННОГО ПРОХОЖДЕНИЯ РЕЗОНАНСА

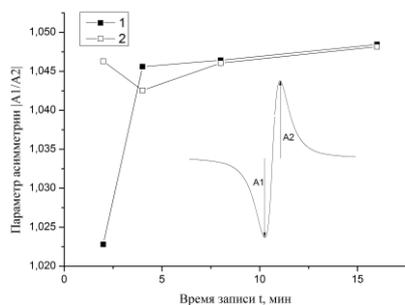
Методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) показано формирование и «насыщение» проводящей структуры в порошках ДНА при условии адиабатически медленного прохождения резонанса.

В настоящее время принятой моделью частицы ДНА является структура из нанокристаллического алмазного ядра и углеродной аморфной оболочки [1]. Существеннейшим и важнейшим качеством наночастиц, основным отличием их от микро- и макрочастиц является появление у них принципиально новых свойств, не проявляющихся при других размерах [2]. Например, наличие границы раздела между нанокристаллом (ядром) и окружающей его оболочкой может приводить к важным эффектам, которые наблюдаются в определенных условиях. Целью работы является выяснение особенностей спектров ЭПР порошков ДНА в условиях парамагнитного резонанса с изменением времени записи спектров.

**Методика эксперимента.** Исследованы образцы порошков ДНА массой  $\sim 54$  мг, синтезированные по методу, описанному в работе [3]. Регистрация спектров ЭПР образцов проводилась на радиоспектрометре RadioPan SE/X-2543 в X-диапазоне с изменением времени записи спектров: а) при увеличении времени записи последовательно по 2 мин., 4 мин., 8 мин., 16 мин., и 2) в обратном порядке, уменьшая время записи спектра от 16 минут последовательно до 2 мин. Скорость записи спектров выбиралась соответственно условию адиабатически медленного прохождения.

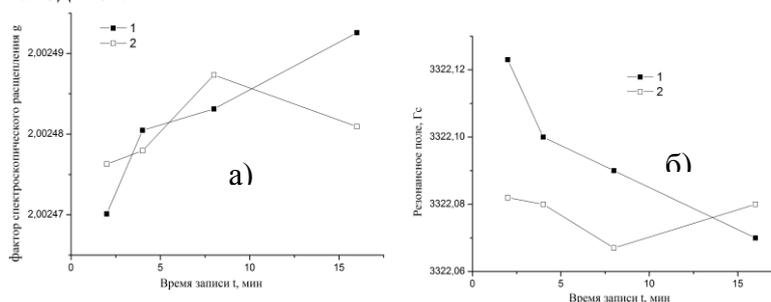
**Результаты и их обсуждение.** На рис. 1 приведена зависимость параметра асимметрии  $|A1/A2|$  первой производной линии поглощения от времени регистрации спектра ЭПР образца ДНА. Видно, что начальное увеличение времени записи ( $t$ ) от 2 мин. до 4 мин. уже приводит к увеличению параметра асимметрии сигнала, который при дальнейшем увеличении  $t$  до 16 минут и при обратном уменьшении  $t$  до 2 минут сохраняется в пределах погрешности измерения.

На рис. 2 представлены изменения фактора спектроскопического расщепления  $g$  (а) и резонансного поля (б) в зависимости от времени записи при его увеличении и уменьшении. В первом увеличении времени записи  $g$ -фактор увеличивается и в обратном ходе уменьшения времени записи  $g$ -фактор как бы стабилизируется вокруг значения 2,00248. При этом резонансное поле уменьшается и стремится к определенному значению, соответственно.



**Рисунок 1 – Зависимость параметра асимметрии сигнала ЭПР  $|A1/A2|$  от времени записи: 1 – увеличение времени записи, 2 – уменьшение времени записи**

Таким образом, поведения асимметричности и  $g$ -фактора спектров с изменением времени записи коррелируют между собой. Асимметричность сигнала может свидетельствовать о наличии электропроводности или наложении разных сигналов поглощения с близкими значениями  $g$ -фактора. А отклонение  $g$ -фактора от значения  $g$ -фактора, характерного для свободного электрона является мерой уменьшения совершенства окружения, в котором неспаренный электрон находится.



**Рисунок 2 – Зависимость фактора  $g$  (а) и резонансного поля сигнала ЭПР от времени записи: 1 – увеличение времени записи, 2 – уменьшение времени записи**

Можно предположить, что при увеличении времени записи в резонансных условиях поглощения происходит некий процесс, приводящий к образованию проводящей структуры в частицах ДНА, и в результате изменяется окружение регистрируемых парамагнитных центров. «Измененный» образец сохраняется в процессе обратного уменьшения времени записи.

P1-центр, находящийся в кристаллике алмаза, имеет один лишний электрон, который может при захвате энергии СВЧ переходить на поверхностные состояния, локализованные в запрещенной зоне. Именно процесс выброса электрона из ядра на границу раздела «ядро-оболочка» индуцируется поглощением энергии СВЧ.

Обеспечение условий медленного адиабатического прохождения резонансного поля позволит делокализованному донорному электрону в постоянном магнитном поле достичь границы раздела «ядро-оболочка», создав, возможно, условия для образования р-п перехода. В дальнейшем такая структура будет слабо зависеть от условий прохождения. Это особенно заметно по стабилизации резонансной частоты (рисунок не приведен), резонансного поля и параметра асимметрии в процессе обратного увеличения скорости записи спектра. Образование и сохранение сформированной проводящей структуры после записи спектров можно рассмотреть как: 1) фазовый переход в стабильное слабопроводящее в СВЧ диапазоне состояние; 2) эффект памяти.

*Список литературы*

1. Долматов, В. Ю. Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза: свойства и применение / В. Ю. Долматов // Успехи химии. – 2001. – Т. 70, № 7. – С. 787–708.
2. Pokropivny, V. V. New dimensionality classifications of nanostructures / V. V. Pokropivny, V. V. Skorokhod // Physica E. – 2008. – V. 40. – P. 2521–2525.
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.

It was showed formation and “saturation” of conducting structure in DNA powders by method of EPR in condition of adiabatically slow transition.

*Нгуен Тхи Тхань Бинь* – аспирант, физический факультет, БГУ, Минск, Беларусь, nguentbinh125@gmail.com.

Научный руководитель – *Лапчук Наталья Михайловна*, кандидат физико-математических наук, доцент, кафедра физики полупроводников и нанoeлектроники физического факультета БГУ, Минск, Беларусь, Lapchukn@gmail.com.

УДК 535.016

НГУЕН ФАМ КУИНЬ АНЬ

**ПОВЕРХНОСТНО-ОБЪЁМНЫЕ ПЛАЗМОН-ПОЛЯРИТОНЫ НА ГРАНИЦЕ  
ГИПЕРБОЛИЧЕСКОГО МЕТАМАТЕРИАЛА И ДИЭЛЕКТРИКА**

Исследованы особенности поверхностно-объёмных плазмон-поляритонов, возбуждаемых на границе гиперболического метаматериала (ГМ) и диэлектрика для случая, когда оптическая ось ориентирована под углом к границе раздела. Определены условия существования поверхностно-объёмного плазмон-поляритона на границе гиперболического метаматериала как I, так и II типа. В качестве примера рассмотрен гиперболический метаматериал на основе металлодиэлектрической слоистой структуры ИТО/Ag.

Рассмотрим р-поляризованные поверхностные волны, распространяющиеся вдоль оси  $z$ ,  $x$  в плоскости, разделяющей две полубесконечные среды: изотропный диэлектрик с диэлектрической проницаемостью и гиперболический метаматериал с оптической осью, ориентированной вдоль оси  $z$ , которая перпендикулярна к границе раздела. Можно показать, что гиперболический метаматериал характеризуется тензором диэлектрической проницаемости

$$\vec{\varepsilon} = \varepsilon_{xx} \vec{e}_x \otimes \vec{e}_x + \varepsilon_{\perp} \vec{e}_y \otimes \vec{e}_y + \varepsilon_{zz} \vec{e}_z \otimes \vec{e}_z + \varepsilon_{xz} (\vec{e}_x \otimes \vec{e}_z + \vec{e}_z \otimes \vec{e}_x),$$

где

$\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{\perp} \cos^2(\theta) + \varepsilon_{\parallel} \sin^2(\theta)$ ,  $\varepsilon_{zz} = \varepsilon_{\parallel} \cos^2(\theta) + \varepsilon_{\perp} \sin^2(\theta)$ ,  $\varepsilon_{xz} = (\varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp}) \cos(\theta) \sin(\theta)$ ,  $\varepsilon_{\perp}$  и  $\varepsilon_{\parallel}$  – поперечная (вдоль осей  $x$ ,  $y$  в плоскости границы раздела) и продольная (вдоль оси  $z$ ) главные диэлектрические проницаемости.

Из уравнений Максвелла следуют выражения для векторов электрической и магнитной напряженности (для р-поляризованных волн  $\mathbf{E}=(E_x, 0, E_z)$ ,  $\mathbf{H}=(0, H_y, 0)$ ) в диэлектрике ( $d$ ) и метаматериале ( $m$ ):

$$\vec{E}^d = -\frac{A_0}{\varepsilon_1} \left( i \frac{\kappa_d}{k_0} \vec{e}_x + \frac{q}{k_0} \vec{e}_z \right) e^{iqx + \kappa_d z}, \vec{H}^d = A_0 \vec{e}_y e^{iqx + \kappa_d z} \quad (1)$$

$$\vec{E}^m = \frac{A_0}{sk_0} [(i\kappa_m \varepsilon_{zz} + q\varepsilon_{xx}) \vec{e}_x - (q\varepsilon_{xx} + i\kappa_m \varepsilon_{xz}) \vec{e}_z] e^{iqx - \kappa_m z}, \vec{H}^m = A_0 \vec{e}_y e^{iqx - \kappa_m z} \quad (2)$$

где  $\kappa_{d,m}$  – константа затухания, причем  $\kappa_d^2 = q^2 - k_0^2 \varepsilon_1$ ,  $\kappa_m^2 = aq^2 - bk_0^2 + 2iqd$ ,  $a = \varepsilon_{xx} / \varepsilon_{zz}$ ,  $b = s / \varepsilon_{zz}$ ,  $d = \varepsilon_{xz} / \varepsilon_{zz}$ ,  $s = \varepsilon_{xx} \varepsilon_{zz} - \varepsilon_{xz}^2$ ,  $k_0 = \omega / c$ ;  $q$  – продольное волновое число поверхностного плазмон-поляритона.

В наиболее простом случае для малых  $d$  (для малых или близких к  $90^\circ$  углов  $\theta$  величина  $\varepsilon_{xz}$  мала) константа затухания  $\kappa_m$  является комплексной величиной и представима в виде:

$\kappa_m = \kappa_{m0} + i\kappa_{m1} = (aq^2 - bk_0^2)^{1/2} + i \frac{\varepsilon_{xy}}{\varepsilon_{zz}} q$ . Из граничных условий для векторов (1) и (2) можно получить уравнение,

определяющее продольное волновое число плазмон-поляритона:

$$q = k_0 \sqrt{\frac{\varepsilon_1 \varepsilon_{zz} (\varepsilon_{xx} - \varepsilon_1)}{\varepsilon_{xx} \varepsilon_{zz} - \varepsilon_1^2}}. \quad (3)$$

Проанализируем возможность существования поверхностно-объемной волны (поверхностно-объемного плазмон-поляритона) на границе изотропной среды и гиперболического метаматериала с условием:

$$q > 0, \kappa_d < 0 \text{ и } \kappa_{m0} > 0. \quad (4)$$

Из (3) и (4) следуют условия, при которых плазмон-поляритон локализован в гиперболическом метаматериале, но является распространяющим полем в диэлектрике:

$$0 < \varepsilon_{zz} < \varepsilon_1, \varepsilon_{xx} < 0. \quad (5)$$

Для гиперболического метаматериала I типа из (5) получаем:

$$|\theta| > \theta_{np1} = \max \left\{ \arcsin \sqrt{\frac{\varepsilon_{\perp}}{|\varepsilon_{\parallel}| + \varepsilon_{\perp}}}, \arcsin \sqrt{\frac{|\varepsilon_{\parallel}|}{|\varepsilon_{\parallel}| + \varepsilon_{\perp}}} \right\} \quad (6)$$

$$|\theta| < \theta_{np2} = \min \left\{ \arcsin \sqrt{\frac{\varepsilon_{\parallel} + \varepsilon_1}{|\varepsilon_{\parallel}| + \varepsilon_{\perp}}} \right\}$$

Для гиперболического же метаматериала II типа, как следует из (5), получаем:

$$|\theta| > \theta_{np3} = \max \left\{ \arcsin \sqrt{\frac{\varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_1}{\varepsilon_{\parallel} + |\varepsilon_{\perp}|}} \right\} \quad (7)$$

$$|\theta| < \theta_{np4} = \min \left\{ \arcsin \sqrt{\frac{|\varepsilon_{\perp}|}{\varepsilon_{\parallel} + |\varepsilon_{\perp}|}}, \arcsin \sqrt{\frac{\varepsilon_{\parallel}}{\varepsilon_{\parallel} + |\varepsilon_{\perp}|}} \right\}$$

В качестве примера рассмотрим гиперболический метаматериал на основе металлодиэлектрической слоистой структуры ИТО/Ag. В приближении эффективной среды для главных диэлектрических проницаемостей данной структуры имеем:

$$\varepsilon_{\perp} = (1-f)\varepsilon_d + f\varepsilon_m; \varepsilon_{\parallel} = [(1-f)/\varepsilon_d + f/\varepsilon_m]^{-1}, \quad (8)$$

где  $\varepsilon_d$  и  $\varepsilon_m$  – соответственно диэлектрические проницаемости диэлектрического и металлического слоя ( $\varepsilon_m$  описывается модифицированной формулой Друде [1]),  $f$  – фактор заполнения. Используем  $\text{TiO}_2$  в качестве граничащего с ГМ диэлектрика для возбуждения поверхностно локализованной волны. Как показывает расчет, для метаматериала на основе слоисто-периодической среды ИТО/Ag при  $f = 0,5$  (толщина металлических слоев 20 нм) проявляют свойства ГМ I типа в спектральном диапазоне  $306\text{нм} \leq \lambda < 414\text{нм}$ . Рассмотрим спектральный диапазон  $306\text{нм} \leq \lambda \leq 310\text{нм}$  как показано на рис.1 условие (5) выполняется в данном случае при углах, близких к  $90^\circ$ . Проявляют свойства ГМ II типа при  $\lambda \geq 414\text{нм}$ . В спектральном диапазоне  $756\text{нм} \leq \lambda \leq 800\text{нм}$  при небольшом отклонении оптической оси от нормали к поверхности металлодиэлектрической структуры из рис. 2 условие (5) выполняется.

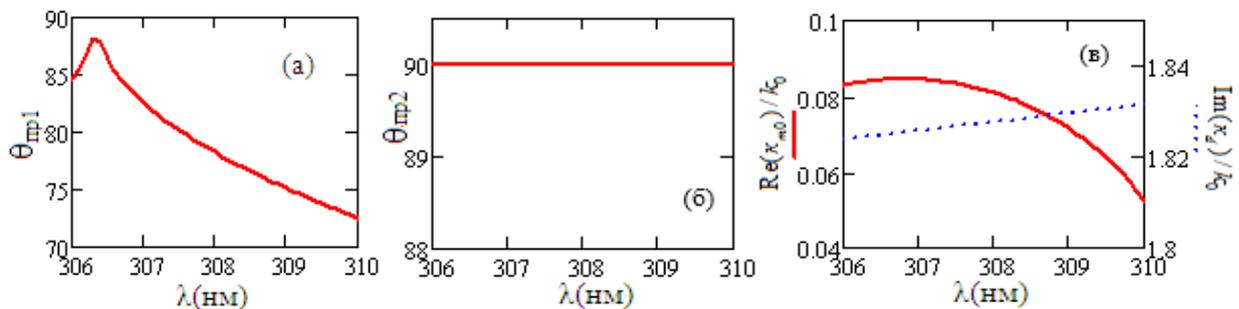


Рисунок 1 – а, б) спектральные зависимости при предельных углах  $\theta_{np1,2}$ ; в) констант затухания  $\text{Re}(\kappa_{m0})/k_0$  (сплошная кривая),  $\text{Im}(\kappa_d)/k_0$  (пунктирная кривая) для волны, формирующейся на границе гиперболического метаматериала I типа на основе металлодиэлектрической слоистой структуры ИТО/Ag – воздух. Толщина металлических слоёв 20 нм, фактор заполнения  $f=0,5$  и  $\theta=87^\circ$

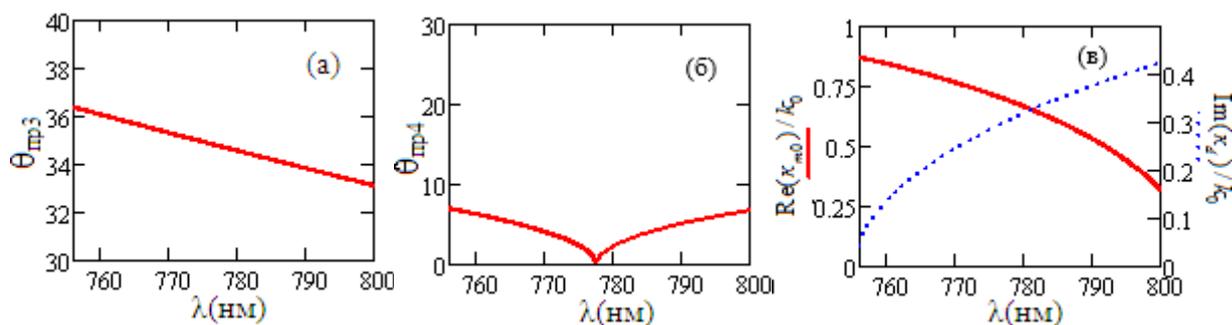


Рисунок 2 – а, б) спектральные зависимости при предельных углах  $\theta_{\text{пр}3,4}$ ; в) констант затухания  $\text{Re}(\kappa_{m0})/k_0$  (сплошная кривая),  $\text{Im}(\kappa_d)/k_0$  (пунктирная кривая) для волны, формирующейся на границе гиперболического метаматериала II типа на основе металлodieлектрической слоистой структуры ИТО/Ag – воздух. Толщина металлических слоёв 20 нм, фактор заполнения  $f=0,5$  и  $\theta=6^\circ$

Таким образом, в работе уставлено, что для гиперболического метаматериала как I, так и II типа за счет выбора ориентации оптической оси можно реализовать условия, когда плазмон-поляритон локализован в метаматериале, но распространяет и ориентирован под углом:  $\gamma = \arctg(k_z^d/q)$ ;  $k_z^d = \sqrt{k_0^2 \varepsilon_1 - q^2}$  в диэлектрике. Спекцифическим полем в этом случае называется поверхностно-объёмный плазмон-поляритон.

#### Список литературы

1. Cai, W. Optical Metamaterials. Fundamentals and Applications / W. Cai, V. Shalaev. – New York, Springer (2010).

The features of surface bulk plasmon-polaritons excited on the boundary of dielectric and hyperbolic metamaterial with arbitrary optical axis are investigated. The conditions are found for surface bulk plasmon-polaritons near the boundaries of hyperbolic metamaterials of both the I and the II types. The results obtained here are illustrated with the example of a hyperbolic metamaterial based on metal-dielectric multilayer structures ИТО/Ag.

Нгуен Фам Куинь Ань, аспирант, физический факультет, БГУ, Минск, Беларусь, nprquynhanh2010@gmail.com.

Научный руководитель – Курилкина Светлана Николаевна, доктор физико-математических наук, профессор, Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси, s.kurilkina@ifabel.bas-net.by.

УДК 534.286

Р. А. НИЯЗОВ, С. А. СТЕЦЕНКО, Т. Ю. РЫЖКОВА

### О ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ МОДУЛЯ УПРУГОСТИ И ЕГО СВЯЗИ С ТЕПЛОТОЙ ПАРООБРАЗОВАНИЯ В ЖИДКИХ СПИРТАХ

Обсуждаются результаты экспериментального исследования свойств жидких спиртов.

В качестве объектов исследования выбраны ментол ( $C_{10}H_{20}O$ ) и цетиловый спирт ( $C_{16}H_{34}O$ ) (табл. 1). Было показано, что в таких жидкостях преобладающим типом межмолекулярного взаимодействия является дисперсионное.

Таблица 1

Вещество	$M$ , г/моль	$T_{\text{кип}}$ , К	$T_{\text{пл}}$ , К	$n_0^{20}$	$\rho_4^{20}$ , кг/м <sup>3</sup>
Ментол	156,27	488	315,5	1,4580	890
Цетиловый спирт	242,44	617	322,5	4,4283	818

Анализ опубликованных в литературе данных по ИК-спектроскопии и радиоспектроскопии [1] показывает, что исследуемые нами жидкости являются ассоциированными. Ассоциаты представляют собой цепочки, молекулы которых связаны водородными связями О–Н...О. Присутствие бензольного кольца в ментоле отдает некоторые пространственные препятствия, в результате чего они образуют менее протяженные цепочки, чем в цетиловом спирте. Нами проведены измерения плотности, скорости распространения звука в ментоле, цетиловым спирте вдоль линии насыщения в интервале температур (323÷373) К. Результаты измерений плотности и скорости распространения звука приведены в таблице 2.

Таблица 2

T, К	$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	$c$ , м/с	$K_0 \cdot 10^{-7}$ , Н/м <sup>2</sup>	T, К	$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	$c$ , м/с	$K_0 \cdot 10^{-7}$ , Н/м <sup>2</sup>
Ментол				Цетиловый спирт			
323	876,5	1272	141,82	328	813,2	1336	145,15
333	869,4	1240	133,68	333	811,7	1320	141,43
343	861,8	1205	125,14	343	807,8	1289	134,22
353	854,4	1169	116,76	353	804,1	1257	127,05
363	846,9	1136	109,29	363	798,0	1225	119,75
373	839,9	1106	102,74	373	795,3	1194	113,34

Используя экспериментальные значения плотности  $\rho$  и скорости звука, мы вычислили модуль упругости по уравнению  $K_0 = \rho c^2$ . Как видно из таблицы 2,  $K_0$  уменьшается с увеличением температуры. Изменение  $K_0$  в исследованном интервале температур можно описать уравнением вида:  $K_0 = \gamma RT/V_\mu \exp(\Delta\Phi/(RT))$ . Из наклона прямой зависимости  $\ln(K_0 V_\mu / (\gamma RT)) = f(1/T)$  при условии независимости  $\gamma = 1,25$  от температуры, мы определили энтальпии образования одного моля дырок. Результаты расчетов приведены в таблице 3.

Таблица 3

Вещество	$\Delta H_h$ , кДж/ моль	$\Delta H_v$ , кДж/ моль	$\Delta H_v / \Delta H_h = \Delta V_h / \Delta V_\mu$
Ментол	8,4	53,34	6,35
Цетиловый спирт	8,4	56,28	6,70

Значения энтропий парообразования определяли по методу Кистяковского-Финштейна [2]. Сопоставив полученные значения для энтальпии образования одного моля дырок с молярной энтальпией парообразования при  $T = T_{\text{кип}}$  [2], мы сделали вывод, что для исследованных жидкостей это отношение для ментола и цетилового спирта равно 1/6. Результаты расчета отношений  $\Delta H_v / \Delta H_h = \Delta V_h / \Delta V_\mu$  находятся в хорошем согласии с данными работ [3].

#### Список литературы

1. Пиментел, Дж. Водородная связь / Дж. Пиментел, О. Мак-Клеллан. – М.: Мир, 1964. – 462 с.
2. Рид, Р. Свойства газов и жидкостей / Р. Рид, Т. Шервуд. – Л.: Химия, 1971. – 704 с.
3. Левин, В. В. Физика и физико-химия жидкостей / В. В. Левин. – М.: МГУ, 1972. – 248 с.

The results of an experimental investigation of properties of liquid alcohols are discussed.

*Ниязов Рустам Анварович*, аспирант, физико-математический факультет, Полтавский национальный педагогический университет им. В. Г. Короленко, Полтава, Украина.

*Стеценко Сергей Анатольевич*, Полтавский национальный педагогический университет им. В. Г. Короленко, Полтава, Украина.

*Рыжкова Татьяна Юрьевна*, Полтавская государственная аграрная академия, Полтава, Украина.

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

УДК 543:621.35

Д. А. ПАРАФИНЮК

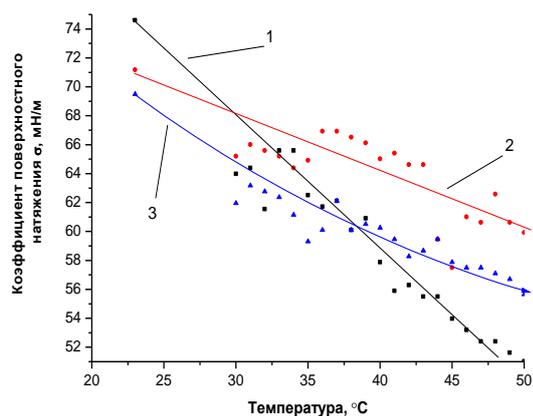
### ИЗУЧЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ КОЭФФИЦИЕНТА ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ ЭЛЕКТРОЛИТОВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ДЛЯ ОСАЖДЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ

Исследован коэффициент поверхностного натяжения электролитов, используемых для электролитического осаждения композиционных покрытий  $\text{Ni/SiO}_2$  и  $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$  в интервале температур от 20 °С до 50 °С. Обнаружено монотонное уменьшение коэффициента поверхностного натяжения с уменьшением температуры, а также его снижение с увеличением концентрации наночастиц в растворах. Установлено влияние вида наночастиц на коэффициент поверхностного натяжения электролитов для осаждения покрытий на основе никеля.

В работе представлены результаты исследования коэффициента поверхностного натяжения электролитов, используемых для электроосаждения защитных композиционных на основе Ni в зависимости от температуры, концентрации и типа наночастиц в электролите. Осаждения производилось из электролитов следующего состава:  $H_3BO_3$  – 25 г/л,  $MgSO_4$  – 40 г/л,  $NiSO_4$  – 160 г/л,  $NaCl$  – 7 г/л,  $Na_2SO_4$  – 60 г/л. В качестве модификаторов в электролит добавлялись твердые оксиды  $SiO_2$  (7–15 нм), а также  $Al_2O_3$  (80–100 нм), с концентрацией, равной 0,05 г/дм<sup>3</sup> и 0,1 г/дм<sup>3</sup> для  $SiO_2$  и 0,05 г/дм<sup>3</sup> и 0,5 г/дм<sup>3</sup> – соответственно для  $Al_2O_3$ .

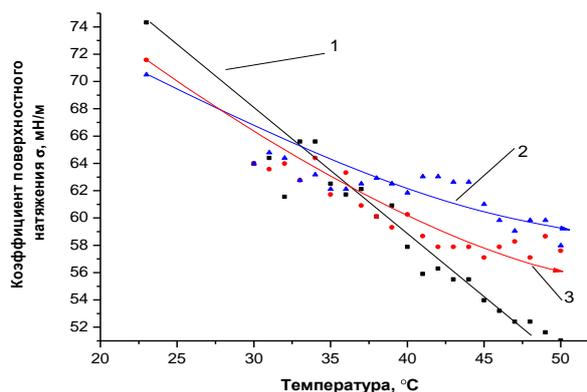
Исследования проводились в интервале температур от 20 °С до 50 °С. Определение коэффициента поверхностного натяжения сводилось к измерению сила отрыва прямоугольной пластинки, толщиной 1мм, от поверхности электролита с помощью торсионных микровесов, точность которых составляла 0,5 мг [1]. Все эксперименты по изучению коэффициента поверхностного натяжения проводились в термостатируемой ювенте. Сила отрыва определялась при измерении температуры раствора на 1 °С [2–3].

На рисунке 1 представлены зависимости коэффициента поверхностного натяжения от температуры для трех электролитов: для осаждения покрытий Ni, для осаждения КЭП Ni/SiO<sub>2</sub> с концентрацией наночастиц в электролите, равной 0,05 г/дм<sup>3</sup> и 0,1 г/дм<sup>3</sup>.



1 – Ni;  
2 – Ni/SiO<sub>2</sub> с концентрацией наночастиц 0,05 г/дм<sup>3</sup>;  
3 – Ni/SiO<sub>2</sub> с концентрацией наночастиц 0,1 г/дм<sup>3</sup>

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



1 – Ni;  
2 – Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с концентрацией наночастиц 0,05г/дм<sup>3</sup>  
3 – Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с концентрацией наночастиц 0,5г/дм<sup>3</sup>

**Рисунок 2 – Зависимость коэффициента поверхностного натяжения от температуры для электролитов с различной концентрацией наночастиц в растворах**

Видно, что с увеличением температуры электролита для осаждения Ni и Ni/SiO<sub>2</sub> коэффициент поверхностного натяжения монотонно уменьшается. Данная закономерность наблюдается также для электролитов с наночастицами Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, которая представлена на рисунке 2.

Стоит отметить, что снижение коэффициента поверхностного натяжения было обнаружено ранее для электролитов, используемых для осаждения защитных покрытий ZnNi и ZnNi/SiO<sub>2</sub>, а также для электролита для магнитных покрытий CoNiFe [2–3]. 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.

Анализируя зависимости, представленные на рисунках 1 и 2, можно сделать заключение, что коэффициент поверхностного натяжения электролитов для осаждения покрытий Ni снижается при добавлении в электролит частиц твердой фазы. При этом с увеличением концентрации наночастиц в электролите коэффициент поверхностного натяжения электролитов уменьшается в температурном интервале от 23 °С до 35 °С. Так, в частности, коэффициент поверхностного натяжения для электролита Ni равен 62,52 мН/м при температуре 35° С, а для композитов Ni/SiO<sub>2</sub> с концентрацией наночастиц в электролите, равной 0,05 г/дм<sup>3</sup> и 0,1 г/дм<sup>3</sup> равен 64,92 и 59,3097 мН/м соответственно. Для композитов Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с концентрацией, равной 0,05 г/дм<sup>3</sup> и 0,5 г/дм<sup>3</sup>, при температуре 35 °С коэффициент поверхностного натяжения равен 63,32 и 62,11 мН/м соответственно.

Таким образом, в результате исследований обнаружены температурные зависимости коэффициента поверхностного натяжения электролитов, используемых для электролитического осаждения Ni покрытий, а также композиционных покрытий Ni/SiO<sub>2</sub> и Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Установлены закономерности, заключающиеся в снижении коэффициента поверхностного натяжения электролитов никелирования с увеличением концентрации наночастиц SiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в растворе.

## Список литературы

1. Война, В. В. Молекулярная физика: лабораторный практикум : пособие / В. В. Война, Н. Г. Валько. – Гродно : ГрГУ, 2012. – 183 с.
2. Парафинюк, Д. А. Изучение температурной зависимости коэффициента поверхностного натяжения электролитов, используемых для осаждения композиционных покрытий на основе цинка / Д. А. Парафинюк // Физика конденсированного состояния : материалы XXIV междунар. науч.-практ. конф. аспирантов, магистрантов и студентов, Гродно, 21 апр. 2016 г. / ГрГУ им. Я. Купалы, физ.-техн. фак. ; редкол. : В. Г. Барсуков (гл. ред.) [и др.]. – Гродно : ГрГУ, 2016. – С. 81–82.
3. Валько Н. Г., Война В. В., Парафинюк Д. А. // Физика твердого тела : материалы VII междунар. науч.-практ. конф., Минск, 22–25 нояб. 2016 г. / Научно-практический центр НАН РБ. – Минск, 2016.
4. Матвеев, А. Н. Молекулярная физика : учеб. пособ. для вузов / А. Н. Матвеев. – М. : Высшая школа, 1981. – 400 с.
5. Гамбург, Ю. Д. Гальванические покрытия. Справочник по применению / Ю. Д. Гамбург. – М. : Техносфера, 2006. – 216 с.
6. Гусев, М. С. Кинетические закономерности электроосаждения сплавов и композиционных электрохимических покрытий на основе цинка, полученных из малокоцентрированных кислых электролитов : автореф. дис. ... канд. хим. наук : 02.00.05. / М. С. Гусев. – Саратов, 2008. – 21 с.

The results of the study of a surface tension of electrolytes used for the deposition of protective composite Ni/SiO<sub>2</sub>/ and Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> temperature range from 20 °C to 50 °C. It was observed the dependences of the surface tension on a temperature and from the concentration of SiO<sub>2</sub> (7–15 nm) and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (80–100 nm) nanoparticles in solution.

*Парафинюк Дарья Александровна* – студентка 3 курса, физико-технический факультет, ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь. [dasha123parafinuk@mail.ru](mailto:dasha123parafinuk@mail.ru).

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

УДК 539.23;539.216.1

В. С. ПИГАСОВА

### ОСОБЕННОСТИ МИКРОСТРУКТУРЫ МНОГОСЛОЙНОГО ПОКРЫТИЯ ZrN/SiN, ОБУЧЁННОГО ИОНАМИ КСЕНОНА

Проведено исследование влияния облучения ионами Xe<sup>2+</sup> (энергия 360 кэВ и доза 5·10<sup>16</sup> см<sup>-2</sup>) на микроструктуру многослойной системы ZrN/SiN с толщиной слоев 5 нм, полученной методом реактивного магнетронного распыления. Обнаружено формирование пузырей ксенона в аморфных слоях многослойного покрытия. Выявлена корреляция изменений в микроструктуре облученного многослойного покрытия с результатами расчета SRIM.

Многослойные системы на основе нитридов переходных металлов в настоящее время получили широкое применение в качестве защитных износостойких покрытий. Это в первую очередь обусловлено тем, что они обладают высокой термической и коррозионной стабильностью, микротвердостью и износостойкостью, в сравнении с гомогенными покрытиями, сформированных на основе моонитридов переходных металлов [1]. Они достаточно хорошо сопротивляются разрушению в процессе эксплуатации, благодаря тому, что многослойная система включает в себя чередующиеся тонкие слои переменной твердости, чрезвычайно эффективно тормозит развитие трещины, вследствие создания протяженных полей сжатия и барьера на пути ее движения; снижение модуля упругости покрытия позволяет уменьшить остаточные напряжения в покрытии и соответственно уменьшить градиент напряжений на границе раздела покрытие – основной материал, таким образом, заметно снизив вероятность отслаивания покрытия в процессе эксплуатации, что в целом повышает трещиностойкость и вязкость разрушения композиций покрытие – основной материал.

Воздействие высокоэнергетических частиц и излучения на твердые тела приводит к изменению их структурно-фазового состояния и физических свойств. В основе радиационных методов обработки лежат как первичные процессы взаимодействия заряженных частиц и излучения с твердым телом, так и процессы последующего образования в нем структурных дефектов. Эти два момента являются базисом радиационных явлений и эффектов – важнейшим инструментом радиационных технологий. В настоящее время исследования в этой области направлены преимущественно на проектирование материалов для реакторов, а также на радиационно-стимулированную модификацию свойств материалов и создание новых структур [2].

Исходя из анализа литературных данных, о механизме влияния облучения на изменение свойств материалов нет единого мнения. На этот процесс могут оказывать влияние различные факторы: природа мишени, наличие в ней примеси, сорт иона, режим облучения (температура, доза, плотность ионного потока). Упрочнение происходит за счет образования мелкодисперсных фаз вследствие искажения решетки в результате образования радиационных дефектов и возникновения внутренних напряжений [3].

Многослойное покрытие ZrN/SiN осаждалось на монокристаллическую подложку Si (001) методом реактивного несбалансированного магнетронного распыления [4]. Осаждение проводилось при температуре

подложки 350 °С и давлении в вакуумной камере не выше чем  $10^{-5}$  Па. Мишени Zr (99,2 % чистоты) и Si (99,999 % чистоты) совместно распрыскивались смешанной плазмой Ar+N<sub>2</sub>. Держатель подложек вращался со скоростью 15 об./мин. для обеспечения однородности толщины и состава во время осаждения. Толщина покрытия составила ~300 нм.

Облучение образцов ионами Xe<sup>2+</sup> (с энергией 360 кэВ) проводилось на имплантере ионов EATON NV3206 в Институте Р' Университета Пуатье (Франция). Интегральная доза составила  $5 \cdot 10^{16}$  см<sup>-2</sup>.

Микроструктура исходного и облученного покрытия исследовалась методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) в Центре микроскопических исследований университета Нельсона Манделы (Южная Африка). Образцы для микроскопии приготавливались, используя установку ионного травления FEI Helios Nanolab 650. Образцы исследовались на просвечивающем электронном микроскопе JEOL JEM 2100 LaB<sub>6</sub> (200 кВ). Дополнительно, кристалличность покрытий и ориентация кристаллов исследовалась используя дифракцию электронов в выбранной области (SAED).

Результаты микроскопических исследований показали, что необлученная система ZrN/SiN представляет собой чередующиеся слои нанокристаллического ZrN и аморфного SiN, как видно из рисунка 1. Наблюдаются протяженные слои с резкими межфазными границами. Спектр SAED покрытия подтверждает формирование нанокристаллических и аморфных слоев, как видно на рисунке 1 (вставка). Столбчатая структура проходит через все многослойное покрытие.

Для моделирования пробега ионов Xe<sup>2+</sup> с энергией 360 кэВ и вычисления потерь энергии dE/dx в многослойной системе использовалась программа SRIM [5]. Результаты моделирования показали, что средний пробег ионов в многослойной системе составляет 80 нм. Максимум энергетических потерь dE/dx приходится в область ~30–40 нм.

На рисунке 2 представлена микроструктура многослойной системы ZrN/SiN после облучения ионами Xe<sup>2+</sup>. Обнаружено, что облучение ионами ксенона приводит к изменению микроструктуры многослойной системы по глубине. Как видно из рисунка 2 микроструктура подразделяется на три зоны. Первая зона (I) представляет собой слабовыраженные слои ZrN и Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (размытие границ слоев многослойного покрытия), в которых практически отсутствуют пузыри ксенона. В данной области по расчету SRIM происходит максимальное выделение энергии ионов ксенона (4,9 кэВ/нм), что приводит к размытию межфазных границ.

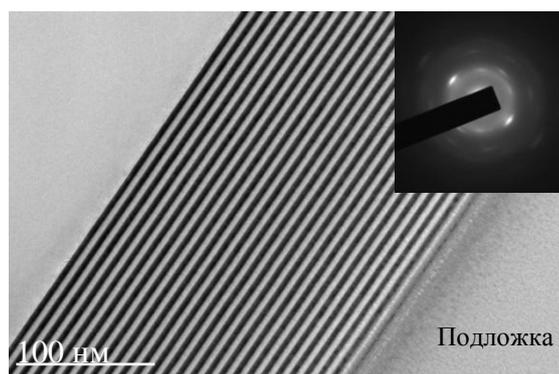


Рисунок 1 – ПЭМ микрофотография поперечного сечения покрытия ZrN/SiN. На вставке SAED спектр

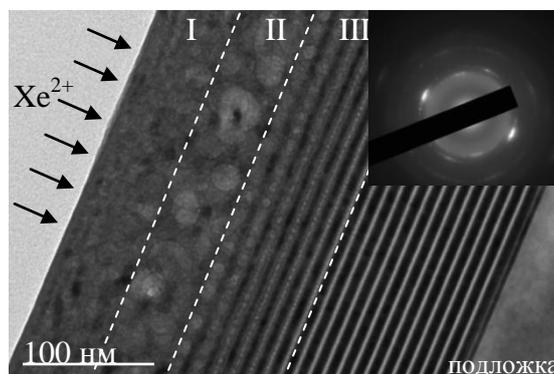


Рисунок 2 – ПЭМ микрофотография поперечного сечения покрытия ZrN/SiN после облучения ионами Xe<sup>2+</sup>. На вставке SAED спектр

Во второй зоне (II) присутствуют пузыри ксенона диаметром 15–18 нм. Обнаружено, что формирование пузырей происходит в аморфных слоях многослойного покрытия. Образуются цепочки пузырей ксенона

одиноким диаметром с равным шагом вдоль аморфного слоя. Наибольший размер пузырей выявлен на глубине соответствующей ионному пробегу ионов ксенона в многослойном покрытии. Согласно расчетам SRIM максимум распределения вакансий в бислое ZrN/SiN<sub>x</sub> приходится на аморфный слой (минимум распределения ксенона), что и обуславливает образование цепочек газовых пузырей ксенона.

В третьей зоне (III) видны слои кристаллического ZrN и аморфного Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. В аморфном слое присутствуют пузыри ксенона, диаметр которых уменьшается по глубине (от поверхности к подложке) от 12 нм до полного исчезновения в необлученной области. При этом толщина кристаллического слоя ZrN также растет до 5 нм (толщина необлученного слоя ZrN). То есть, в результате облучения происходит размытие границ кристаллический-аморфный слой, связанное, по-видимому, с накоплением этими границами радиационных дефектов.

#### Список литературы

1. Анищик, В. М. Многослойные наноструктурные покрытия TiN/ZrN: структура и механические свойства / В. М. Анищик, В. В. Углов, С. В. Злоцкий, В. А. Емельянов, В. Н. Пономарь, В. А. Ухов // Перспективные материалы. – 2003. – № 4. – С. 75–78.
2. Углов, В. В. Радиационные эффекты в твердых телах / В. В. Углов. – Минск : БГУ, 2011. – 207 с.
3. Андриевский, Р. А. Влияние облучения на свойства наноматериалов / Р. А. Андриевский // Физика металлов и металловедение. – 2010. – Т. 110, № 3. – С. 243–254.
4. Saladukhin, I. A. Influence of Al content on the phase formation, growth stress and mechanical properties of TiZrAlN / I. A. Saladukhin, G. Abadias, A. Michel, S. V. Zlotski, V. V. Uglov, G. N. Tolmachova, S. N. Dub // Thin Solid Films. – 2013. – V. 538. – P. 32–41.
5. SRIM-2013 [Electronic recourse]. – Mode of access : <http://www.srim.org>.

This paper investigates the effect of ion irradiation Xe<sup>2+</sup> (energy of 360 keV and a dose of 5·10<sup>16</sup> cm<sup>-2</sup>) on the microstructure of the multilayer ZrN/SiN system with a thickness of 5 nm deposited by reactive magnetron sputtering. The formation of xenon bubbles in amorphous layers of the multilayer coating was observed. The correlation of changes in the microstructure of irradiated multilayer coating with the results of the calculation of SRIM was found.

*Пигасова Вероника Сергеевна*, студентка 4 курса, физический факультет, БГУ, Минск, Беларусь, [v\\_pigasova@mail.ru](mailto:v_pigasova@mail.ru).

Научный руководитель – *Углов Владимир Васильевич*, доктор физико-математических наук, профессор, БГУ, Минск, Беларусь, [Uglov@bsu.by](mailto:Uglov@bsu.by).

УДК 539.23;539.216.1

А. Д. ПОДОБЕД

### ИЗМЕНЕНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ НАНОКОМПОЗИТНОГО ПОКРЫТИЯ ZrSiN, ОБЛУЧЁННОГО ИОНАМИ КСЕНОНА

Проведено исследование микроструктуры нанокompозитного покрытия ZrSiN, облученного ионами ксенона. Результаты моделирования на программе SRIM-2013 показали, что средний пробег ионов составляет четверть толщины покрытия. Обнаружено изменение микроструктуры покрытия по глубине, что согласуется с результатами расчета SRIM-2013.

Воздействие высокоэнергетических частиц и излучения на твердые тела приводит к изменению их структурно-фазового состояния и физических свойств. В основе радиационных методов обработки лежат как первичные процессы взаимодействия заряженных частиц и излучения с твердым телом, так и процессы последующего образования в нем структурных дефектов. Эти два момента являются базисом радиационных явлений и эффектов – важнейшим инструментом радиационных технологий. В настоящее время исследования в этой области направлены преимущественно на проектирование материалов для реакторов, а так же на радиационно-стимулированную модификацию свойств материалов и создание новых структур [1].

Основные изменения, обусловленные радиационным облучением: аморфизация; снижение пластичности (радиационный наклеп); охрупчивание (из-за повышения содержания дефектов); набухание (свеллинг) (из-за некомпенсированности вакансионных стоков); трансмутация (результат ядерных реакций либо радиоактивного распада).

На изменение свойств материалов при облучении могут оказывать влияние различные факторы: природа мишени, наличие в ней примеси, сорт иона, режим облучения (температура, доза, плотность ионного потока). Облучение может приводить к упрочнению материала за счет образования мелкодисперсных фаз вследствие искажения решетки в результате формирования радиационных дефектов и возникновения внутренних напряжений [2].

Из общих соображений и имеющихся экспериментальных данных следует, по крайней мере, 3 сценария поведения наноматериалов под облучением: наличие значительного количества поверхностей раздела (типа границ зерен и тройных стыков), способных функционировать как стоки для удаления радиационных дефектов,

приведет к повышению радиационной стойкости наноматериалов по сравнению с таковой для обычных крупнозернистых материалов; радиационные дефекты будут способствовать разрушению наноструктуры и переходу структуры материала в аморфное состояние; облучение может приводить к рекристаллизационным и сегрегационным процессам [3].

В настоящее время нанокompозитные покрытия являются потенциальными кандидатами для создания радиационно-стойких материалов благодаря большому числу межфазных границ, которые действуют как эффективные стоки радиационно-наведенных точечных дефектов [4].

Данная работа посвящена исследованию микроструктуры нанокompозитного покрытия ZrSiN, облученного ионами Хе.

Покрытие осаждалось на монокристаллическую подложку Si (001) методом реактивного несбалансированного магнетронного распыления [5]. Осаждение проводилось при температуре подложки 650 °С и давлении в вакуумной камере не выше, чем  $10^{-5}$  Па. Мишени Zr (99,2 % чистоты) и Si (99,999 % чистоты) совместно распылялись смешанной плазмой Ar+N<sub>2</sub>. Держатель подложек вращался со скоростью 15 об./мин. для обеспечения однородности толщины и состава во время осаждения. Толщина покрытия составила ~300 нм.

Облучение образцов ионами Хе<sup>2+</sup> (с энергией ионов 360 кэВ) проводилось на имплантере ионов EATON NV3206 в Институте Р' Университета Пуатье (Франция). Интегральная доза составила  $5 \times 10^{16}$  см<sup>-2</sup>.

С помощью сканирующего электронного микроскопа LEO 1455 VP с применением приставки Rontex методом рентгеноспектрального анализа был исследован элементный состав нанокompозитного покрытия ZrSiN. Результаты исследования представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Элементный состав сформированного покрытия

Покрытие	Концентрация, ат.%		
	Zr	Si	N
ZrSiN	41.3	10.3	48.4

Микроструктура исходного и облученного покрытия исследовалась методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии (ВРПЭМ) в Центре микроскопических исследований университета Нельсона Манделы (Южная Африка). Образцы для микроскопии приготавливались, используя установку ионного травления FEI Helios Nanolab 650. Образцы исследовались на просвечивающем электронном микроскопе JEOL JEM 2100 LaB<sub>6</sub> (200 кВ).

Результаты микроскопических покрытий свидетельствуют о формировании структуры нанокompозита, как видно из рисунка 1а. Высокорастворяющее микроскопические исследования показывают, что структура необлученного покрытия ZrSiN представляет собой нанокристаллические зерна со средним размером ~10 нм, окруженные аморфной прослойкой, как видно из рисунка 1б.

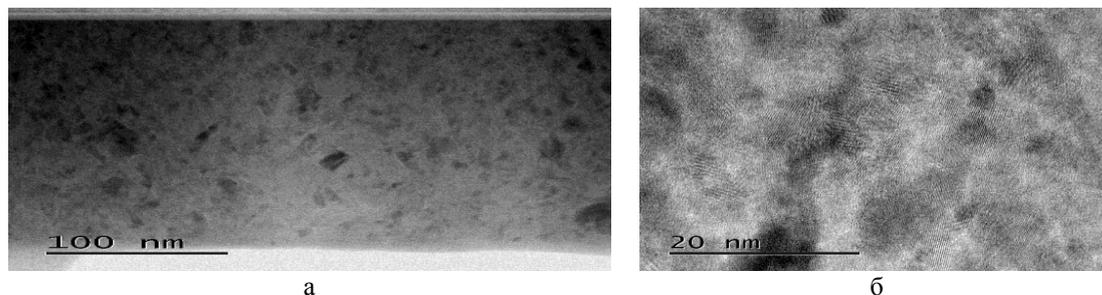


Рисунок 1 – ПЭМ (а) и ВРПЭМ (б) микрофотографии поперечного сечения покрытия ZrSiN

Результаты моделирования с помощью программы SRIM-2013 [6] показали, что средний пробег ионов в нанокompозитном покрытии составляет 70 нм. Максимум энергетических потерь dE/dx приходится в область ~40–50 нм.

Результаты исследования микроструктуры облученного покрытия представлены на рисунке 2. Обнаружено, что облучение ионами ксенона приводит к изменению микроструктуры покрытия по глубине. В области, соответствующей максимальным потерям энергии ионов (40–50 нм), выявлен рост зерен ZrN, обусловленный их рекристаллизацией. Далее в области максимума пробега ионов Хе наблюдаются светлые участки, свидетельствующие о формировании областей с высокой концентрацией ксенона. Далее по мере увеличения глубины покрытия радиационные повреждения, вызванные ионами Хе, уменьшаются, что хорошо согласуется с результатами расчетов программой SRIM-2013.

Из рисунка 2б видно, что накопление радиационных дефектов при облучении покрытия ионами Хе происходит преимущественно в аморфной прослойке и на межфазной границе.

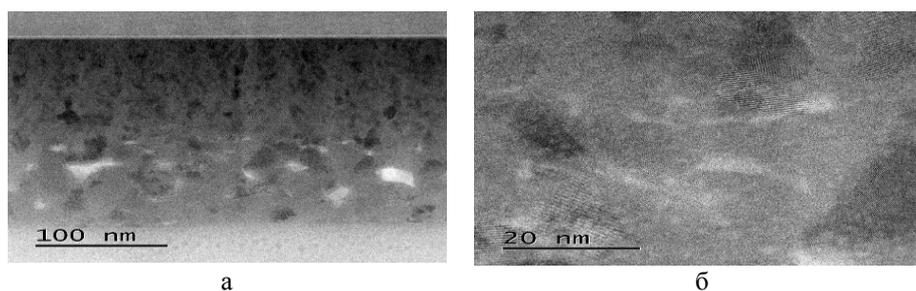


Рисунок 2 – ПЭМ (а) и ВРПЭМ (б) микрофотографии поперечного сечения покрытия ZrSiN, облучённого ионами ксенона

#### Список литературы

1. Углов, В. В. Радиационные эффекты в твердых телах / В. В. Углов. – Минск : БГУ, 2011. – 207 с.
2. Андриевский, Р. А. Влияние облучения на свойства наноматериалов / Р. А. Андриевский // Физика металлов и металловедение. – 2010. – Т. 110, № 3. – С. 243–254.
3. Андриевский, Р. А. Наноструктуры в экстремальных условиях / Р. А. Андриевский // Успехи физических наук. – 2014. – Т. 184, № 10. – С. 7–8.
4. Misra, A. Radiation damage tolerance of ultra-high strength nanolayered composites / A. Misra, M. J. Demkowicz, X. Zhang and R. G. Hoagland // JOM. – 2007. – V. 59. – P. 62–65.
5. Saladukhin, I. A. Influence of Al content on the phase formation, growth stress and mechanical properties of TiZrAlN / I. A. Saladukhin, G. Abadias, A. Michel, S. V. Zlotski, V. V. Uglov, G. N. Tolmachova, S. N. Dub // Thin Solid Films. – 2013. – V. 538. – P. 32–41.
6. SRIM-2013 [Electronic recourse]. – Mode of access: <http://www.srim.org>.

This work is devoted to the study of the microstructure of the nanocomposite ZrSiN films, irradiated by xenon ions. The results of simulation on the SRIM-2013 program have shown that the mean free path of the ions is a quarter of the thickness of the film. It was found the change in the microstructure on the depth of the film that is consistent with the results of the SRIM-2013 calculation.

*Подобед Александра Денисовна*, студентка 4 курса, физический факультет, БГУ, Минск, Беларусь, [seregka\\_13@mail.ru](mailto:seregka_13@mail.ru).

Научный руководитель – *Углов Владимир Васильевич*, доктор физико-математических наук, профессор, БГУ, Минск, Беларусь, [Uglov@bsu.by](mailto:Uglov@bsu.by).

УДК 535.015

И. И. РУШНОВА, Е. А. МЕЛЬНИКОВА

### ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ УСТРОЙСТВА ДЛЯ ПРОСТРАНСТВЕННОГО УПРАВЛЕНИЯ СВЕТОВЫМИ ПОЛЯМИ

Проанализированы поляризационные особенности распространения световых пучков через границу раздела двух областей нематического жидкого кристалла (НЖК) с ортогональными ориентациями директора. Экспериментально продемонстрирована возможность управления траекторией отраженного от границы раздела излучения внешним электрическим полем. Исследованы особенности распространения и взаимодействия оптических пространственных солитонов в планарном слое нематического жидкого кристалла (нематиконов). Экспериментально продемонстрирована возможность оптического управления траекторией распространения нематиконов.

В настоящее время наблюдается активное развитие технологий производства новых функциональных элементов интегральной оптики, которые позволяют управлять пространственно-поляризационными характеристиками излучения и отличаются миниатюрностью, надежностью и дешевизной изготовления [1]. Жидкие кристаллы являются наиболее перспективными материалами для создания такого рода устройств, прежде всего, благодаря высокой величине двулучепреломления (на несколько порядков превышающей значение оптической анизотропии других кристаллических сред), и возможности управления ею посредством малых внешних напряжений (1–10 вольт) [2].

Настоящая работа посвящена разработке и созданию двух ЖК устройств, осуществляющих электрическое и оптическое управление траекторией распространения света. Электрически управляемый ЖК элемент работает на эффекте полного внутреннего отражения (ПВО) от рефрактивной границы раздела двух областей НЖК, положение которой можно контролировать посредством внешнего электрического поля. Оптически управляемый ЖК элемент работает на эффекте светоиндуцированного перехода Фредерикса [3].

Структурная схема разработанного и исследуемого электрически управляемого ЖК элемента представляет собой стандартную ячейку типа сэндвич с толщиной ЖК слоя примерно 20 мкм. Начальная планарная ориентация директора  $n$  вдоль ячейки (рис. 1а) задавалась при помощи технологии механического натирания фотополимерного покрытия. В работе использовался положительный двулучепреломляющий нематический жидкий кристалл с показателем преломления для необыкновенной волны  $n_e = 1,69$  и обыкновенной –  $n_o = 1,53$  на длине волны  $\lambda = 632,8$  нм. Отличительной особенностью данного ЖК элемента является наличие электропроводящего покрытия на половине стеклянной подложки, что дает возможность создания двух областей с разной ориентацией директора. При подаче внешнего электрического поля на ЖК ячейку в области с напыленным на нижней подложке хромом происходит переориентация ЖК молекул из планарного положения в гомеотропное в результате перехода Фредерикса, в то время как в смежной области электропроводящий слой отсутствует и, как следствие, ориентация директора ЖК молекул остается исходной планарной (рис. 1б).

Для вертикально-поляризованной компоненты лазерного излучения возникает электрически индуцированная граница двух сред с различной оптической плотностью. При введении вертикально-поляризованной компоненты излучения в ЖК ячейку со стороны гомеотропной ориентации директора, возбуждается необыкновенная световая волна, в смежной области возбуждается обыкновенная волна. При падении излучения на границу под углом, превышающим критический угол ПВО, вертикально-поляризованная компонента полностью отразится от границы, оставаясь в области с гомеотропной ориентацией. Для горизонтально-поляризованной компоненты условия ПВО не выполняются. С увеличением амплитуды прикладываемого к ячейке напряжения происходит смещение точки отражения вертикально поляризованной моды в область ячейки без электрода, что обуславливается выходом силовых линий напряженности электромагнитного поля за границу непрозрачного электрода. Смещение рефрактивной границы под действием напряжения сопровождается изменением траектории отраженного излучения, как показано на рисунке 1в.

Таким образом, выбирая величину приложенного напряжения к ЖК ячейке можно осуществлять сдвиг отраженного луча в область ячейки без электрода на величину порядка  $\Delta_{max} \approx 200$  мкм.

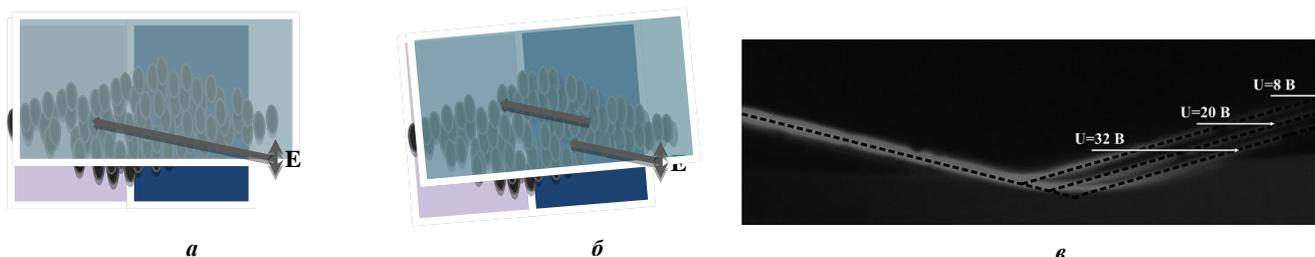


Рисунок 1 – а) начальная топология ориентации директора, б) топология ориентации директора под действием электрического поля, в) электрическое управляемое смещение траектории излучения

Для экспериментального исследования условий возбуждения солитонов и особенностей их взаимодействия в НЖК была изготовлена ЖК ячейка с планарной ориентацией директора параллельно торцу элемента.

Как известно, оптические пространственные солитоны формируются в нелинейных средах и являются результатом компенсации дифракции света за счет нелинейного эффекта самофокусировки [4]. В нематических жидких кристаллах самофокусировка лазерного излучения имеет место при сравнительно низких уровнях интенсивности ( $\sim 1$  кВт/см<sup>2</sup>). При воздействии достаточного мощного светового поля молекулы ЖК начинают переориентироваться в направлении вектора поляризации света и в объеме НЖК локально (в области светового пучка) изменяется показатель преломления (для данного ЖК увеличивается), что приводит к эффекту самофокусировки. В случае, когда эффект самофокусировки уравновешивает дифракционное расхождение светового пучка в ЖК слое возбуждается солитонный режим.

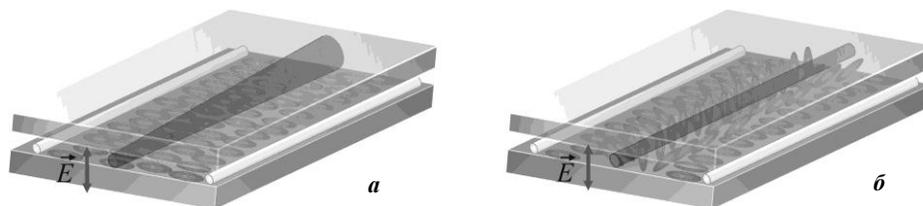


Рисунок 2 – Схематичное представление процессов дифракции (а) и самофокусировки (б) света в слое ЖК

В работе экспериментально исследованы условия взаимодействия между нематиконами, возбужденными в ЖК слое. Для этого была выбрана экспериментальная геометрия, при которой пучки  $Nd:YAG$  и  $He-Ne$  лазеров с оптической мощностью выше порогового значения для возбуждения нематиконов ( $P_{пор} = 5$  мВт) после ввода в ЖК слой распространялись под углом друг к другу ( $\alpha = 13^\circ$ ). На рисунке 3а приведена суперпозиция фотографий независимого распространения лучей. На рисунке 3б продемонстрирован пример управления

положением излучения *He-Ne* лазера за счет изменения мощности *Nd:YAG* лазера. Здесь рассеянное излучение *Nd:YAG* лазера подавлялось при помощи светофильтра, установленного перед ПЗС-камерой. Видно, что изменение мощности *Nd:YAG* лазера приводит к изменению угла отклонения нематикона, сформированного излучением гелий-неонового лазера. Максимальная величина отклонения составила 300 мкм на расстоянии 3000 мкм от входа в ЖК ячейку, а угол отклонения от начального положения в этом случае составил  $\beta = 5,3^\circ$ .

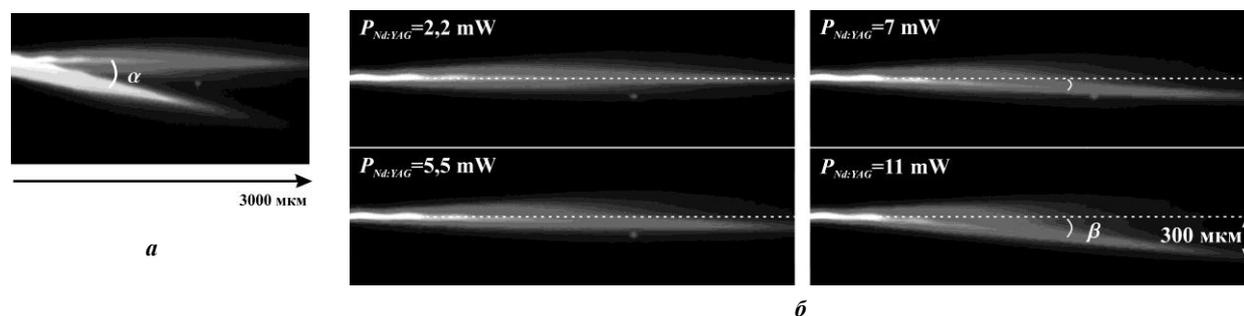


Рисунок 3 – а) независимое распространение нематиконов, наложение двух фотографий; б) оптически контролируемое пространственное смещение положения нематикона

В данной работе были изготовлены и исследованы ЖК элементы с управляемой рефрактивной границей раздела двух ЖК областей с ортогональными ориентациями директора. Экспериментально исследован эффект полного внутреннего отражения линейно поляризованного лазерного излучения от электрически контролируемой рефрактивной границы и пространственное смещение траектории лазерного излучения с ростом амплитуды внешнего электрического поля. Изготовленные ЖК элементы позволяют осуществлять пространственное микросканирование световым пучком при помощи внешних электрических полей. При взаимодействии двух солитонов можно реализовать их сближение и слияние в один солитон. Зависимость угла отклонения одного солитона от мощности второго позволяет осуществить оптическое управление траекторией распространения нематикона, что может быть использовано при создании компактных, дешевых и полностью оптических ЖК переключателей световых полей.

#### Список литературы

1. Kabanova, O. S. Electrically controlled waveguide liquid-crystal elements / O. S. Kabanova, E. A. Melnikova, I. I. Olenskaya, and A. L. Tolstik // *Tech. Phys. Lett.* 40, 598–600 (2014).
2. Melnikova, E. A. Electrically controlled spatial-polarization switch based on patterned photoalignment of nematic liquid crystals / E. A. Melnikova, A. L. Tolstik, I. I. Rushnova, O. S. Kabanova and A. A. Muravsky // *Appl. Opt.* 55, 6491–6495 (2016).
3. Томилин, М. Г. Фотоника жидких кристаллов / М. Г. Томилин, Г. Е. Невская. – СПб. : Изд-во Политехн. ун-та, 2011.
4. Кившарь, Ю. С. Оптические солитоны: от волоконных световодов к фотонным кристаллам / Ю. С. Кившарь, Г. П. Агравал. – М. : Физматлит, 2005.

The polarization features of the propagation of light beams across the border between two regions of a nematic liquid crystal (NLC) with orthogonal orientation of the director were analyzed. The ability to control the trajectory of the reflected radiation from the interface because of external electric field was experimentally demonstrated. The features of propagation and interaction of optical spatial solitons in a planar layer of the nematic liquid crystal were investigated. The possibility to control optically the trajectory of nematicons was experimentally demonstrated.

*Рушнова Ирина Ивановна*, аспирант, физический факультет, БГУ, Минск, Беларусь, [Rushnova@bsu.by](mailto:Rushnova@bsu.by).

Научный руководитель – *Мельникова Елена Александровна*, кандидат физико-математических наук, доцент, БГУ, Минск, Беларусь, [Melnikova@bsu.by](mailto:Melnikova@bsu.by).

УДК 620.1-034.294;546.883;546.82

В. И. САРАТОКИНА, Д. Н. НАЗАРЕВИЧ

### ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ДИФфуЗИОННЫХ БАРЬЕРНЫХ СЛОЕВ В СИСТЕМАХ $\text{Cu/TiN}_x/\text{Si}$ и $\text{Cu/TaN}_x/\text{Si}$

Рассматриваются методы определения термической стабильности диффузионных барьерных слоев на основе пленок TaN и TiN. Деградация барьера оценивалась по электрическим характеристикам диодной структуры, сформированной в кремниевой подложке. Определено, какие пленки обладают наилучшей способностью в качестве барьерного слоя.

В настоящее время пленки меди широко используются в качестве межсоединений интегральных микросхем (ИМС). Один из основных недостатков меди – быстрая диффузия в кремний и дрейф в диэлектрике, что ведет к деградации электрических параметров приборов. Это препятствие может быть преодолено путем

использования диффузионных барьеров при создании медной металлизации ИМС [1, 2]. Целью работы является определение термической стабильности медной системы металлизации с диффузионными барьерными слоями на основе TiN и TaN.

Для исследования барьерных свойств TiN и TaN были изготовлены следующие тестовые структуры: Cu/TiN/Si и Cu/TaN/Si. Нанесение пленок TiN и TaN проводилось магнетронным распылением в среде Ar и N<sub>2</sub>. Толщина всех осаждённых тонких плёнок составляла 50 нм. Отжиг полученных структур проводился в вакуумной печи при различных температурах в диапазоне от 550 до 875 °С в течение 10 мин. Кроме этого часть образцов подвергалась термическому быстрому азотированию в среде NH<sub>3</sub>. Отжиг при более высоких температурах не проводили в виду того, что в реальных ИМС при этих температурах могут происходить изменения параметров активных областей полупроводникового прибора. Традиционный метод – метод оже-электронной спектроскопии основан на анализе электронов определенного вида, называемых оже-электронами, которые возбуждаются при облучении поверхности образца электронным пучком [3]. Косвенный метод заключается в том, что деградация диффузионных барьерных слоев оценивается на основе статистических распределений плотностей токов утечки при обратном смещении для диодов со структурами Cu/TiN<sub>x</sub>/Si и Cu/TaN<sub>x</sub>/Si. Для определения плотности тока утечки использовался прибор для наблюдения характеристик Л2-56 и зондовая установка ЭМ-6070А.

Для пленок TaN<sub>x</sub> установлено, что отношение скоростей потоков Ar/N<sub>2</sub> – 12/5 приводило к получению пленки нитрида Ta с наилучшей барьерной способностью относительно диффузии Cu. После отжига при 750 °С увеличение поверхностного сопротивления слоя для образцов Cu/TaN<sub>x</sub>(12/5)/Si составляло менее 2 %. Барьерная способность TaN<sub>x</sub>(12/1) была потеряна, в отличие от пленок TaN<sub>x</sub>(12/5) и TaN<sub>x</sub>(12/3).

Для пленки TiN<sub>x</sub> установлено, что отношение скоростей потоков Ar/N<sub>2</sub> – 12/3 приводило к получению пленок нитрида Ti наилучшей барьерной способности. После отжига при 575 °С увеличение поверхностного сопротивления слоя для образцов Cu/TiN<sub>x</sub>(12/3)/Si составляло менее 3,4 %.

С дополнительным быстрым термическим азотированием в среде NH<sub>3</sub>, проведенным, на осажденном методом магнетронного распыления нитрида Ti и Ta, барьерная способность этих слоев увеличилась. Увеличение поверхностного сопротивления слоя составляло менее 1,2 % для образца Cu/TaN<sub>x</sub>(12/5)/Si после отжига при 750 °С, тогда как для образца Cu/TiN<sub>x</sub>(12/3)/Si оно составляло менее 1 % после отжига при 575 °С.

Статистические распределения плотности тока утечки при обратном смещении для диодов с переходами Cu/TaN<sub>x</sub>/Si, отожженных при повышенных температурах, показаны на рисунке 1. После отжига при 700 °С только небольшая часть диодов Cu/TaN<sub>x</sub>(12/5)/Si показывала незначительную деградацию, тогда как умеренная и сильная деградация наблюдалась, соответственно, для диодов с барьерными слоями TaN<sub>x</sub>(12/3) и TaN<sub>x</sub>(12/1). Установлено, что термическая обработка в среде NH<sub>3</sub> улучшает барьерную способность слоя нитрида Ta для всех образцов.

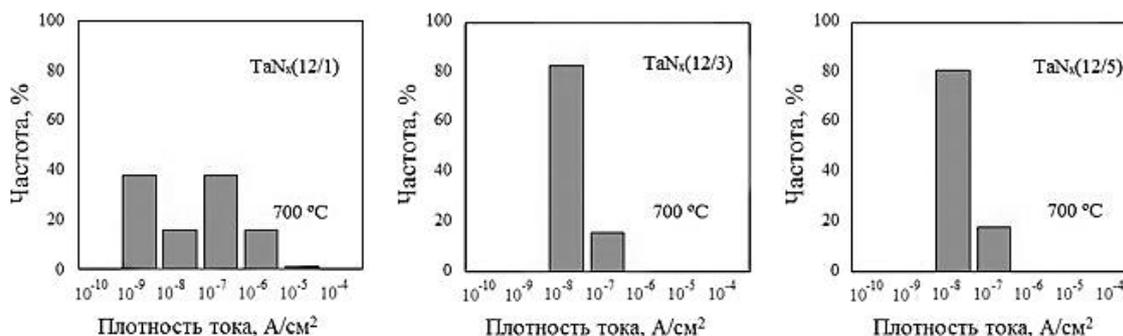


Рисунок 1 – Статистические распределения плотности тока утечки при обратном смещении для диодов с переходами Cu/TaN<sub>x</sub>/Si, которые подвергались отжигу при высоких температурах

Рисунок 2 показывает статистические распределения плотности тока утечки при обратном смещении для диодов с переходами Cu/TiN<sub>x</sub>/Si, которые подвергались отжигу при 550 °С. Небольшая часть диодов Cu/TiN<sub>x</sub>(12/3)/Si показывала незначительную деградацию, тогда как сильная деградация наблюдалась для диодов с TiN<sub>x</sub>(12/4), а также со слоем TiN<sub>x</sub>(12/6). Термическая обработка в среде NH<sub>3</sub> улучшала барьерную способность слоя нитрида Ti для всех образцов.

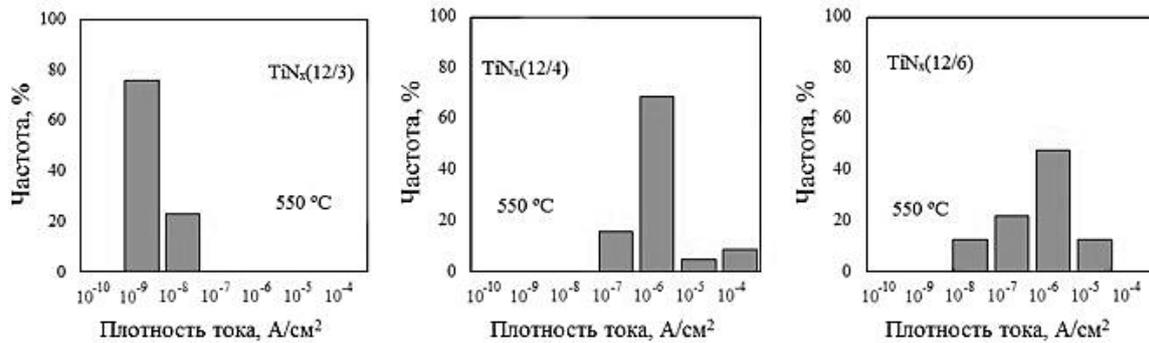


Рисунок 2 – Статические распределения плотности тока утечки при обратном смещении для диодов с переходами Cu/TiN<sub>x</sub>/Si, которые подвергались отжигу при высоких температурах

В результате проведенных исследований установлено, что наилучший результат наблюдался для слоев TaN<sub>x</sub>(12/5) и TiN<sub>x</sub>(12/3), прошедших термическую обработку, которые способны сохранять целостность прибора после отжига в течение 30 минут при температуре до 750 °С и до 550 °С соответственно. Оба метода для определения параметра термической стабильности барьерных слоев являются качественными, но преимущество косвенного метода заключается в скорости проведения эксперимента по сравнению с традиционным методом оже-спектроскопии.

#### Список литературы

1. Васильев, В. А. Новые подходы к процессам формирования систем металлизации СБИС / В. А. Васильев, К. А. Воротилов, А. С. Сигов, А. С. Валеев, С. Н. Орлов, Н. А. Шелепин // Материалы VI международной научно-технической конференции, 21–23 октября 2008 г. – М. : INTERMATIC, 2008.
2. Климовицкий, А. Г. Материалы для металлизации кремниевых СБИС / А. Г. Климовицкий, Д. Г. Громов, В. Л. Евдокимов, И. О. Личманов, А. И. Мочалов, А. Д. Сулимин. – М. : Электронная промышленность, 2002. – № 1. – С. 60–66.
3. Климовицкий, А. Г. Разработка высокоэффективных диффузионно-барьерных слоев для систем металлизации СБИС субмикронного уровня / А. Г. Климовицкий, Д. Г. Громов, Е. С. Горнев, В. Л. Евдокимов, А. И. Мочалов, П. А. Рыжов, А. Д. Сулимин // Сб. тр. 4-й НТК АООТ «НИИМЭ и завод «Микрон». – М., 2000.

Specification methods of thermal stability of diffusion barrier layers on the basis of films TaN and TiN are considered in the present project. Degradation of the barrier was estimated according to electric characteristics of the diode structure created in a silicon substrate. It was specified what films have the best ability as a barrier layer.

*Саратокина Виктория Игоревна*, студентка 5 курса, факультет радиотехники и электроники, БГУИР, Минск, Беларусь, hamsterchik20@gmail.com.

*Назаревич Дмитрий Николаевич*, магистрант БГУИР, Минск, Беларусь, nazarevichdima1993@gmail.com.

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

УДК 621.315.593:539.216.2

А. С. СТРОГОВА, А. А. КОВАЛЕВСКИЙ

### ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МДП-СТРУКТУР Me–Dy<sub>x</sub>O<sub>y</sub>–Si С НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫМИ ПЛЁНКАМИ ОКСИДА ДИСПРОЗИЯ И НАНОКЛАСТЕРАМИ POLY Si (Ge)

Получены и исследованы наноструктурированные пленки оксидов диспрозия. Пленки Dy<sub>x</sub>O<sub>y</sub> формировались в процессе окисления пленок металлического диспрозия, который методом вакуумного термического напыления наносился на подложку Si с нанокластерами Si-Ge. Получены и исследованы МДП-структуры с наноструктурированными пленками Dy<sub>x</sub>O<sub>y</sub> и нанокластерами Si-Ge, которые могут применяться в качестве туннельного и запирающего диэлектрика в элементах транзисторов энергонезависимой памяти.

Основные пути создания высокоэффективных изделий электронной техники базируются на разработках структурных элементов на наноструктурированных пленках и нанокластерах [1, 2]. Свойства последних зависят от их химического состава, структуры, морфологической организации, размера, размерности и степени упорядочения составляющих их нанофрагментов. В МДП-структурах наноструктурированные материалы

определяют перенос заряда через границы раздела, что важно при создании таких структур для запоминающих устройств энергонезависимой памяти.

Как известно, в основе современных твердотельных запоминающих устройств лежат полевые транзисторы, в которых в качестве области хранения заряда используется «плавающий» затвор из пленок поликристаллического кремния, окруженный со всех сторон оксидом, или слоем нитрида кремния, содержащего глубокие уровни-ловушки [2, 3, 4]. Принцип работы таких устройств основан на инжекции горячих электронов или туннелировании Фаулера-Нордгейма через тонкий подзатворный оксид из области канала для записи информации и обратном туннелировании для ее стирания. Таким образом, материалы затвора и туннельного диэлектрика определяют работоспособность МДП-структур, в связи с этим процессам получения таких материалов и исследованию их свойств отводится важная роль.

Пленки оксидов диспрозия получали в процессе окисления его металлических пленок. Напыление пленок диспрозия осуществлялось на холодные кремниевые подложки. Металлические пленки получали вакуумным термическим напылением диспрозия из вольфрамовых испарителей при давлении в рабочей камере  $\sim 2,0 \cdot 10^{-6}$  Торр. Сразу же после напыления, металлические пленки диспрозия окисляли в потоке сухого кислорода в диффузионной печи при температуре  $T_{\text{ок}} = 400\text{--}600$  °С в течение времени  $\tau_{\text{ок}} = 5\text{--}40$  мин. Создание МДП-структур осуществлялось в результате последовательного формирования на кремниевых пластинах пленки оксидов диспрозия как туннельного слоя диэлектрика толщиной  $d_{\text{eq}} \sim 2,2\text{--}5,0$  нм с диэлектрической проницаемостью 12–14 и структурных элементов из нанокластеров поликристаллического кремния, легированного германием (poly Si (Ge)). Нанокластеры poly Si (Ge) создавались в процессе термического разложения моносилана с моногерманом при общем давлении в рабочей камере  $\sim 10\text{--}50$  Па и температуре  $T_{\text{ок}} = 580\text{--}640$  °С. Сверху на нанокластеры poly Si (Ge) осаждался толстый слой оксид диспрозия как запирающий диэлектрик. Исследованы электрофизические параметры МДП-структур, сформированных таким образом. Исследование методом малоугловой дифракции синхротронного излучения дало возможность установить, что пленки оксида диспрозия толщиной 5–6 нм имеют квазиморфную структуру, шероховатость поверхности  $\sim 1,5$  нм и гладкую границу раздела  $Dy_xO_y\text{--}Si$ , что полностью согласуется с результатами работы [5].

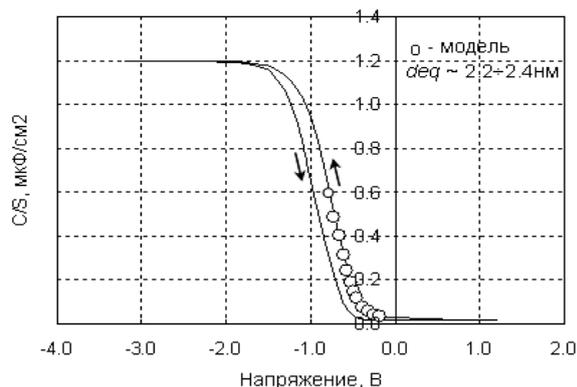
На рисунках 1 и 2 представлены типичные вольт-фарадные ( $C\text{--}V$ ) характеристики МДП-структур с туннельными слоями из пленок оксида диспрозия  $Dy_xO_y$ . Очевидно, что МДП-структуры  $Me\text{--}Dy_xO_y\text{--}pSi$  (рис. 1) и  $Me\text{--}Dy_xO_y\text{--}pSi$  (рис. 2) с различной толщиной  $Dy_xO_y$  имеют максимальную плотность емкости  $C/S = 1,2$  мкФ/см<sup>2</sup> и  $C/S = 0,65$  мкФ/см<sup>2</sup>, соответственно. Рассчитанная эквивалентная толщина пленки оксида диспрозия  $Dy_xO_y$ , по отношению к диоксиду кремния, составляет  $d_{\text{eq}} \sim 2,2\text{--}2,4$  нм (физическая толщина  $Dy_xO_y\text{--}d_{\text{ок}} \sim 4\text{--}5$  нм) (рис. 1) и  $d_{\text{eq}} \sim 3,5\text{--}4$  нм (рис. 2).

Фактически величина плотности общего положительного поверхностного заряда составляет  $N_{\text{ss}} \sim (1\text{--}3) \cdot 10^{11}$  см<sup>-2</sup>. Экспериментальная и теоретическая  $C\text{--}V$  кривые хорошо совпадают (рис. 1), что свидетельствует о низкой плотности поверхностных состояний  $D_{\text{it}} \sim (1\text{--}3) \cdot 10^{11}$  см<sup>-2</sup>·эВ<sup>-1</sup> на границе  $Dy_xO_y\text{--}Si$ . Низкая плотность поверхностных состояний является необходимым условием, чтобы исключить захват на них носителей тока туннелируемых на нанокристаллы. Таким образом, зарядовые свойства границы раздела  $Dy_xO_y\text{--}Si$  близки к аналогичным свойствам границы раздела  $SiO_2\text{--}Si$  и подтверждает результаты работы [6]. В этом случае  $C\text{--}V$  кривые характеризуются гистерезисом ионного типа, минимальная величина которого составляет  $\Delta V_{\text{min}} \sim 0,01\text{--}0,02$  В. Ионный тип гистерезиса может быть связан с присутствием на границе раздела  $Dy_xO_y\text{--}Si$  переходного слоя с проводимостью, отличающейся от проводимости пленки  $Dy_xO_y$ .

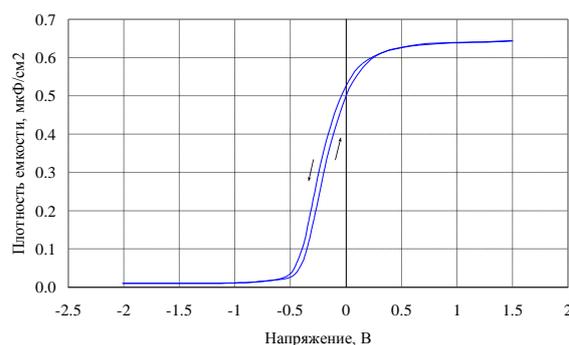
Исследование влияния отжига в азоте ( $N_2$ ) туннельных слоев диэлектрика из пленок оксида диспрозия на электрофизические свойства МДП-структур с ними показало, что зарядовые свойства границы раздела  $Dy_xO_y\text{--}Si$  определяются, в основном, условиями окисления редкоземельных элементов (РЗЭ) и слабо зависят от условий отжига. Наиболее сильное влияние отжиг в азоте оказывает на величину тока утечки оксида диспрозия в режиме аккумуляции основных носителей заряда. Для МДП-структур с эквивалентной толщиной туннельных пленок оксида диспрозия  $d_{\text{eq}} \sim 2,2\text{--}2,4$  нм плотность тока утечки через диэлектрик при напряжении на полевом электроде (затворе)  $V = |1$  В| составляет  $\sim 3 \cdot 10^{-3}$  А/см<sup>2</sup> без отжига в азоте и  $\sim 5,6 \cdot 10^{-5}$  А/см<sup>2</sup> после отжига в азоте. Типичная величина плотности тока утечки для пленок оксида кремния  $SiO_2$  с такой же толщиной составляет  $\sim 8 \cdot 10^{-4}$  А/см<sup>2</sup>. Исследование механизма проводимости наноструктурированных пленок оксида диспрозия на кремниевых подложках с эквивалентной толщиной  $\sim 2,2\text{--}3$  нм показано, что в интервале напряжений 0,5–2,5 В основным механизмом проводимости в пленках оксида диспрозия является туннельная эмиссия Фаулера-Нордгейма.

Туннельной эмиссии Фаулера-Нордгейма соответствует квантово-механический процесс переноса электронов через энергетический барьер треугольной формы на границе раздела диэлектрик-полупроводник. Механизм Фаулера-Нордгейма типичен для туннельных пленок  $SiO_2$  толщиной  $\sim 5$  нм и выше. Уменьшение толщины пленок  $SiO_2 < 5$  нм приводит к нарастанию составляющей тока прямого туннелирования. Например, элементы памяти с толщиной туннельного слоя  $SiO_2$  2,3 нм имеют приемлемые характеристики программирования с довольно низким напряжением программирования, однако теряют до  $\sim 25$  % накопленного заряда в процессе хранения. Для пленок оксида диспрозия с эквивалентной толщиной  $\sim 2,2\text{--}3$  нм для

напряжений 0,5–2,5 В заметного увеличения тока прямого туннелирования не наблюдалось за счет большей физической толщины, что является преимуществом по сравнению с  $SiO_2$  в режиме хранения заряда в элементах памяти.



**Рисунок 1 – Вольт-фарадная характеристика МДП-структуры  $Me-Dy_xO_y-pSi$  с эквивалентной (электрической) толщиной плёнки  $Dy_xO_y - d_{eq} \sim 2,2-2,4$  нм**



**Рисунок 2 – Вольт-фарадная характеристика МДП-структуры  $Me-Dy_xO_y-nSi$  с эквивалентной (электрической) толщиной плёнки  $Dy_xO_y - d_{eq} \sim 3,5-4$  нм**

Полученные наноструктурированные пленки оксида диспрозия  $Dy_xO_y$  были исследованы в качестве туннельного слоя диэлектрика в МДП-структурах в сочетании с нанокластерами кремния, германия и твердого раствора кремний-германий.

#### Список литературы

1. Voigtlander, B. Fundamental processes in Si/Si and Ge/Si epitaxy studied by scanning tunneling microscopy during growth / B. Voigtlander // Surface Science Reports. – 2001. – V. 43. – P. 127–254.
2. Kovalevskii, A. A. Investigation of Electrical Properties of MOS Structures with Silicon Nitride Films Doped with Rare Earth Elements / A. A. Kovalevskii, A. S. Strogova, N. S. Strogova, N. V. Babushkina // Russian Microelectronics. – 2014. – Vol. 43, No. 4. – P. 246–251.
3. De Blauweij. Nanocrystal nonvolatile memory devices / De Blauweij // IEEE Trans. Nanotechnology. – 2002. – V.1, № 1. – P. 72–77.
4. Gonzalez-Varona, O. Control of tunnel oxide thickness in Si-nanocrystal array memories obtained by ion implantation and its impact in writing speed and volatility / O. Gonzalez-Varona, B. Garrido, S. Cheylan, A. Perez-Rodriguez, A. Cuadras, J. R. Morante // Appl. Phys. Lett. – 2003. – V. 82, № 13. – P. 2151–2153.
5. Lawniczak-Jablonska, K. Surface morphology of  $Dy_xO_y$  films grown on Si / K. Lawniczak-Jablonska, N. V. Babushkina, E. Dynowska, S. A. Malyshev, L. I. Romanova, D. V. Zhygulyn, T. Laiho // Applied Surface Science. – 2006. – V. 253. – No 2. – P. 639–645.
6. Жигулин, Д. В. Электрофизические свойства кремниевых МДП-структур с пленками оксида диспрозия / Д. В. Жигулин, Н. В. Бабушкина // Вести Национальной академии наук Беларуси. Серия физико-математических наук. – 2006. – № 5. – С. 68–70.

The nanostructured films of oxides of dysprosium are received and probed. Films of  $Dy_xO_y$  were created in the course of oxidation of films of metal dysprosium which was applied with method of vacuum thermal evaporation on a silicon substrate with nanoclusters silicon-germanium. MIS with the nanostructured  $Dy_xO_y$  films and nanoclusters silicon-germanium which can be applied as tunnel and disabling dielectric in elements of transistors of a non-volatile memory are received and probed.

Строгова Александра Сергеевна, аспирант, БГУИР, Минск, Беларусь, strogova@bsuir.by.

Научный руководитель – Ковалевский Александр Адамович, кандидат технических наук, доцент, БГУИР, Минск, Беларусь, a\_kovalevsky@mail.ru.

УДК 539.21

А. М. СУВАЛОВ, В. В. УГЛОВ, В. И. ШИМАНСКИЙ

### МИКРОДЕФОРМАЦИЯ В МНОГОСЛОЙНЫХ СИСТЕМАХ $ZrN/SiN_x$ , ОБЛУЧЁННЫХ ИОНАМИ Хе

Изучено влияние облучения высокоэнергетическими ионами ксенона (180 кэВ) на микродеформацию в многослойных покрытиях  $ZrN/SiN_x$ , сформированных методом реактивного магнетронного распыления.

Развитие новых радиационностойких защитных покрытий представляет фундаментальный интерес в различных приложениях ядерной техники. Высокоэнергетические частицы, воздействию которых подвергаются материалы, могут индуцировать в них структурные дефекты, разрушать и ухудшать физико-механические

свойства. Многократные эксперименты показали, что керамические материалы такие, как ZrN, AlN, TiN и др. проявляют стойкость к радиационно-индуцированной аморфизации и набуханию, в связи с чем являются перспективными материалами для формирования защитных покрытий [1]. В данной работе изучается радиационная стойкость наноструктурированных материалов, которым в настоящее время посвящено относительно небольшое количество исследовательских работ. Особенностью таких материалов является повышенная доля структурных дефектов, в том числе межфазных границ, которые могут служить эффективными стоками радиационных дефектов.

В качестве объектов исследования были выбраны многослойные покрытия толщиной 300 нм, представляющие собой чередование кристаллической фазы нитрида циркония ZrN и аморфной фазы SiN<sub>x</sub>. Многослойные покрытия ZrN/SiN<sub>x</sub> формировались методом реактивного магнетронного распыления на кремниевой подложке с ориентацией (100). Толщина отдельных слоев варьировалась от 0,4 до 20 нм. Сформированные покрытия облучались ионами ксенона Xe<sup>+2</sup> с энергией 180 кэВ, доза облучения D=1·10<sup>17</sup> см<sup>-2</sup>.

Фазовый состав изучался на основе рентгеноструктурного анализа (РСА) на дифрактометре Rigaku Ultima IV в геометрии параллельных пучков с использованием медного излучения (λ=0,15418 нм). После проведения анализа рентгенограмм было установлено наличие кристаллической фазы нитрида циркония с-ZrN. О чем свидетельствуют дифракционные пики, отнесенные к данной фазе (рис. 1).

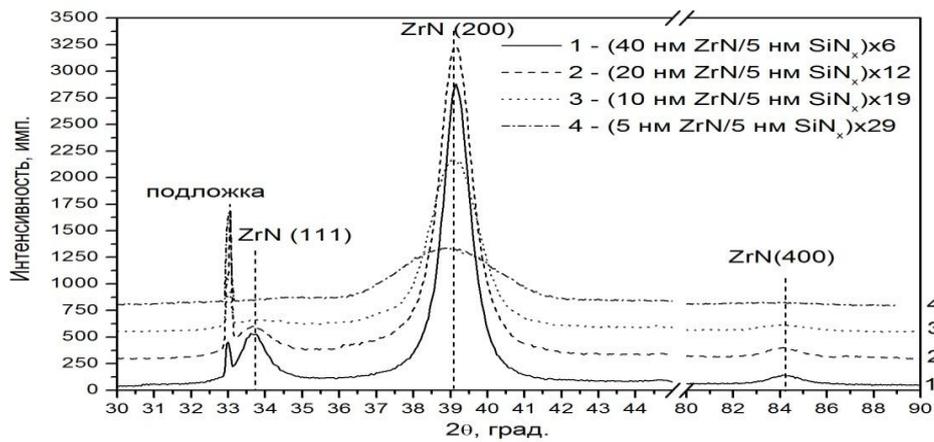


Рисунок 1 – Участки рентгенограмм сформированных многослойных покрытий ZrN/SiN<sub>x</sub>

Импантация ионов ксенона в многослойные покрытия может приводить к образованию дефектов, которые, в свою очередь, способствуют деформации кристаллической решетки. Определение микродеформаций проводилось по уширению дифракционных линий [2], параметром уширения является ширина линии на полувысоте β<sub>1</sub> и β<sub>2</sub> для двух кратных отражений от одинаковых кристаллографических плоскостей (200) и (400), дифракционные максимумы которых наблюдаются при углах дифракции θ<sub>1</sub> и θ<sub>2</sub>. Предварительно определялись доли уширений, обусловленных микродеформацией (n<sub>1</sub> и n<sub>2</sub>) и дисперсностью частиц (m<sub>1</sub> и m<sub>2</sub>). Для этого решалась система уравнений в математическом пакете Wolfram Mathematica. После разделения уширения, по формулам (1) определялись размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) D<sub>hkl</sub> и микродеформация Δd/d. Результаты представлены в виде графической зависимости (рис. 2–3) от толщины монослоев ZrN и SiN<sub>x</sub>.

$$D_{hkl} = \frac{0,94\lambda}{m_1 \cos \theta_1}, \quad (1)$$

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{n_2}{4 \tan \theta_2}.$$

Характерной зависимостью на рис. 2а является увеличение размеров ОКР после облучения, что объясняется нарушением слоистой структуры в покрытиях за счет перемешивания слоев, обнаруживаемое с помощью просвечивающей электронной микроскопии. В работе [1] оценивается температура в треке иона в AlN и ZrN после прохождения иона Xe<sup>+2</sup> с энергией 200 кэВ, которая лежит выше 5000 К. Данная температура значительно выше температуры плавления керамических материалов (2500–3000 К). Предполагается [1], что локальный перегрев может приводить к увеличению размеров зерен кристаллических фаз, что может быть интерпретировано как увеличение размеров ОКР.

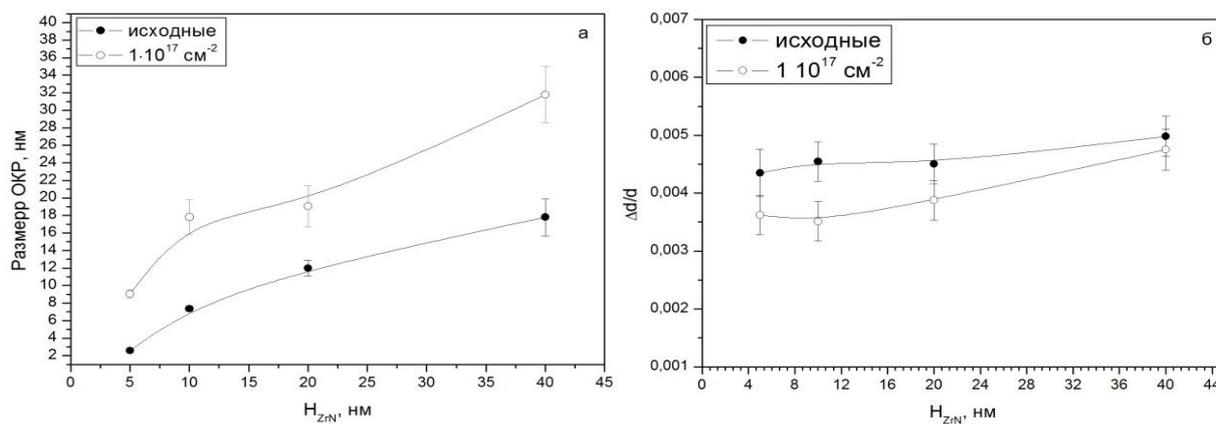


Рисунок 2 – Зависимость размера ОКР и микродеформации решётки ZrN для многослойных покрытий ZrN/SiN<sub>x</sub> от толщины слоя ZrN (толщина SiN<sub>x</sub> 5 нм)

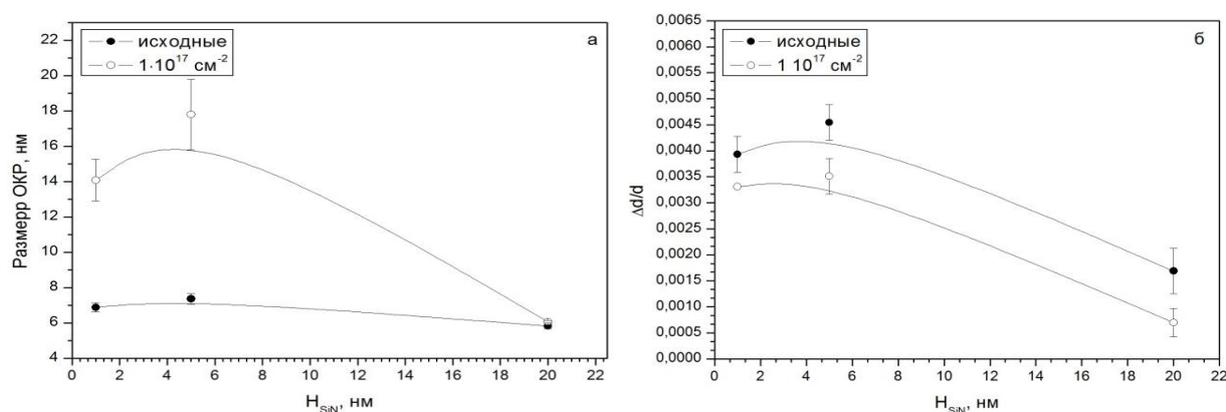


Рисунок 3 – Зависимость размера ОКР и микродеформации решётки ZrN для многослойных покрытий ZrN/SiN<sub>x</sub> от толщины слоя SiN<sub>x</sub> (толщина ZrN 10 нм)

На рис. 2б представлена зависимость микродеформаций в зависимости от толщины монослоя ZrN. Можно заметить, что после облучения величина микродеформаций уменьшается. Причем абсолютное уменьшение микродеформации составляет 0,001 и не зависит от толщины слоя ZrN. Для многослойных покрытий с постоянной толщиной слоя SiN<sub>x</sub> также наблюдается снижение уровня микродеформаций на 0,001, что также не зависит от толщины отдельных слоев. Уменьшение микродеформаций обусловлено стоком радиационных дефектов на межфазные границы.

#### Список литературы

1. A comparison of Ar ion implantation and swift heavy Xe ion irradiation effects on immiscible AlN/TiN multilayered nanostructures / M. Milosavljević [et al.] // Materials Chemistry and Physics. – 2012. – V. 133. – P. 884–892.
2. Русаков, А. А. Рентгенография металлов / А. А. Русаков. – М. : Атомиздат, 1977. - 480 с.

The effect of swift heavy Xe ion irradiation on the microdeformation of ZrN/SiN<sub>x</sub> multilayers formed by reactive magnetron sputtering has been studied in the present work.

Сувалов Андрей Михайлович, студент 5 курса, физический факультет, БГУ, Минск, Беларусь, Suvalov.Andrew@gmail.com.

Шиманский Виталий Игоревич, кандидат физико-математических наук, доцент, БГУ, Минск, Беларусь.

Научный руководитель – Углов Владимир Васильевич, доктор физико-математических наук, профессор, БГУ, Минск, Беларусь, Uglov@bsu.by.

**ВЛИЯНИЕ ГЕМИ-ФОРМЫ МПО НА ТРАНСМЕМБРАННЫЙ ПОТЕНЦИАЛ ЭРИТРОЦИТОВ**

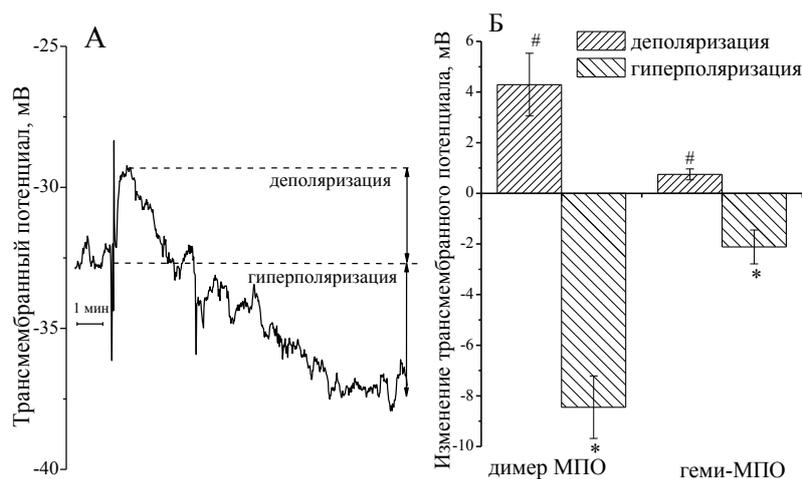
В данной работе с использованием метода patch-clamp выявлена различная способность димерной и мономерной форм миелопероксидазы, провоспалительного фермента азурофильных гранул нейтрофилов, изменять трансмембранный потенциал и морфологию эритроцитов.

Главная функция эритроцитов – транспорт кислорода от легких к тканям и углекислого газа от тканей обратно в легкие [1]. Проникая в узкие капилляры, эритроцит постоянно подвергается выраженным структурным изменениям, поэтому для нормального функционирования он должен сохранять свою целостность и быть хорошо деформируемым. Деформируемость определяется рядом факторов, основные из которых – форма клетки и эластичность мембраны. Форма клетки будет изменяться в зависимости от ионного потока до предельно допустимого объема, после достижения которого может произойти гемолиз эритроцитов. Таким образом, асимметрия расположения ионов по обе стороны мембраны поддерживает гомеостаз клетки и создает электрический потенциал на мембране.

Так, ранее нами было показано [2], что МПО, белок, высвобождаемый нейтрофилами в местах воспаления в процессе дегрануляции, связывается с белком полосы 3, гликофоринами А и В эритроцитов, что приводит к изменению трансмембранного потенциала эритроцитов. Однако в очагах воспаления единственная дисульфидная связь, связывающая субъединицы димерной МПО, может быть разрушена, например, при окислении или восстановлении [4]. В результате образуется так называемая мономерная форма МПО (геми-МПО) [3]. Концентрация МПО, как правило, повышается в крови при воспалительных заболеваниях, связанных с развитием окислительного стресса, при которых отмечается изменение структурных свойств эритроцитов и их устойчивости к гемолизу [5]. В связи с этим, интерес представило изучение действия геми-МПО на изменение трансмембранного потенциала эритроцитов, а также проведение сравнительного анализа эффектов димерной и мономерной форм МПО.

Исследования проводились с помощью метода patch-clamp в режиме фиксации тока в конфигурации «cell attached» или «whole cell», анализировалась кинетика изменения трансмембранного потенциала эритроцитов до и после добавления МПО. Типичная кинетическая кривая МПО-индуцированного изменения трансмембранного потенциала эритроцитов, регистрируемая в конфигурации «cell attached», представлена на рис. 1 А. Видно, что при действии димера МПО происходит небольшая деполяризация в течение первой минуты после добавления препарата с последующей длительной гиперполяризацией мембраны, что согласуется с литературными данными [2]. Аналогичные кинетические кривые были получены и в конфигурации «whole cell» (данные не приведены), когда все содержимое клетки заменялось внутриэлектродным раствором. Эти данные свидетельствуют о том, что механизмы действия МПО не зависят от внутриклеточного содержимого эритроцитов и осуществляются за счет взаимодействия МПО с плазматической мембраной и изменения проводимости ионных каналов. Как показано на рис. 1 Б, в конфигурации «cell attached» геми-МПО также индуцировала изменение трансмембранного потенциала (деполяризация с последующей гиперполяризацией), при этом эффект, вызываемый мономером МПО, был достоверно ниже эффекта димерной формы МПО.

Ранее было показано [2], что связывание димерной формы МПО с мембраной эритроцитов ведет к изменению проводимости мембраны для ионов  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$ , что отражается в изменении трансмембранного потенциала. Поскольку перемещение ионов через мембрану может вызывать изменение формы и объема клетки, было исследовано изменение морфологии эритроцитов при действии геми-МПО и сравнение полученного эффекта с таковым при действии димерной формы. Изменения морфологии эритроцитов определялись качественно с помощью светового микроскопа путем фотографирования изображений эритроцитов после добавления МПО через различные промежутки времени. Установлено, что добавление как димерной, так и мономерной форм МПО в течение первой минуты приводило к набуханию нормоцитов и появлению сфероцитов и стоматоцитов, что свидетельствует об увеличении объема клеток. Через 10–15 мин эритроциты по морфологии возвращались к нормоцитам, однако объем некоторых клеток оставался увеличенным. Следует отметить, что эффект геми-МПО в данных экспериментах был выражен слабее, чем димерной МПО. Сопоставляя промежуток времени, в течение которого наблюдаются изменения морфологии эритроцитов, и кинетику изменения трансмембранного потенциала эритроцитов при действии МПО, можно прийти к заключению, что стадия деполяризации соответствует этапу набухания клеток, а стадия гиперполяризации – этапу возвращения в первоначальное состояние. Принимая во внимание литературные данные, можно предположить, что увеличение объема клетки на стадии деполяризации идет за счет проникновения в нее ионов натрия и кальция, в то время как на стадии гиперполяризации, вероятно, происходит  $\text{Ca}^{2+}$ -зависимая откачка ионов калия, сопровождающаяся уменьшением объема эритроцитов. Кроме того также возможен перенос ионов хлора внутрь клетки, оказывающий влияние на остаточный увеличенный объем клеток.



**Рисунок 1 – а) типичная кинетика изменения трансмембранного потенциала эритроцитов при действии димерной формы МПО (25 нМ) в конфигурации «cell attached», б) изменения трансмембранного потенциала эритроцитов при действии димерной формы МПО (25 нМ) в конфигурации «cell attached»; #, \* – P<0,05**

В результате проделанной работы установлено, что мономерная МПО, также как и димерная МПО, влияет на структурно-функциональные свойства эритроцитов, что проявляется в изменении трансмембранного потенциала и морфологии эритроцитов. При этом эффект геми-МПО выражен значительно слабее по сравнению с действием димерной МПО. Дальнейшие исследования будут направлены на установление механизмов действия как димерной, так и мономерной МПО, что является важным для понимания процессов нарушения функциональной активности эритроцитов в очагах воспаления.

#### Список литературы

1. Кольман, Я. Наглядная биохимия / Я. Кольман, К.- Г. Рем // Ткани и органы. Кровь / Я. Кольман, К.- Г. Рем. – М., 2000. – С. 268–284.
2. Binding of human myeloperoxidase to red blood cells: Molecular targets and biophysical consequences at the plasma membrane level / I. V. Gorudko [et al.] // Archives of Biochem. and Biophys. – 2016. – Vol. 591. – P. 87–97.
3. Zuurbier, K. Human hemi-myeloperoxidase / K. Zuurbier, J. Berg, V. Gelder, A. Muijsers // Eur. J. Biochem. – 1992. – Vol. 205. – P. 737–742.
4. Andrews, P. Comparison of Myeloperoxidase and Hemi-Myeloperoxidase with Respect to Catalysis, Regulation, and Bactericidal Activity / P. Andrews, C. Pernes, N. Krinsky // Archives of Biochem. and Biophys. – 1984. – Vol. 228, № 2. – P. 439–442.
5. Lau, D. Myeloperoxidase and its contributory role in inflammatory vascular disease / D. Lau, S. Baldus // Pharmacol. Ther. – 2006. – Vol. 111, № 1. – P. 16–26.

In this work we found out the distinction in ability of dimeric and monomeric form of myeloperoxidase, proinflammatory enzyme of azurophilic granules of neutrophils, to change transmembrane potential and morphology of erythrocytes using patch-clamp technique.

*Терехова Мария Сергеевна*, студентка 4 курса, физический факультет, БГУ, Минск, Беларусь. autumn\_frost@mail.ru.

*Шамова Екатерина Вячеславовна*, БГУ, Минск, Беларусь. lubakova@gmail.com.

*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 553.6.08(047.1)(476)

И. И. ХАЛУПА

### СИСТЕМАТИЗАЦИЯ ДВУХСЛОЙНЫХ СЛОИСТЫХ СИЛИКАТОВ

Описаны основные принципы систематизации силикатов, в структуре которых имеются октаэдрические и тетраэдрические сетки. Основное внимание уделено изменениям состава тетраэдрических заполнений.

Изоморфизм, наряду с другими факторами, делает слоистые силикаты высокоэффективными модификаторами при создании композиционных материалов разного назначения. Активность этих наполнителей варьируется в широких пределах. Для более детального исследования двухслойных слоистых силикатов необходимо проанализировать имеющиеся систематизации этих минералов.

Двухслойные слоистые силикаты, имеющие общую химическую формулу  $(Si_2Al_{1-x}T_x)B_nO_5(OH,F)_k$ ,  $T$  – тетраэдрический катион,  $B$  – октаэдрический катион,  $x, n$  – коэффициенты, зависящие от состава [2]. Структура всех слоистых силикатов обязательно включает два слоя плотно упакованных атомов кислорода в октаэдрические тетраэдры которого входят металлические ионы. К этому слою примыкает слой из атомов кислорода, в котором выделяются тройки атомов. Эти тройки лежат в лунках октаэдрического слоя. Атом этого слоя, находящийся под центром трёх атомов кислорода, образуют тетраэдр, в котором размещается тетраэдрический катион. Размещение атомов в этих полиэдрах приведено на рисунке 1.

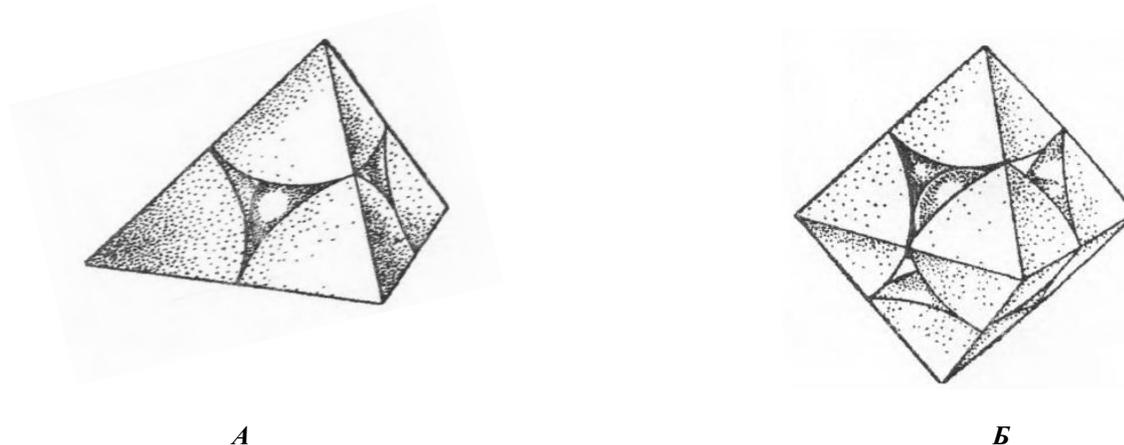


Рисунок 1 – Кислородные структурные полиэдры: А – тетраэдр, Б – октаэдр

Внешнее основание тетраэдров могут образовывать различные конфигурации, примеры которых приведены на рисунке 2.

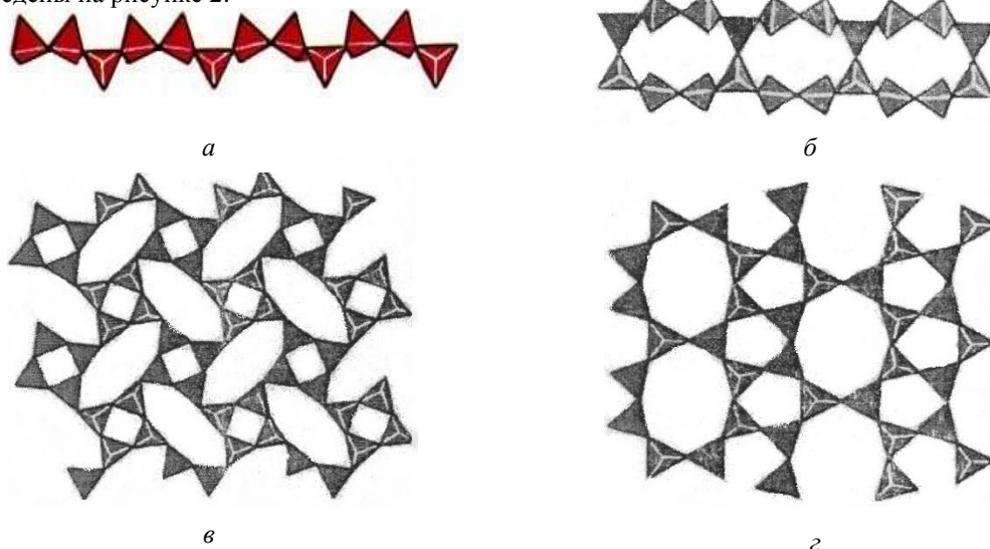


Рисунок 2 – Структуры с общей тетраэдрической основой:  
а) волластонитовая лента, б) ксонотритовая лента, в) апофиллитовая сетка, г) окенитовая сетка

В слоистых силикатах эти тетраэдры формируют тригональные, дитригональные, или гексогональные кольца. Внутренние вершины тетраэдров являются вершинами октаэдров. Атомы кислорода находящиеся под центром кольца оснований тетраэдров замещаются на гидроксил (ОН). Этот гидроксил определяет связь между соседними структурными блоками сформированных из октаэдрических и тетраэдрических слоёв. Отсюда следует, что двухслойные силикаты (как и другие типы) весьма склонны к изоморфизму. Изоморфизм может быть рассмотрен на примере большой группы минералов [1].

Наибольшие изменения составов слоистых силикатов наблюдаются в тетраэдрической сетке. Поэтому при систематизации именно на тетраэдрические заполнения обращают наибольшее внимание.

В таблице приведен фрагмент систематизации, предложенной Кашаевым, с учётом работ и других авторов [1–3].

Таблица 1 – Фрагмент систематизации тетраэдрических силикатов

№	Название	Формула	Число разновидностей	Структура
Слюдоподобный мотив				
1	Бериллонит	$NaBe(PO_4)$	1	С
Пиромалитоподобный мотив				
2	гр. Гельвина	$(Mn, Fe, Zn)_4(BeSiO_4)_3S$	3	К
Апофиллитоподобный мотив				
	гр. Апофиллита	$KCa_4Si_8O_{20}(OH, F)8H_2O$	2	С
3	Гадолинит	$FeY_2Be_2(SiO_4)_2$	1	К
Армстронгитоподобный мотив				
4	Армстронгит	$CaZr(Si_5O_{15})2,5H_2O$	1	С
5	Гемиморфит	$Sn_4Si_2O_7(OH)2H_2O$	1	К
Мелилитовый мотив				
6	Гардисонит	$Ca_2(ZnSi_2O_7)$	1	С
7	Гугаит	$Ca_2(BeSi_2O_7)$	1	С
Ленточные мотивы				
8	Виноградовит	$Na(TiO)_4(Si_2O_6)(Si_4O_{10})nH_2O$		
Прочие соединения				
9	Берилл	$Be_3Al_2(Si_6O_{18})$		
10	Бикитаит	$Li(AlSi_2O_6)H_2O$		

В таблице приведены названия минералов и их химический состав.

Двухслойные слоистые силикаты диспергируются до пластинок толщиной в несколько нанометров (одномерные наночастицы) [2]. Эти модификаторы обладают достаточной модифицирующей активностью, которая зависит не только от состава, но и от взаимоконфигурации этих наночастиц, например создание текстур.

Следует отметить, что модификаторы имеют низкую стоимость, так как встречаются в глинах, которые широко распространены в Беларуси.

#### Список литературы

1. Кашаев, А. А. Основные типы структур силикатов и их аналогов со сложными тетраэдрическими радикалами – ленточными, слоистыми, каркасными / А. А. Кашаев, Н. А. Фролова. – Иркутск : Изд-во Иркутск. пед. ин-та, 1994. – 25 с.
2. Брэгг, В. Л. Кристаллическая структура минералов / В. Л. Брэгг, Г. Ф. Кларингбулл. – М. : Мир, 1967. – 390 с.
3. Нарай-Сабо, И. Неорганическая кристаллохимия / И. Нарай-Сабо. – Будапешт : Изд-во А. Н. Вектрия, 1969. – 504 с.

It was describe the principles of systematization of layer silicate minerals with octahedron and tetrahedron sets. The main, attention are, directed to change of tetrahedron composition.

Халупа Игорь Иванович, студент 4 курса, физико-технический факультет, ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь, igor.halupa@mail.ru.

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

УДК 537.31

ХО ВЪЕТ

## ИМПЕДАНС ГИБРИДНЫХ ПЛЁНОК ИЗ УГЛЕРОДНЫХ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ НАНОТРУБОК

Исследована электропроводность на переменном токе гибридных пленок из углеродных нанотрубок и  $WS_2$ -нанотрубок. Установлено, что увеличение содержания неорганической компоненты в пленках приводит к возрастанию

вклада реактивной (емкостной) части импеданса в силу увеличения роли контактных барьеров между проводящими углеродными нанотрубками.

Гибридные материалы на основе углерода и неорганических наночастиц привлекают большой интерес благодаря своим уникальным электрическим, механическим, оптическим и тепловым свойствам [1]. Многофункциональность гибридных нанокомпозитов обеспечивает широкие возможности для их практических приложений, в том числе при производстве газовых датчиков, химических сенсоров, суперконденсаторов, катализаторов и фотоэлектрических элементов [2]. Нами в качестве гибридных сред предложено использовать пленки, состоящие из углеродных нанотрубок и неорганических наночастиц (нанотрубок) дисульфида вольфрама [3]. Нелегированные неорганические нанотрубки обычно характеризуются намного большей величиной электрического сопротивления по сравнению с углеродными нанотрубками. Показана возможность получения неорганических нанотрубок в масштабах, близких к промышленному [4, 5]. В настоящей работе представлены результаты исследования низкочастотной электропроводности гибридных пленок с различным соотношением органической и неорганической компонент в них. Разработка технологии формирования гибридных пленок, электрические свойства которых изменяются в широком диапазоне, позволит в дальнейшем использовать их в качестве активных сред с управляемо варьируемыми электрическими и электромагнитными параметрами.

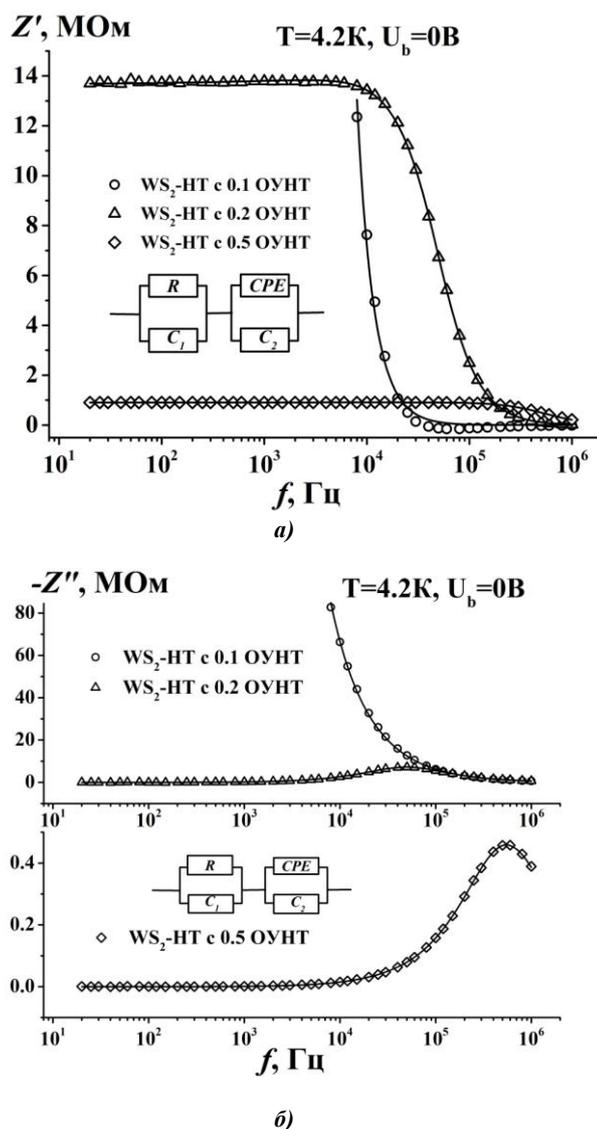
Для получения гибридных пленок нами использовался метод фильтрации через пористые мембраны. В качестве органической компоненты пленок использовались одностенные углеродные нанотрубки (ОУНТ) диаметром 0,8–1,2 нм и длиной в диапазоне 100 нм – 1 мкм, неорганической – многостенные нанотрубки дисульфида вольфрама ( $WS_2$ -НТ) диаметром 20–180 нм и длиной 1–30 мкм соответственно. Для получения образцов с различным соотношением между ОУНТ и  $WS_2$ -НТ при фильтрации через пористые мембраны смешивались их суспензии в 1 %-м водном растворе поверхностно-активного вещества (ПАВ) додецилсульфата натрия, содержащего смеси ОУНТ и  $WS_2$ -НТ в разных объемных соотношениях (1 мл ОУНТ : 10 мл  $WS_2$ -НТ, 2 мл ОУНТ : 10 мл  $WS_2$ -НТ, 5 мл ОУНТ : 10 мл  $WS_2$ -НТ). Гибридные пленки ОУНТ/ $WS_2$ -НТ осаждались на целлюлозный мембранный фильтр (Millipore, размер пор 0,22 мкм) в результате процесса фильтрации. В используемой методике 0,2 мг каждого типа нанотрубок диспергировали в водном растворе додецилсульфата натрия (с содержанием ПАВ 1 масс. %) в ультразвуковом диспергаторе в течение 1 ч при частоте ультразвука в 44 кГц. Методика изготовления пленок подробно описана в работе [3].

Для проведения электрических измерений пленки переносились на диэлектрические подложки поликристаллического  $Al_2O_3$ . Контакты к пленкам были сделаны при помощи серебряной пасты. Измерения частотных зависимостей действительной  $Z'$  и мнимой  $Z''$  частей комплексного сопротивления пленок  $Z = Z' + iZ''$  (где  $i$  – мнимая единица) от частоты переменного тока  $f$  в диапазоне частот 20 Гц – 1 МГц при температурах 4,2, 77 и 300 К проводились с использованием измерителя импеданса Agilent 4284A. Амплитуда синусоидального сигнала составляла 40 мВ. Аппроксимация экспериментальных данных и определение параметров эквивалентных схем замещения производилось с использованием программы EIS Spectrum Analyser 1.0.

Было обнаружено, что при температуре 300 К действительная часть импеданса значительно превышает мнимую для всех трех типов образцов. При температуре 77 К влияние реактивной составляющей импеданса существенно только для образцов с наименьшим содержанием углеродных нанотрубок. При температуре 4,2 К было обнаружено возрастание разницы между абсолютными значениями комплексного сопротивления образцов с различным содержанием органической и неорганической компонент по сравнению с измерениями, проведенными при температурах 77 и 300 К.

Зависимости действительной ( $Z'$ ) и мнимой ( $Z''$ ) частей импеданса гибридных пленок с различным соотношением углеродных и неорганических нанотрубок от частоты переменного тока, измеренные при температуре 4,2 К, показаны на рисунке 1. Установлено, что электропроводность всех трех типов образцов при температуре 4,2 К может быть промоделирована при помощи эквивалентной схемы замещения, состоящей из двух последовательно соединенных контуров, первый из которых состоит из параллельно соединенных резистора  $R$  и конденсатора  $C_1$ , а второй – из параллельно соединенных элемента постоянной фазы  $CPE$  и конденсатора  $C_2$ . Элемент  $CPE$  учитывает дисперсию в значениях активной и реактивной части импеданса элементов эквивалентной схемы замещения [6].

Следует отметить, что для образцов с наименьшим содержанием углеродных нанотрубок при температуре 4,2 К в области низких частот (меньше  $\sim 10$  кГц) значения комплексного сопротивления превышали допустимый предел измерений измерителя импеданса Agilent 4284A. Можно предположить, что включение нанотрубок  $WS_2$  с низкой проводимостью в матрицу, состоящую из высокопроводящих ОУНТ, приводит к сильному возрастанию роли контактных барьеров между отдельными одностенными углеродными нанотрубками внутри пленки.



**Рисунок 1 –** Зависимости действительной ( $Z'$ ) и мнимой ( $Z''$ ) частей импеданса гибридных плёнок с различным соотношением углеродных и неорганических нанотрубок от частоты переменного тока, измеренные при температуре 4.2 К. Сплошные линии – аппроксимация экспериментальных данных эквивалентной схемой замещения, показанной на вставке к рисунку 1 (а) и 1 (б)

Таким образом, в результате исследования низкочастотной электропроводности гибридных пленок, состоящих из ОУНТ, и нанотрубок дисульфида вольфрама установлено: 1) изменением содержания углеродной и неорганической компонент можно варьировать величину электропроводности пленок в широком диапазоне величин; 2) несмотря на существенную разницу между абсолютной величиной импеданса пленок с различным содержанием углеродных и  $WS_2$ -нанотрубок, их электрические свойства при одинаковых температурах могут быть промоделированы одними и теми же эквивалентными схемами замещения; 3) в области низких температур существенно возрастает роль контактных барьеров между проводящими углеродными нанотрубками, при этом роль реактивной (емкостной) компоненты импеданса пленок существенно возрастает при уменьшении содержания в них углеродных нанотрубок. Для определения роли контактных барьеров нами в дальнейшем будут проведены измерения частотных зависимостей комплексного сопротивления пленок при различных величинах приложенного напряжения постоянного смещения.

#### Список литературы

1. Naffakh, M. New hybrid nanocomposites containing carbon nanotubes, inorganic fullerene-like  $WS_2$  nanoparticles and poly(ether ether ketone) (PEEK) / M. Naffakh, A. M. Diez-Pascual, M. A. Gomez-Fatou // J. Mater. Chem. – 2011. – Vol. 21, № 20. – P. 7425–7433.
2. Eder, D. Carbon Nanotube – Inorganic Hybrids / D. Eder // Chem. Rev. – 2010. – Vol. 110, № 3. – P. 1348–1385.

3. Electrical properties of Carbon Nanotubes / WS<sub>2</sub> Nanotubes (Nanoparticles) Hybrid Films / V. K. Ksenevich, N. I. Gorbachuk [et al.] // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. – 2016. – Vol. 7, № 1. – P. 37–43.
4. Zak, A. Insight into the Growth Mechanism of WS<sub>2</sub> Nanotubes in the Scaled-Up Fluidized-Bed Reactor / A. Zak, L. Sallacan-Ecker, A. Margolin, M. Genut, R. Tenne // *NANO*. – 2009. – Vol. 04, № 02. – P. 91–98.
5. Zak, A. Large-scale synthesis of WS<sub>2</sub> multiwall nanotubes / A. Zak, L. Sallacan-Ecker, R. Efrati, L. Drangai, N. Fleischer, R. Tenne // *Sens. Transducers J.* – 2011. – Vol. 12. – P. 1–10.
6. Barsoukov, E. Impedance Spectroscopy. Theory, Experiment and Applications / E. Barsoukov, J. R. Macdonald. – Hoboken, New Jersey : John Wiley & Sons, Inc., 2005. – 616 p.

AC-conductivity of hybrid films consisting of carbon nanotubes and WS<sub>2</sub>-nanotubes was investigated. Increase of the non-organic component content in the films was found to give rise of the reactive (capacitive) contribution to the impedance due to rising role of the contact barriers between conductive carbon nanotubes.

*Хо Вьет*, аспирант кафедры физики полупроводников и наноэлектроники, физический факультет, БГУ, Минск, Беларусь, HViet@bsu.by.

Научный руководитель – *Кsenevich Виталий Казимирович*, кандидат физико-математических наук, заведующий НИЛ физики электронных материалов, физический факультет, БГУ, Минск, Беларусь, Ksenevich@bsu.by.

УДК 544.777:532.133

А. В. ХОРОЛЬСКИЙ, И. А. ПРОДАЙКО

### ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ РАСТВОРОВ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА В ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДЕ И ВОДЕ ВИСКОЗИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

В работе показано, что результаты обработки экспериментальных данных вискозиметрических измерений с помощью характеристической вязкости и модельной теории Эйринга хорошо согласуются: критические концентрации перехода от разбавленного раствора к более концентрированным режимам ( $C^*$  и  $C^{**}$ ) коррелируют с интервалами концентраций, в границах которых происходят однотипные межмолекулярные процессы.

Системные исследования реологических свойств водных и неводных растворов поливинилового спирта в широком диапазоне концентраций и температур являются актуальными ввиду их использования для изменения свойств лекарственных форм и создания композиций с наперед заданными характеристиками.

Проведены экспериментальные исследования концентрационных и температурных зависимостей кинематической вязкости и плотности растворов поливинилового спирта в диметилсульфоксиде и воде в интервале температур (293–353) К для концентраций 0.3, 0.5, 0.7, 1, 3, 5, 7 и 10 масс. %. Плотность измерялась пикнометрическим методом с погрешностью 0.05 %, кинематическая вязкость получена с помощью капиллярного вискозиметра с погрешностью 2 %.

С ростом концентрации полимера структура раствора меняется, переходя от изолированных макромолекул к агрегатам и межмолекулярного сетки зацеплений при достижении критической концентрации перекрытия макромолекулярных клубков  $C^*$  – начале так называемой области кроссовера. Для гибкоцепных полимеров критическую концентрацию кроссовера  $C^*$  и концентрацию перехода от полуразбавленных к более концентрированным растворам можно определить экспериментально вискозиметрическим методом [1]:

$$C^* = \frac{1}{[\eta]} \quad \text{и} \quad C^{**} = \frac{4}{[\eta]}, \quad \text{где} \quad [\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \left( \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 C} \right), \quad (1)$$

где  $\eta$  – вязкость раствора полимера,  $\eta_0$  – вязкость растворителя,  $C$  – концентрация раствора. С помощью уравнения Марка-Куна-Хаувинка определена средневязкостная молекулярная масса использованного поливинилового спирта  $\bar{M}_\eta = 38500 \text{ г/моль}$  и средняя степень полимеризации  $\bar{p} \sim 1000$ .

Для исследования механизма вязкого течения растворов поливинилового спирта использована модель, которая дает возможность оценить изменения термодинамических параметров и позволяет сделать выводы о структурных особенностях надмолекулярного строения растворов полимера. Согласно теории абсолютных скоростей реакций [2], развитой для неидеальных систем [3], активированный комплекс является локальным неравновесным состоянием системы – флуктуацией, которая переводит соответствующий элемент объема системы в термодинамически неустойчивое состояние. Расчеты показывают, что зависимости  $\ln v = f(T^{-1})$  имеют линейный характер, поэтому правомерно применить для описания температурной зависимости сдвижной вязкости модельную теорию Эйринга [2], согласно которой:

$$\eta_s = \frac{hN_A}{4\pi e \chi V_\mu} \exp\left(\frac{\Delta G_\eta^\ddagger}{RT}\right) = \frac{hN_A}{4\pi e \chi V_\mu} \exp\left(\frac{\Delta H_\eta^\ddagger - T\Delta S_\eta^\ddagger}{RT}\right), \quad (2)$$

где  $N_A$  – постоянная Авогадро,  $h$  – постоянная Планка,  $\chi$  – трансмиссионный коэффициент,  $V_\mu$  – мольный объем,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $\Delta G_\eta^\ddagger$ ,  $\Delta S_\eta^\ddagger$ ,  $\Delta H_\eta^\ddagger$  – свободная энергия Гиббса, энтропия и энтальпия активации вязкого течения.

С использованием данных о температурных зависимостях коэффициента кинематической вязкости исследуемых объектов рассчитана энтальпия активации вязкого течения  $\Delta H_\eta^\ddagger$ . Свободную энергию Гиббса  $\Delta G_\eta^\ddagger = \Delta H_\eta^\ddagger - T\Delta S_\eta^\ddagger$  и энтропию активации  $\Delta S_\eta^\ddagger$  можно рассчитать в пределах предположения  $4\pi\chi = 1$ . Такие значения термодинамических потенциалов называют эмпирическими и рассчитывают согласно соотношениям:

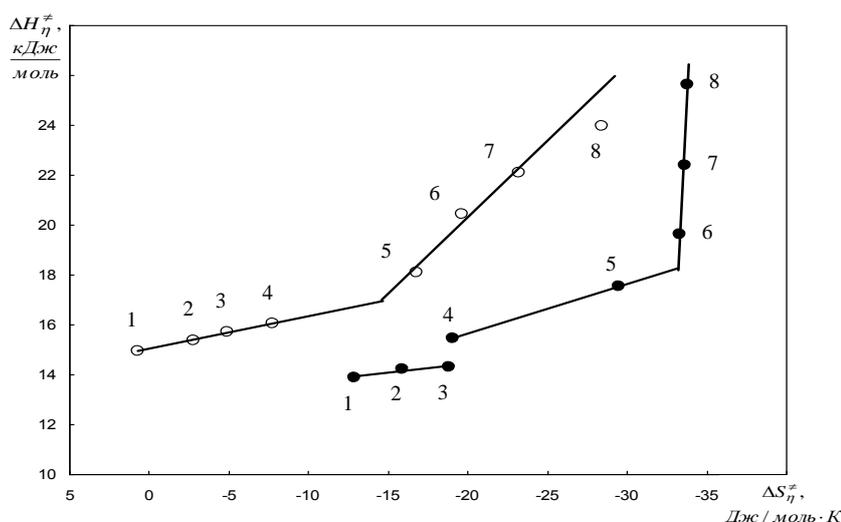
$$\Delta H_\eta^\ddagger = R \frac{\partial(\ln \nu)}{\partial(T^{-1})}, \quad \Delta G_\eta^\ddagger = RT \ln \left( \frac{\eta V_\mu}{h N_A} \right), \quad \Delta S_\eta^\ddagger = \frac{\Delta H_\eta^\ddagger - \Delta G_\eta^\ddagger}{T}. \quad (3)$$

Если между энтальпией и эмпирической энтропией жидкостной системы наблюдается линейная зависимость, то в таком жидкостной системе наблюдается так называемый кинетический компенсационный эффект [3], наличие которого указывает на однотипность молекулярных процессов, протекающих при вязком течении исследуемых жидкостей, и который математически можно выразить как:

$$\Delta H_\eta^\ddagger = A + T^* \Delta S_\eta^\ddagger, \quad (4)$$

где  $T^*$  – изокинетическая температура активного комплекса, при которой механизм процесса меняется.

Анализ полученных результатов показывает, что согласно используемой модельной теории в растворах поливинилового спирта в диметилсульфоксиде условно можно выделить три интервала концентраций, в пределах которых протекают однотипные молекулярные процессы: I интервал соответствует концентрациям 0,3 %, 0,5 % и 0,7 %, II интервал – концентрациям 1 % и 3 %, III интервал – концентрациям 5 %, 7 % и 10 %. Для водных растворов поливинилового спирта можно условно выделить три интервала концентраций, в пределах которых протекают однотипные молекулярные процессы: I интервал соответствует концентрациям 0,3 %, 0,5 %, 0,7 % и 1 %, II интервал – концентрациям 3 %, 5 % и 7 %, III интервал принадлежит концентрация 10 %.



**Рисунок 1 – Зависимости энтальпии активации вязкого течения от энтропии для растворов поливинилового спирта в воде (—○—) и диметилсульфоксиде (—●—) для концентраций: I – 0,3 %; 2 – 0,5 %; 3 – 0,7 %; 4 – 1 %; 5 – 3 %; 6 – 5 %; 7 – 7 %; 8 – 10 %**

Выводы хорошо коррелируют с результатами расчетов согласно (1): для растворов поливинилового спирта в диметилсульфоксиде концентрация перехода от разбавленных к полуразбавленным растворам определена как 0,92 %, что лежит между I и II интервалом концентраций, а концентрация перехода от полуразбавленных к концентрированным растворам – 3,7 %, что соответствует переходу от II к III интервалу, в пределах которых протекают однотипные молекулярные процессы. Для водных растворов поливинилового спирта концентрация перехода от разбавленных к полуразбавленным растворам составляет 2,1 %, что находится между I и II интервалом, а концентрация перехода от полуразбавленных к концентрированным растворам оценена как 8,4 %, что соответствует переходу от II к III интервалу концентраций (см. рис. 1 и табл. 1).

Таблица 1 – Концентрационные интервалы и концентрации кроссовера для исследованных растворов

Раствор	I интервал концентраций	C*	II интервал концентраций	C**	III интервал концентраций

ПВС в ДМСО	0,3 %, 0,5 %, 0,7 %	0,92 %	1 %, 3 %	3,7 %	5 %, 7 %, 10 %
ПВС в воде	0,3 %, 0,5 %, 0,7 %, 1 %	2,10 %	3 %, 5 %, 7 %	8,4 %	10 %

Мы полагаем, что надмолекулярная структура растворов в пределах каждого отдельного интервала подобна. Можно предположить, что в пределах установленных концентрационных интервалов конформация макромолекул и пространственное размещение макромолекул является топологически инвариантными.

#### Список литературы

1. Meng Kok, C. A semi-empirical method for prediction of critical concentrations for polymer overlap in solution / C. Meng Kok, A. Rudin // *Europ. Polym. J.* – 1982. – Vol. 18, №. 2. – P. 363–366.
2. Глестон, С. Теория абсолютных скоростей реакций / С. Глестон, К. Лейдер, Г. Эйринг. – М. : Изд-во иностр. лит., 1948. – 583 с.
3. Шахпаронов, М. И. Механизмы быстрых процессов в жидкостях / М. И. Шахпаронов. – М. : Высшая школа, 1985. – 325 с.

Based on the viscosity experimental data using the intrinsic viscosity approach and Eyring theory a good agreement is shown: the critical concentrations of the transition from a dilute solution to more concentrated modes correlate with the concentration intervals which correspond to one type of intermolecular interactions.

*Хорольский Алексей Викторович*, Полтавский национальный педагогический университет имени В. Г. Короленко, Полтава, Украина, khorolskiy.alexey@gmail.com.

*Продайко Иван Александрович*, Полтавский национальный педагогический университет 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.

УДК 678.01:621.7:624.217

А. Ю. ХОТЯН

### РАЗМЕРНЫЕ ГРАНИЦЫ НАНОФАЗНОГО СОСТОЯНИЯ

Исследованы границы между макро- и микросостоями кристаллов ( $L_0$ ). Этот параметр зависит от температуры Дебая. Предложена физическая теория для описания этого отношения.

Параметры физических свойств веществ приведены в таблице свойств без указания размеров. Эти параметры являются постоянными только до определенного размера этого вещества. С уменьшением размеров объекта после определенного размера физические свойства его начинают меняться. Исходя из этого можно сделать вывод о том, что существует некая граница, которая разделяет различные фазы вещества. Существует размер  $L_0$  такой, что при  $R > L_0$  параметры постоянны, а при  $R < L_0$  зависят от линейных размеров объекта [1].

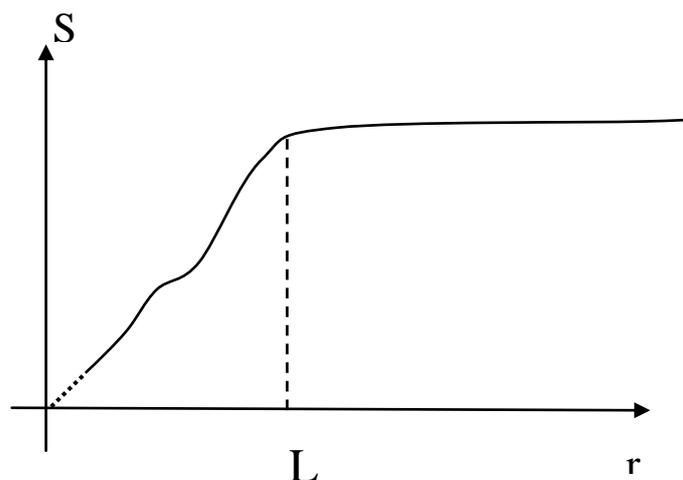


Рисунок 1 – Зависимость свойства вещества от размера образца

Аналогичная картина наблюдается на зависимости удельной теплоёмкости вещества от температуры.

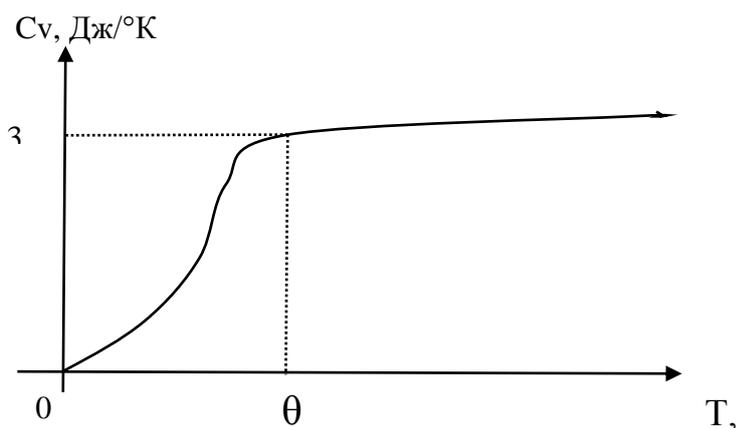


Рисунок 2 – Зависимость удельной теплоёмкости вещества от температуры

Существует температура  $\theta_D$  такая, что при  $T > \theta_D$  теплоемкость тела при постоянном объеме является величиной постоянной. Если  $T < \theta_D$ , то теплоемкость монотонно убывает и при  $T \rightarrow 0, C_V \rightarrow 0$ .

Наряду с дебаевской температурой можно ввести и другие дебаевские параметры.

$$E_D = k\theta_D = \hbar\nu_D = \frac{p_D^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m\lambda^2} \quad (1)$$

где  $\theta_D$  – температура Дебая,  $\nu_D$  – дебаевская частота [2].

Эти параметры связаны с энергией Дебая и, следовательно, являются численным эквивалентом и, если при  $T < \theta_D$  постепенно изменяется механизм протекания физических процессов, то и аналогично происходит при других дебаевских параметрах. Впервые на это обратили внимание Дебай и Эйнштейн и независимо друг от друга они заявили, что при  $T < \theta_D$  нужно использовать квантовые представления, а при  $T > \theta_D$  можно объяснить классической теорией. В рамках классической физики теплоемкость веществ определяется законом Дюлонга и Пти. Но при низких температурах этот закон не выполняется. Отклонение значений теплоёмкости веществ от закона Дюлонга и Пти удалось объяснить, используя квантовые представления. Чтобы объяснить механизм зависимости теплоёмкости от температуры Дебаем и Эйнштейном были разработаны модели [3].

Динамическая модель Эйнштейна [4]. Атомы в конденсированных средах колеблются вокруг своих равновесных положений. Следовательно, кристалл можно представить в виде системы взаимодействующих друг с другом осцилляторов. Теория Эйнштейна основана на предположении, что все атомы совершают гармонические колебания с частотой  $\omega$ . Эйнштейн предположил, что каждый из  $N$  атомов имеет 3 степени свободы. Следовательно, в кристалле имеется  $3N$  независимых осциллятора, колеблющихся с одинаковой частотой  $\omega$  и энергией

$$E = \hbar\omega. \quad (2)$$

Динамическая модель Дебая [4]. Для более строгой оценки зависимости  $C_V$  от  $T$  при низких температурах Дебай предложил, что в твёрдом теле атомы колеблются с разными частотами. Распределение частот осцилляторов описывается зависимостью  $P(\omega)$ , которая определяется условиями.

$$P(\omega)d\omega = \frac{3\omega^2}{2\pi^2V^3} d\omega = C\omega^2 d\omega, \quad (3)$$

где  $V$  – скорость распространения фононов.

В соответствии с предположением Дебая частота  $\omega$  может достигать некоторого максимального значения  $\omega_m = \omega_D$ , которое и называется дебаевской частотой, а распределение  $P(\omega)$  в модели Дебая обладает свойствами

$$P(\omega) = \begin{cases} 0 & (\text{при } \omega > \omega_D) \\ c\omega & (\text{при } \omega \leq \omega_D) \end{cases}. \quad (4)$$

## Список литературы

1. Анималу, А. Квантовая теория кристаллических твердых тел / А. Анималу. – М.: Мир, 1981 – 574 с.
2. Китель, Ч. Квантовая теория твердых тел / Ч. Китель. – М.: Наука. 1967. – 491 с.
3. Китель, Ч. Введение в физику твердого тела / Ч. Китель. – М.: Гос. изд-во физ.-мат. лит., 1967. – 696 с.
4. Лиопо, В. А. Размерная граница между наночастицей и атомно-кластерным состоянием вещества / В. А. Лиопо // Веснік Гродзенскага дзяржаўнага ўніверсітэта. Серыя 2, Матэматыка. Фізіка. Інфарматыка, вылічальная тэхніка і кіраванне. – 2010. – № 1. – С. 100–103.

It was investigated the border between macro- and micro states of crystals ( $L_0$ ). This parameter depends on the Debye's temperature. It is proposed the physical theory for describe this relation.

*Хотян Александр Юрьевич*, студент 5 курса, физико-технический факультет, ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь, alexhotyan@gmail.com.

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

УДК 621.385.833

Н. Р. ЧАРЫКУЛЫЕВА, ПАЛМЕРА Д. МИГЕЛЬ А., РОСЕЛИНА А. ДИАС Л.

### ПОЛУЧЕНИЕ ПЛЁНОК $\text{HfO}_2$ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОГО ИСПАРЕНИЯ

Оптические пленки  $\text{HfO}_2$  были получены методом электронно-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 спектроразделения, 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 гафния 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 гафния 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  $\text{MgF}_2$  и  $\text{TiO}_2$  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 высоким коэффициентом преломления применяют диоксид гафния ( $\text{HfO}_2$ ). Этот материал пригоден для создания оптических покрытий, работающих в диапазоне от ультрафиолетовой (УФ) до ближней инфракрасной области (БИК). Диоксид гафния относится к материалам с высоким коэффициентом преломления ~1,95 до 2,3 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  $20 \text{ см}^3$ . Для получения слоёв диоксида гафния использовался метод электронно-лучевого испарения с предварительной ионно-лучевой очисткой. Исходный  $\text{HfO}_2$  имел чистоту 99,99 %.

Затем мы исследовали зависимость изменения толщины пленки и скорости ее нанесения при изменении тока эмиссии катода электронно-лучевого испарителя. Время процесса составляло 10 минут при ускоряющем напряжении 6 кВ, расстоянии тигель – подложка – 180 мм, ток эмиссии изменяли от 80 до 200 мА. Толщины образцов были измерены с помощью микроинтерферометра МИИ-4 и определяется по формуле  $h = \Delta x * \lambda / 2x$ ; где  $\lambda$  – длина волны используемого света (в этом случае 5400 Å);  $\Delta x$  – смещение ахроматической полосы на ступеньке;  $x$  – расстояние между полосами.

Как видно из рисунка 1, наблюдается существенный рост толщины пленки, что является следствием увеличения скорости испарения. Также резкое увеличение толщины наблюдается от тока эмиссии 200 мА, следует отметить, что из-за резкого увеличения количества, испаряемого материала, иногда имеет место увеличение давление в вакуумной камере и установка уходит в режим блокировки по ограничению рабочего давления для электронно-лучевого испарителя.

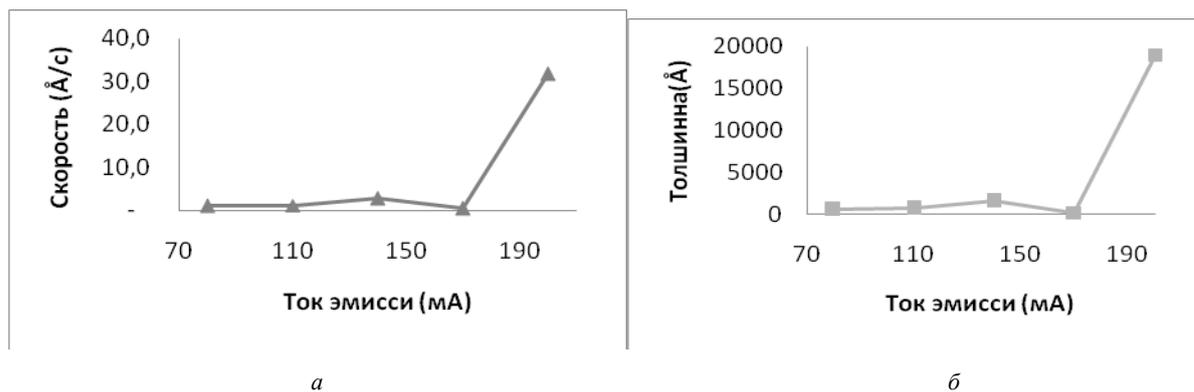


Рисунок 1 – Зависимость толщины плёнки (а) и скорости осаждения (б) от тока эмиссии катода

Также представляет интерес изменения толщины плёнки 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 180 до 250 мм (рисунок 2).

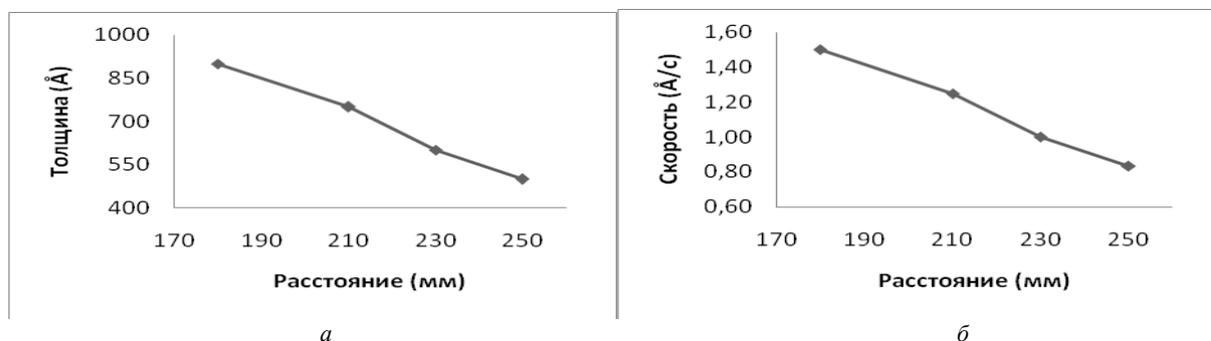


Рисунок 2 – Зависимость толщины плёнки (а) и скорости осаждения (б) от расстояния тигель – подложка

Из графиков на рисунке 2 видно, что толщина образцов уменьшается с увеличением расстояния от тигля до подложки. Объяснить изменившийся характер экспериментальных зависимостей для пленок оксида гафния можно на основе величин температур плавления материалов. Температура оксида гафния достигает 2800 °С.

В результате проведенных экспериментальных исследований можно сделать вывод, что метод электронно-лучевого испарения с предварительной ионно-лучевой очисткой позволяет воспроизводимо получать слои оксида гафния со скоростями от 1 до 10 Å/с, что обеспечивает создания структуры просветляющего покрытия для солнечных элементов.

#### Список литературы

1. Ronald, R. Willey Getting Better SiO<sub>2</sub> and HfO<sub>2</sub> Results [Electronic resource] / R. Ronald. – Mode of access: [www.willeyoptical.com](http://www.willeyoptical.com).
2. Alvisi M, De Nuncio G, Di Gulio M, Ferrara MC, Perrone MR, Protopapa L, Vasanelli L (1999) Deposition of SiO<sub>2</sub> films with High laser damage thresholds by ion-assisted electron-beam evaporation. Appl. Opt. 38: 1237–1243.

Samples of optical glass were coated with  $\text{HfO}_2$ , used electron-beam evaporation method with an ion-beam cleaning. For the coating various parameters are changed, for example, the distance between the target and the substrate and the emission current.

*Чарыкульева Насиба Рустамовна*, студентка 5 курса, факультет радиотехники и электроники, БГУИР, Минск, Беларусь; Ашхабад, Туркменистан, azon.0808@yandex.ru.

*Палмера Давила Мигель Анхель*, аспирант БГУИР, Минск, Беларусь; Мерида, Венесуэла, bfcMikep@gmail.com.

*Диас Лусена Роселина А.*, аспирант, БГУИР, Минск, Беларусь; Мерида, Венесуэла, Diazr89@gmail.com.

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

УДК 543.42:692

А. И. ЧЕРНЯК

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА БЕТОНОВ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

Проведено описание состава, процесса производства бетона. Приведены данные по содержанию вредных химических элементов в бетоне и их влияние на организм человека. Целью исследования является исследование элементного химического состава бетона методом рентгенофлуоресцентного спектрального анализа. При помощи данного метода в образцах бетона в малых количествах были обнаружены вредные химических элементы, такие как свинец, кадмий и ртуть.

Готовая бетонная смесь – подвижный состав из четырёх основных компонентов, замешиваемых в определенной пропорции: цемент, щебень, песок, вода. Цемент – связующее вещество, на его основе замешивают и бетон, и строительный раствор. Представляет собой серый едкий порошок, содержащий известняк, который кристаллизуется и застывает при увлажнении. Строительный песок – рыхлая смесь зёрен крупностью 0,10–5 мм. Песок в зависимости от генезиса бывает аллювиальным, делювиальным, морским, озёрным, золовым. Щебень – сыпучий материал с зёрнами крупностью свыше 5 мм, получаемый дроблением горных пород, гравия и валунов. Цемент и вода – ключевые компоненты бетона. На них возложена основная функция – связать все компоненты в единую монолитную структуру. Соблюдение правильной пропорции этих двух компонентов (водоцементное отношение) – главнейшая задача в производстве бетона [1].

Производственный процесс бетона состоит из следующих этапов: подбор оптимальных пропорций компонентов; перемешивание на специальной бетоносмесительной установке; транспортировка его на место работ [2].

*Описание установок.* Исследование проводилось при помощи метода рентгенофлуоресцентного спектрального анализа (РФА). Метод рентгенофлуоресцентного 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].

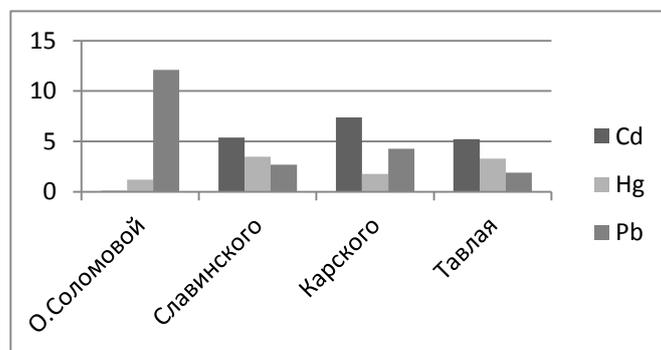
*Методика проведения исследований и полученные результаты.* Для исследований химического состава были взяты образцы бетонов из зданий, находящихся в городе Гродно по улицам О. Соломовой, Славинского, Тавлая, Карского. В ходе исследования было выявлено 34 химических элемента, из которых: 17 – переходных 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 Ca (~ 124068,3 мкг/г), Cl (~ 46219,8 мкг/г), K (~ 6634,78 мкг/г), S (~ 60074,03 мкг/г).

Из полученных данных видно, что в образцах присутствуют определенные отличия, у образца из здания по улице О. Соломовой, по отношению к другим образцам, не обнаружено Co (кобальт), у образца из здания по улице Славинского не обнаружено Sb (сурьма), и у образца из здания по улице Тавлая Au (золото).

В исследуемых образцах в малых количествах, присутствуют такие вредные химически элементы, как Cd (~ 4,54 мкг/г) и Pb (~ 5,25 мкг/г), Hg (~ 2,45 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 бетоне этих опасных химических элементов является то, что они входят в состав химических удобрений, выхлопных газов различных двигателей. Вариация концентраций кадмия (Cd), ртути (Hg), свинца (Pb) в зависимости от улицы, на которой расположены здания с исследуемыми образцами, представлена на рисунке 1. Концентрация свинца (Pb) в образце бетона по улице О. Соломовой больше остальных в 4 раза и составляет 12,1 мкг/г. Концентрация кадмия (Cd) на улице О. Соломовой минимальна и составляет примерно 0,1 мкг/г. Концентрация ртути (Hg) примерно равная во всех образцах.



**Рисунок 1 – Вариация концентраций кадмия (Cd), ртути (Hg), свинца (Pb) в зависимости от улицы, на которой расположены здания с исследуемыми образцами**

Применение метода рентгено-флуоресцентного спектрального анализа для образцов бетонов позволило обнаружить порядка 34 химических элементов в различных количествах. В исследованных образцах в малых количествах обнаружены вредные химических элементы, такие как свинец, кадмий и ртуть.

#### Список литературы

1. Состав бетона [Электронный ресурс] // Mirmonolita.ru. – Режим доступа: <http://mirmonolita.ru/catalogue/beton/sostav.html>. – Дата доступа: 01.02.2017.
2. Технология изготовления бетона [Электронный ресурс] // Dombeton.ru. – Режим доступа: <http://dombeton.ru/proizvodstvo-betona/proizvodstvo-betona/tehnologija-izgotovlenija-betona-na-zavode.html>. – Дата доступа: 01.02.2017.
3. Рентгенофлуоресцентный анализ [Электронный ресурс]. // Евролаб. – 2016. – Режим доступа: [http://www.euro-lab.ru/rfa\\_analiz](http://www.euro-lab.ru/rfa_analiz). – Дата доступа: 25.11.2016.

In introduction the object of research – concretes is specified. The description of concrete composition, 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 concrete by methods of the spectral analysis. By means of the X-ray fluorescent spectral analysis, in concrete samples, in small quantities, elements, such as lead, cadmium and mercury were found harmful chemical.

*Черняк Александр Иванович*, студент 5 курса, физико-технический факультет, ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь, [shura.chernyak.94@mail.ru](mailto:shura.chernyak.94@mail.ru).

Научный руководитель – *Зноско Казимир Францевич*, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры лазерной физики и спектроскопии ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь, [znosko@rambler.ru](mailto:znosko@rambler.ru).

УДК 543.42:666.6

А. И. ЧЕРНЯК

### ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА КЕРАМИЧЕСКОЙ ПЛИТКИ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

Проведено описание состава, процесса производства керамической плитки. Целью исследования является изучение элементного химического состава керамической плитки методом рентгенофлуоресцентного спектрального анализа. При помощи данного метода в образцах керамической плитки были обнаружены основные химические элементы, а также вредные для человека химические элементы.

Керамическая плитка в настоящее время применяется в различных отраслях промышленности, в том числе и в качестве облицовочной в строительстве, вследствие её высоких эксплуатационных свойств: прочности,

долговечности, эстетичности, экологической и пожарной безопасности. В качестве сырья для производства керамической плитки используются смеси различных материалов: глинистые материалы, которые обеспечивают пластичность влажной массы, необходимую для формовки заготовок плитки; кварцевое сырье – в основном кварцевый песок, который выполняет структурную функцию, необходимую для того чтобы ограничить и контролировать изменение размеров изделия, неизбежное при сушке и обжиге; материалы, содержащие полевые шпаты (алюмосиликаты натрия, калия, кальция и т. д.) или карбонаты (в частности, кальция), благодаря которым при обжиге достигается нужная вязкость, которая обеспечивает стекловидную и плотную структуру готового изделия [1].

Производственный процесс керамической плитки состоит из следующих этапов: прессовка формы; сушка; первый обжиг; нанесение эмали; второй обжиг [2].

*Описание установок.* В результате взаимодействия первичного излучения с веществом пробы происходит либо рассеяние первичных квантов на атомах элементов, составляющих пробу, либо удаление электрона с одной из внутренних атомных оболочек. В последнем случае атом оказывается в возбужденном состоянии. Избыток энергии сбрасывается в виде кванта флуоресцентного (характеристического) излучения. Вакансия, возникшая в одной из оболочек, может быть заполнена электронами различных энергетических уровней атома. Все линии спектра, появляющиеся при таких переходах, образуют одну серию линий, обозначаемую так же, как и оболочка начального состояния (K, L, M, N, O, P). Линии K-серии – наиболее коротковолновые, далее в порядке возрастания длин волн расположены L, M, N-серии. В пределах одной серии отдельные линии обозначаются греческими буквами и цифровыми индексами. Самые интенсивные линии серии –  $\alpha$ , затем в порядке убывания  $\beta$  и  $\gamma$ . При этом атомы каждого химического элемента излучают кванты со строго определенной энергией, которая фактически не зависит от химического строения вещества. По этой причине вторичное флуоресцентное излучение атома, также называют характеристическим излучением. Вторичное излучение, соответствующее некоторой длине волны, выделяется различными, в зависимости от конструкции спектрометра, способами и регистрируется датчиком прибора. Однозначное соответствие между энергией характеристического излучения и атомным номером элемента позволяет определять перечень элементов, составляющих исследуемую пробу, т. е. проводить качественный анализ. Наличие зависимости между интенсивностью (количеством квантов) характеристического излучения и содержанием в пробе элемента, которому это излучение принадлежит, позволяет определять содержание элементов в анализируемой пробе, т. е. проводить количественный анализ [3].

*Методика проведения исследований и полученные результаты.* Для исследований химического состава были взяты образцы керамической плитки производства ОАО «Керамин», ОАО «Березастройматериалы» и ОАО «Брестский комбинат строительных материалов». В ходе исследования было выявлено 37 химических элемента, из которых: 17 – переходных металлов, 6 – постпереходных металлов, 4 – щелочноземельных металла, 3 – галогена, 2 – полуметалла, 2 – щелочных металла, 2 – неметалла, 1 – актиноид. В больших количествах были обнаружены такие химические элементы, как Ca (~ 81231,14 мкг/г), Cl (~ 8437 мкг/г), K (~ 16430,93 мкг/г), S (~ 26350,86 мкг/г), Fe (~ 21662 мкг/г). Вариация концентраций кальция (Ca), хлора (Cl), калия (K), серы (S) и железа (Fe) в зависимости от производителя плитки, представлена на рисунке 1. Из полученных данных видно, что в образцах присутствуют определенные отличия, у образца ОАО «Керамин» обнаружена наименьшая концентрация Ca (кальция), а в образце производства ОАО «Березастройматериалы» малая, относительно остальных, концентрация железа. Концентрации хлора, калия и серы примерно одинаковы во всех образцах. Незначительные различия концентраций обусловлены применением в производстве керамической плитки различных видов глинистого сырья.

Оксид железа ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) кристаллизуется в гематит или при взаимодействии с органическими примесями переходит в закись, оказывая, как и плавни, флюсующее действие и снижая огнеупорность глин. Оксид кальция (CaO) понижает температуру плавления, изменяет окраску обжигаемых изделий, придавая им желтый или розовый цвет, снижает прочность и морозостойкость, повышает пористость. Оксид калия ( $\text{K}_2\text{O}$ ) является плавнем, образующим «длинные» расплавы. Повышает вязкость и блеск глазури. В образцах керамической плитки присутствуют вредные для человека химические элементы Pb (~ 18,2 мкг/г), Cd (~ 4,2 мкг/г), Hg (0,77 мкг/г), As (~ 1,3 мкг/г). В образце производства ОАО «Керамин» обнаружена наибольшая концентрация свинца (Pb).

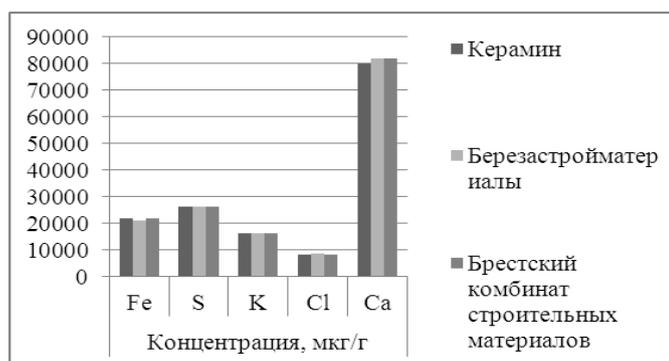


Рисунок 1 – Вариация концентраций железа (Fe), серы (S), калия (K), хлора (Cl), кальция (Ca) в зависимости от производителя исследуемых образцов

Данные ядовитые вещества снижают защитные свойства организма, вызывают поражение печени и почек, бесплодие, рак. Однако вред для здоровья человека эти химические элементы могут представлять лишь при попадании в организм человека через органы дыхания. Выделение токсичных веществ происходит только при очень высоких температурах – от 225 °С до 475 °С.

#### Список литературы

1. Гальперина, М. К. Керамические плитки из пиррофиллитосодержащих масс для внутренней облицовки стен / М. К. Гальперина, Н. П. Тарантул // Стекло и керамика. – № 19. – С. 7–8.
2. Керамическая плитка [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.kayros.biz/stati/keramicheskaya-plitka-sostav-proizvodstvo-osnovnye-harakteristiki>. – Дата доступа: 01.02.2017.
3. Рентгеноспектральный анализ вещества. [Электронный ресурс]. – 2016. – Режим доступа: <http://spectronxray.ru/support/service/basic-rfa/>. – Дата доступа: 17.10.2016.

In introduction the object of research – ceramic tile is specified. The description of ceramic tile composition, and also the content of harmful chemical elements and their influence on an organism are carried out. Research objective is receiving a chemical composition of ceramic tile by methods of the spectral analysis. By means of the X-ray fluorescent spectral analysis, in ceramic tile samples were found harmful chemical.

Черняк Александр Иванович, студент 5 курса, физико-технический факультет, ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь, shura.chernyak.94@mail.ru.

Научный руководитель – Зноско Казимир Францевич, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры лазерной физики и спектроскопии ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь, znosko@rambler.ru.

УДК 538.97:539.216.2

Ю. С. ЯКОВЕНКО

### СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЁНОК Al–1.5ат. % Fe, СФОРМИРОВАННЫХ МЕТОДОМ ИОННО-АССИСТИРОВАННОГО ОСАЖДЕНИЯ

Представлены результаты исследования структуры поверхности тонких пленок сплава Al–1.5 ат. % Fe, сформированных ионно-ассистированным осаждением на стеклянных подложках в зависимости от условий их формирования. Получены данные по шероховатости и значениям краевых углов смачивания исследованных поверхностей. Обсуждается процесс формирования пленок и механизмы смачивания их поверхностей.

Расширение границ применения сплавов на основе системы Al-Fe может быть достигнуто путем изменения физических характеристик их поверхностей. Используя вакуумные методы модификации поверхностей металлов, можно успешно решить поставленную задачу. При этом изучение механизмов смачиваемости и взаимосвязи свойств и поверхностных характеристик с параметрами процесса получения и обработки микро- и наноструктурированных алюминиевых материалов представляет научный и практический интерес, поскольку явление смачивания в зависимости от промышленных задач может оказывать как положительное, так и отрицательное влияние на эксплуатационные характеристики материалов. Смачиваемость (гидрофильность) или несмачиваемость (гидрофобность) твердого тела жидкостью – это свойство, которое определяется не столько характеристиками материала в целом, сколько свойствами и структурой приповерхностных слоев, а, следовательно, морфология поверхности играет исключительно важную роль в комплексе поверхностных свойств формируемых покрытий.

В настоящей работе исследованы особенности структуры, морфологии и свойства поверхности тонких пленок сплава Al–1.5 ат. % Fe в зависимости от условий их формирования вакуумным методом ионно-ассистированного осаждения покрытий (ОПАСИ) [1] с целью управления свойствами поверхностей получаемых металлических пленок.

Эксперименты по ионно-ассистированному осаждению металлических пленок на стекло проводились с использованием вакуумного резонансного плазменно-дугового источника (вакуум  $10^{-2}$  Па) [1]. Металлические пленки сплава Al–1.5 ат. % Fe осаждались на стеклянную подложку в двух режимах: в условиях самооблучения при отсутствии ускоряющего напряжения (время осаждения покрытий составляло 3 и 9 ч) и при ускоряющем потенциале на мишени 3 кВ (время осаждения покрытий составляло 6 и 10 ч). Скорость осаждения покрытий составляла 0,1–0,2 нм/мин. В соответствии с методикой предложенной Р. Sigmund [2] и с учетом времени развития каскада, а также плотности энергии, выделенной в каскадах атомных столкновений, скорость «кристаллизации» (охлаждения каскадов) в экспериментах составила порядка  $10^{12}$ – $10^{13}$  К/с.

Структурно-морфологическое изучение поверхности образцов и определение ее средней арифметической шероховатости  $R_a$  было выполнено с применением сканирующей зондовой микроскопии на атомно-силовом микроскопе NT-206 с использованием зондов CSC-38. Смачиваемость поверхности дистиллированной водой структур пленка/стеклянная подложка, полученных методом ОПАСИ, определялась по величине равновесного краевого угла смачивания (РКУС), который измерялся методом покоящейся капли (погрешность измерения РКУС составила  $\sim 1^\circ$ ) [3]. Поверхность исходной стеклянной подложки представляет собой мелко-элементную морфологию со средней шероховатостью  $R_a$  2,5 нм. Как показали полученные данные, средняя арифметическая шероховатость поверхности исследованных образцов зависит как от времени нанесения металлической пленки, так и от режима формирования пленки (Таблица 1).

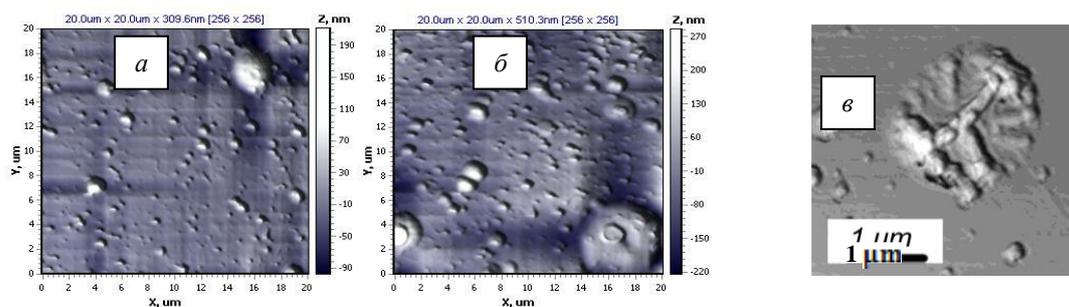
Таблица – Шероховатость поверхности и равновесные краевые углы смачивания дистиллированной водой пленок сплава Al–1.5 ат. % Fe в зависимости от режима их нанесения

	Исследуемая поверхность				
	стекло	Al–1.5 ат. % Fe/стекло		Al–1.5 ат. % Fe/стекло	
		U=0		U=3кВ	
Время нанесения, ч	–	3	9	6	10
$R_a$ , нм	2,5	21,6	17,5	26,1	37,6
РКУС, град	22,0	51,9	35,3	78,2	81,9

Сначала нанесение пленки Al–1.5 ат. % Fe в беспотенциальном режиме (U=0) в течение трех часов приводит к увеличению значения шероховатости до 21,6 нм, что на 88 % больше по сравнению с шероховатостью исходной стеклянной подложки. Но дальнейшее увеличение времени нанесения покрытия с 3 до 9 ч приводит к снижению шероховатости уже сформированной пленки до 17,5 нм с одновременным уменьшением краевого угла от  $51,9^\circ$  до  $35,3^\circ$  (см. таблицу 1). Экспериментальные результаты для тонких металлических пленок сплава Al–1.5 ат. % Fe, сформированных при наличии ускоряющего напряжения (U=3кВ), продемонстрировали обратную функциональную зависимость между временем нанесения, шероховатостью поверхности и значением краевого угла смачивания. Нанесение пленки сплава Al–1.5 ат. % Fe на стекло для данной группы образцов приводит к росту шероховатости поверхности системы «пленка/стекло» по сравнению с исходной подложкой.

Также было замечено, что увеличение времени нанесения указанной металлической пленки от 6 ч до 10 ч вызывает дальнейшее увеличение шероховатости поверхности, что, в свою очередь, сопровождается ростом краевого угла (см. таблицу 1) и приводит к ухудшению смачиваемости поверхности металлической пленки. Например, для пленки толщиной 35 нм (время нанесения  $t = 6$  ч) угол  $\theta$  составляет  $78,3^\circ$  при  $R_a = 26.1$  нм; а для пленки толщиной 60 нм ( $t = 10$  ч) краевой угол смачивания  $\theta = 81,9^\circ$  при шероховатости поверхности  $R_a = 37.6$  нм. Типичные 2D изображения поверхностей, сформированных при U=3кВ, представлены на рис. 1 а, б.

Пленки сплава Al–1.5 ат.% Fe, полученные при наличии и при отсутствии ускоряющего напряжения, обнаружили островковый механизм роста, описанный в [4] (рис. 1 в). Проведя анализ проекций площадок различных высот с использованием инструментов SurfaceExplorer нами было установлено, что средние диагональные размеры островка колеблются в диапазоне 4–7 мкм. Средняя высота островков  $\sim 200$  нм, что хорошо коррелирует с моделью островкового роста пленки [4].



**Рисунок 1 – 3D-изображения плёнки сплава Al–1.5ат. % Fe, нанесённой на стекло при  $U = 3$  кВ за 6 ч (а) и 10 ч (б) соответственно; пример островковой структуры для плёнки Al–1.5ат. % Fe при  $U = 0$  (в)**

Таким образом, мы получили, что изменяя режим нанесения пленки на стекло методом ОПАСИ, можно изменять величину шероховатости поверхности, а значит, и краевой угол смачивания, т. е. оказывать влияние на качество поверхности изделия. Обнаружено, что пленки сплава Al – Fe, полученные в беспотенциальном режиме, обладают гидрофильными свойствами. Однако приложение потенциала при осаждении пленок приводит к росту степени их гидрофобности, когда значение РКУС приближается к  $90^\circ$ . Для пленок сплава, полученных при  $U=0$ , с увеличением времени нанесения покрытия значение шероховатости поверхности и значение краевого угла смачивания уменьшаются, а для пленок, полученных при  $U=3$ кВ, увеличение времени нанесения пленки приводит к согласованному росту шероховатости и краевого угла смачивания. При имеющихся различиях в результатах, полученных для двух групп образцов, влияние топографии на смачиваемость поверхности пленок исследуемого сплава Al–1.5ат.% Fe объясняется гетерогенным режимом смачивания (когда смачиваемая поверхность имеет дефекты в виде впадин, пор и т.п., частично или полностью заполненные воздухом), описываемым моделью Касси – Бакстера [5,6]. Поэтому рост шероховатости поверхности пленок сплава Al–1.5ат.% Fe приводит к увеличению степени их гидрофобности, так как возрастает доля «захваченного» неровностями поверхности воздуха, который гидрофобен. Полученные результаты демонстрируют возможность управления свойствами (шероховатостью и смачиваемостью) поверхности наноразмерных структур пленка сплава Al–1.5ат.% Fe / стеклянная подложка путем контролирования режима формирования покрытий при гиперсверхзвуковой кристаллизации металлических пленок.

#### Список литературы

1. Ташлыков И. С., Белый И. М. Патент РБ № 2324. 1С1 ВУ, С23 С4/12. С4/18, С14/16. Офиц. бюл. гос. пат.ведом. 1, 30 (1999).
2. P. Sigmund. Appl. Phys. Lett.25, 169 (1974).
3. Ташлыков И. С., Барайшук С. М. // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия 1, 30 (2008).
4. Фельдман, Л. Основы анализа поверхности тонких пленок / Л. Фельдман, Д. Майер. – М. : Мир, 1989. – 344 с.
5. S. Baxter, A.B.D. Cassie. J. Text. Inst. 36, 67(1945).
6. D. Muracami, H. Jinnai, A. Takahara. Langmuir 30, 2061 (2014).

In the present study, the surface structure of thin films of Al – 1.5 at % Fe alloy deposited on glass substrates by hot-wall vacuum evaporation has been investigated depending on processing conditions. Results on surface roughness and water contact angles of films have been reported. Formation process of films and mechanisms of their surface wetting are discussed.

*Яковенко Юлия Сергеевна*, аспирант кафедры общей физики и методики преподавания физики БГПУ им. М. Танка, Минск, Беларусь, [panta\\_07@mail.ru](mailto:panta_07@mail.ru).

Научный руководитель – *Ташлыкова-Бушкевич Ия Игоревна*, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики, БГУИР, Минск, Беларусь, [iya.itb@bsuir.by](mailto:iya.itb@bsuir.by).

УДК 541.49

И. В. ЯКОВЕЦ, К. А. ЖУКОВ, М. В. ВОРОБЬЁВ, К. Н. БОРИСОВ, И. В. ЯНКОВСКИЙ

### ИССЛЕДОВАНИЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ ВКЛЮЧЕНИЯ ХЛОРИНОВ С ЦИКЛОДЕКСТРИНАМИ

Определены стехиометрия и константы ассоциации комплексов включения 5,10,15,20-тетра-(гидроксифенил)хлорина с производными  $\beta$ -циклодекстрина. Показано, что процессы комплексообразования зависят от концентрации и типа циклодекстрина.

Семейство циклодекстринов (ЦД), циклических олигосахаридов, включает в себя три основных типа:  $\alpha$ -ЦД,  $\beta$ -ЦД и  $\gamma$ -ЦД, макрокольца которых состоят из шести, семи и восьми остатков D-глюкопиранозы соответственно. ЦД широко применяются в фармакологии, а также в биотехнологическом и химическом производстве с использованием нанотехнологий. Применение ЦД обусловлено их уникальной способностью образовывать нековалентные комплексы включения по типу «гость-хозяин» со множеством органических и неорганических соединений.

В данной работе использовали 5,10,15,20-тетра-(гидроксифенил)хлорин (мТГФХ) – типичный арилзамещенный хлорин. Данное соединение широко используется в качестве фотосенсибилизирующего агента (фотосенсибилизатора) при проведении фотодинамической терапии (ФДТ). Среди фотосенсибилизаторов 2 поколения, одобренных для использования в клинической практике, мТГФХ обладает наиболее высокой фотодинамической эффективностью при проведении ФДТ. Использование данного соединения при ФДТ осложняется его низкой растворимостью в водной среде. Это обстоятельство обуславливает необходимость разработки методов введения мТГФХ в организм, минимизирующих его агрегацию в крови.

В литературе имеются многочисленные данные, свидетельствующие о высокой эффективности комплексообразования производных  $\beta$ -ЦД с мТГФХ [1]. В связи с этим, было предложено использовать  $\beta$ -ЦД в качестве наноразмерной системы доставки для мТГФХ [2, 3]. В данной работе исследовались супрамолекулярные комплексы включения мТГФХ с гидроксипропил- $\beta$ -циклодекстрином (ГП- $\beta$ -ЦД), метил- $\beta$ -циклодекстрином (М- $\beta$ -ЦД) и триметил- $\beta$ -циклодекстрином (ТМ- $\beta$ -ЦД) (рис. 1). Основной целью данной работы явилось определение основных спектральных характеристик мТГФХ в растворе с производными  $\beta$ -ЦД, а также определение стехиометрии и констант связывания производных  $\beta$ -ЦД с мТГФХ.

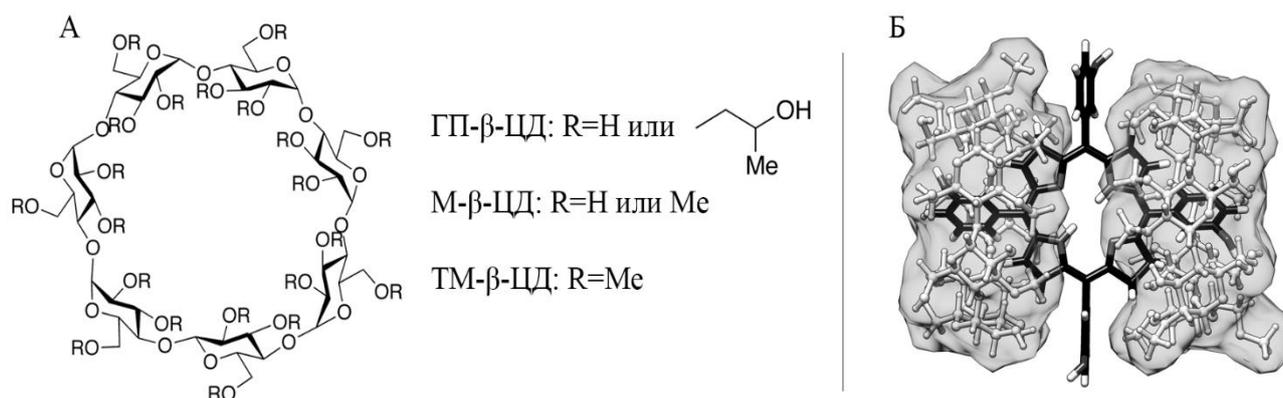
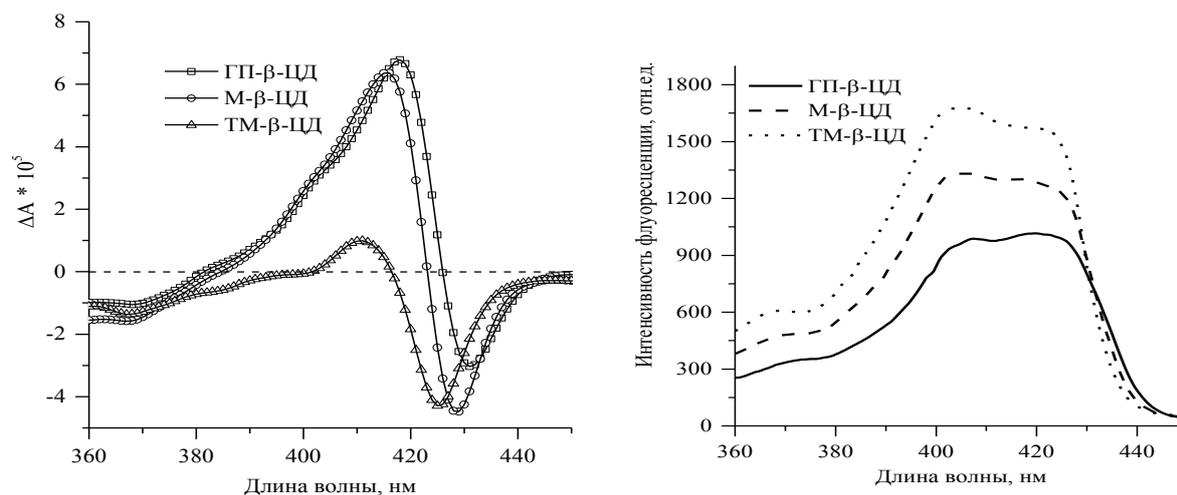


Рисунок 1 – А) химическая структура производных  $\beta$ -ЦД, Б) схематическое изображение супрамолекулярного комплекса включения  $\beta$ -ЦД с мТГФХ

Согласно полученным данным, молекулы  $\beta$ -ЦД эффективно взаимодействуют с мТГФХ в водных растворах приводя к его мономеризации. Известно, что взаимодействие молекул ЦД с большинством лигандов протекает по механизму образования комплексов включения «гость-хозяин». В случае связывания  $\beta$ -ЦД с арилзамещенными порфириновыми ФС выделяют три основных механизма взаимодействия: включение порфирина через узкое основание молекулы  $\beta$ -ЦД; включение групп порфирина через широкое основание  $\beta$ -ЦД; связывание на внешней поверхности  $\beta$ -ЦД [4]. Комплексообразование исследуемых ФС, по всей видимости, протекает по механизму образования КВ по типу «гость-хозяин» путем встраивания боковых заместителей ФС в гидрофобную полость  $\beta$ -ЦД через широкое или через узкое основание молекулы  $\beta$ -ЦД (рис. 1Б).

В ходе выполнения работы был проведен анализ процессов комплексообразования арилзамещенных порфиринов мТГФХ с производными  $\beta$ -ЦД. На рисунке 2 изображены основные спектральные характеристики супрамолекулярных комплексов по данным кругового дихроизма и флуоресцентного анализа. Показано, что полоса Soret мТГФХ (360–450 нм) является чувствительной к связыванию молекулы хлорина с  $\beta$ -ЦД. Образование комплексов приводит к увеличению квантового выхода флуоресценции, появлению индуцированного кругового дихроизма, а также изменения формы полосы Soret мТГФХ.



Концентрация мТГФХ 6 мкмоль/л. Концентрация β-ЦД – 2 ммоль/л. Температура 25 °С. Растворитель – фосфатно-солевой буфер (рН 7.35). Флуоресценция мТГФХ регистрировалась на длине волны 652 нм.

**Рисунок 2 – Спектры кругового дихроизма и возбуждения флуоресценции мТГФХ с различными производными β-ЦД**

Установлено, что образующиеся комплексы преимущественно обладают стехиометрией 1:1 и 1:2. В ходе работы были исследованы кинетические и равновесные процессы образования и определены константы ассоциации супрамолекулярных комплексов между мТГФХ и производными β-ЦД. Полученные значения констант равновесного связывания превышают  $1 \times 10^{12}$  моль<sup>-2</sup>·л<sup>2</sup>. Столь высокое сродство β-ЦД к мТГФХ обусловлено, по всей видимости, стерическим подобием гидрофобной полости β-ЦД и боковых заместителей (аренов) мТГФХ [5].

*Работа выполнена при поддержке БРФФИ (грант М16М-049).*

#### Список литературы

1. Enhancement of 5,10,15,20-Tetra(m-Hydroxyphenyl)chlorin Fluorescence Emission by Inclusion in Natural and Modified Cyclodextrins / D. Demore [et al.] // Appl. Spectr. – 1999. – Vol. 53. – №. 5. – P. 523–528.
2. Inclusion complexation with β-cyclodextrin derivatives alters photodynamic activity and biodistribution of meta-tetra(hydroxyphenyl)chlorin / I. Yankovsky [et al.] // Eur J Pharm Sci. – 2016. – Vol. 91. – P. 172–182.
3. Soret band shape indicates mTHPC distribution between β-cyclodextrins and serum proteins / I. Yakavets [et al.] // Dyes and Pigments. – 2017. – Vol. 137. – P. 299–306.
4. Lang, K. Photophysical properties of porphyrinoid sensitizers non-covalently bound to host molecules; models for photodynamic therapy / K. Lang, J. Mosinger, D. M. Wagnerová // Coordination Chemistry Reviews. – 2004. – Vol. 248. – P. 321–350.
5. Schneider, H.-J. Interactions in Supramolecular Complexes Involving Arenes: Experimental Studies / H.-J. Schneider // Accounts of Chem. Res. – 2013. – Vol. 46. – P. 1010–1019.

The stoichiometry and binding constants of inclusion complexes between 5,10,15,20-tetra-(hydroxyphenyl)chlorin with β-cyclodextrin derivatives have been studied. It has been shown, that the complexation processes are strongly depended on concentration and type of β-cyclodextrin.

*Яковец Илья Владимирович, БГУ, Минск, Беларусь, i.yakavets@gmail.com.*

*Жуков Константин Андреевич, студент 2 курса, физический факультет, БГУ, Минск, Беларусь, mr.kas1278@mail.ru.*

*Воробьев Максим Викторович, студент 2 курса, физический факультет, БГУ, Минск, Беларусь, raindance878@gmail.com.*

*Борисов Кирилл Николаевич, БГУ, Минск, Беларусь, kirill\_borisov98@mail.ru.*

*Янковский Игорь Вячеславович, БГУ, Минск, Беларусь, lubom@tut.by.*

*Научный руководитель – Зорин Владимир Петрович, кандидат биологических наук, доцент, БГУ, Минск, Беларусь, vprzorin@mail.ru.*