Секция 1

ИЗУЧЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

УДК 620.3

М. Ф. С. Х. АЛЬ-КАМАЛИ, А. А. АЛЕКСЕЕНКО

МИКРОРЕЗОНАТОРЫ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ ВОССТАНОВЛЕННЫХ МЕТАЛЛОВ, ФОРМИРУЕМЫЕ НА ПОВЕРХНОСТИ ВЫСОКОКРЕМНЕЗЕМНЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МАТЕРИАЛОВ

Изучался морфологический состав и потенциальные области практических приложений двухслойных покрытий, состоящих из плотноупакованных доменов восстановленной меди (Cu°), сформированных на поверхности тонкой SiO₂пленки, полученных с применением золь-гель метода. Структура формируемых микро- и нанодоменов Cu° устанавливалась с помощью метода атомно-силовой микроскопии. Предложено, что композиционные двухслойные покрытия состава «металл-диэлектрик» могут быть эффективно применены для изготовления биологических и газовых сенсоров с высокой селективной чувствительностью, обусловленной нелинейно-оптическими и резистивными свойствами, зависящими от дисперсии размеров частиц наноструктурированного металлического покрытия.

В настоящее время, наноматериалы являются продуктом современной нанотехнологии, которая позволяет получать новые вещества с уникальным сочетанием свойств, что, в свою очередь, открывает достаточно широкие перспективы их последующего промышленного применения. В качестве одного из элементов нанотехнологии была выбрана структурирующая обработка в контролируемой газовой среде, которая позволяет модифицировать как поверхность, так и весь обрабатываемый объект (пленку, порошок, монолитный объемный материал), позволяя реализовывать в обрабатываемых веществах процедуру «выращивания» наночастиц. Получаемые таким образом отдельно локализованные наночастицы, а также коллоидные растворы на их основе, в настоящее время достаточно широко применяются в медицинских исследованиях в качестве биологически активных сенсоров или просто биологически активных веществ избирательного действия [1]. Такое их применение обусловлено особенностями проявления наночастицами физических, химических, нелинейно-оптических и биологических характеристик при взаимодействии с внешней средой при различных способах активации указанных свойств [1,2].

Свойства наночастиц особенно эффективно проявляются при их размерах, близких в 1 нм, что определяется большим процентом отношения атомов на поверхности наночастицы к их общему количеству [3,4]. В общем случае, можно получать: отдельные металлические наночастицы, наночастицы в диэлектрической оболочке, а также гибридные структуры (типа метаматериалов или слоистых структур). На основе наночастиц, сформированных из полупроводников, также можно получать наноструктурированные вещества, эффективно используемые в некоторых биомедицинских приложениях: например, в качестве носителя лекарственного средства или средства селективной визуализации биологического объекта. В общем случае, как наночастицы металлов, так и полупроводников могут быть эффективно применены для лечения ряда сложных заболеваний – таких как нарушения иммунной системы, блокада или уничтожение раковых клеток и т.д. [1].

Известно достаточно много способов получения наночастиц или их агломератов, но в нашем случае был выбран золь-гель метод, позволяющий проводить контролируемый синтез отдельно локализованных наночастиц металлов или полупроводников, как на поверхности оксидных матриц, так и по всему объему конечного образца [5]. В этом отношении тонкие золь-гель пленки, получаемые методом центрифугирования, представляли собой структуры для моделирования процесса выращивания наночастиц и их перехода в состояние плотноупакованных доменов микро- и нанометрового размера. В качестве металла, на основе которого проводилось формирование наночастиц, была выбрана медь, добавляемая в виде ее нитрата при высокой концентрации в водно-спиртовой пленкообразующий раствор (ПОР) на основе поликремниевой кислоты по технологическому процессу, описанному в работе [5]. Из такого раствора, методом центрифугирования, содержащие на своей поверхности сегрегировавший слой оксида меди СuO (окончательно пленки формировались спеканием на воздухе при T= 600 °C, время выдержки составляло 1 ч). Последующий отжиг в среде водорода (T= 800 °C, время выдержки – 1 ч) позволял получать наноструктурированные покрытия, ACM-изображения которых представлены на рисунке 1. Изменяя тип и концентрацию соли металла в ПОР, можно было управлять дисперсией размеров и особенностями локализации формируемых доменных областей [5].

Ожидаемые нелинейно-оптические (и связанные с ними сенсорные) характеристики пленок состава SiO₂:Cu° были связаны с образование доменов из восстановленной меди, имеющих каплевидную форму,

близкую к сферической (см. рисунок 1). Фактически, покрытие представляло собой плотноупакованные микрорезонаторы, для которых могут быть проявлены селективные нелинейно-оптические эффекты, связанные с поверхностным плазмонным резонансом [1, 2]. Благодаря микроразмеру формируемых доменов, представляется возможность их последующего извлечения с поверхности пленки и локализация в виде единичного микрорезонатора, но уже на поверхности (или в структуре) диэлектрической или полупроводниковой матрицы заданного химического состава.



Рисунок 1 – АСМ – изображения поверхности покрытий, содержащих восстановленную Cu^o (покрытия сформированы отжигом в водороде золь-гель пленок, содержащих оксид меди – T= 800 °C, t= 1 ч, концентрация нитрата меди в пленкообразующем растворе – порядка 40 масс. %)

Для Cu° можно говорить о самоорганизации наблюдаемых сферообразных доменов, формируемых из восстановленного в атмосфере водорода металла, что может быть связано с поверхностной миграцией атомов в результате существенного уменьшения температуры плавления металла, которое обусловлено малыми размерами его частиц [4], а также тем, что реакции структурообразования протекают в тонком поверхностном слое золь-гель пленки (ЗГП). В этом случае, доминирующую роль будут играть силы поверхностного натяжения и особенности взаимодействия сегрегировавшего поверхностного слоя металла с контактирующей SiO₂-пленкой. В случае увеличения концентрации металла в поверхностном слое (путем повышения его концентрации в самом пленкообразующем растворе) эффект структурирования поверхности покрытия проявляется в более выраженной форме, причем размер сферообразных областей, составляющих поверхность ЗГП увеличивается на порядок и составляет ~ 2 мкм для Cu, что подтверждает предположение об образовании этих нанообластей из расплавленных наночастиц металла (т.е. с ростом концентрации металла на поверхности ЗГП растет и размер формируемых сферообразных нанообластей).

Результаты исследований, проведенные для системы SiO₂:Cu^o, позволили установить режимы формирование плотноупакованных доменов, фактически являющихся микрорезонаторами со средним размером порядка 2 мкм. Область применения синтезированных материалов – сенсорные элементы для биомедицинских исследований (работающие на эффекте поверхностного плазмонного резонанса). Особенность полученных материалов – технологичность, высокая степень воспроизводимости свойств, а также структурная и химическая однородность (достижимая степень химической чистоты – осч).

Список литературы

1. Мамичев, Д. А. Оптические сенсоры на основе поверхностного плазмонного резонанса для высокочувствительного биохимического анализа / Д. А. Мамичев, И. А. Кузнецов, Н. Е. Маслова // Молекулярная медицина. – 2012. – № 6. – С. 19–27.

2. Zybin, A., Grunwald, C., Mirsky, V. et al. Double-wavelength technique for surface plasmon resonance measurements: Basic concept and application for single sensors and two-dimensional sensor arrays // J. Anal. Chem. – 2005. – Vol. 77. – P. 23–93.

3. Ding, L., Chen, T. P., Liu, Y., Nig, C. Y., Fung, S. Optical properties of silicon nanocrystals embedded in SiO2 matrix // Phys. Review. B. 2005. – V. 72. – № 12. – P. 125419 (1–7).

4. Yeshchenko, Oleg A. Size-dependent melting of spherical copper nanoparticles embedded in a silica matrix / Oleg A. Yeshchenko, Igor M. Dmitruk, Alexandr A. Alexeenko, Andriy M. Dmytruk // Physical Review B. $-2007. - Vol. 75. - N_{2} 8. - P. 085434-1 - 085434-6.$

5. Алексеенко, А. А. Функциональные материалы на основе диоксида кремния, получаемые золь-гель методом / А. А. Алексеенко, А. А. Бойко, Е. Н. Подденежный. – Гомель : ГГТУ им. П. О. Сухого, 2008. – 183 с.

Abstract: Abstract: Morphological composition and potential areas of practical applications of two-layer coatings consisting of close-packed domains of reduced copper (Cu $^{\circ}$) formed on the surface of a thin SiO2 film and obtained using a sol-gel method were studied in the present work. The structure of the formed micro- and nanodomains of Cu $^{\circ}$ was established using atomic-force microscopy. It is proposed that composite two-layer coatings of the metal-insulator composition can be effectively applied to the production of biological and gas sensors with high selective sensitivity due to nonlinear-optical and resistive properties, depending on the dispersion of the size of the particles of the nanostructured metal coating.

Аль-Камали Марван Фархан Саиф Хассан, аспирант кафедры материаловедение в машиностроении, Гомельский государственный технический университет им. П. О.Сухого, Гомель, Беларусь, marwan.ye2@gmail.com.

Научный руководитель – Алексеенко Александр Анатольевич, кандидат технических наук, в.н.с. НИЧ, заведующий (научный руководитель) НИЛ «Техническая керамика и наноматериалы» Гомельского государственного технического университета им. П. О.Сухого, Гомель, Беларусь, alexeenko@gstu.by.

УДК 533.9.082.5; 621.373.826; 621.793.79

БАЗЗАЛ ХОДОР, В. В. ЛЫЧКОВСКИЙ

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

Проведены исследования влияния расфокусировки сдвоенных лазерных импульсов на формирование компонентного и зарядового состава в лазерной плазме Al методом лазерной атомно-эмиссионной многоканальной спектрометрии (ЛАЭМС). Показана возможность увеличения доли ионов алюминия и азота, нанокластеров AlN при последовательном воздействии серии расфокусированных сдвоенных импульсов на алюминиевую мишень в воздухе.

В настоящее время одним из материалов, перспективных и применяемых в микроэлектронике и оптоэлектронике в качестве диэлектрических теплоотводящих подложек, является нитрид алюминия (AlN) и керамические материалы на его основе. Нитриды металлов обладают необычным сочетанием свойств, в частности, AlN имеет высокую теплопроводность, сравнимую с теплопроводностью меди и серебра (до 260 Вт.м⁻¹К⁻¹) при высоких значениях электрического сопротивления (до 10¹⁴ Ом.см) и т.д. [1].

До сих пор во многих технологиях азот используется в качестве инертного газа. В настоящее время для получения AlN в виде порошков или в составе тонких пленок и покрытий начинают применять методы лазерного воздействия на Al, но процесс идет только в атмосфере активированного азота под давлением [1].

Анализ и целенаправленное изменение компонентного, зарядового и энергетического распределения состава лазерного факела возможно на основе воздействия на первичную плазму дополнительного лазерного излучения. При двухимпульсном лазерном воздействии при различных углах падения луча на мишень и плазму возможно одновременное проведение высокочувствительного спектрального анализа, контроля концентрации возбужденных и заряженных частиц плазмы и управления составом плазмы, направляемой на подложку.

Цель работы состояла в том, чтобы показать возможность и определить условия получения методом абляции сериями сдвоенных лазерных импульсов алюминиевых мишеней в воздушной атмосфере нанокластеров AlN, используемые в технологии получения нанокристаллов и напылении тонких плёнок.

Для проведения исследований использовали лазерный многоканальный атомно-эмиссионный спектрометр LSS-1 (изготовитель СП «ЛОТИС ТИИ»). Лазер может работать с частотой повторения импульсов до 10 Гц на длине волны 1064 нм. Длительность импульсов ≈ 15 нс. Временной сдвиг между сдвоенными импульсами может меняться от 0 до 100 мкс с шагом 1 мкс. Динамика образования нитрида алюминия изучена нами по эмиссионной полосе AIN длиной волны 508,0 нм при воздействии серии одиночных и сдвоенных лазерных импульсов на алюминиевую мишень в атмосфере воздуха.

При проведении экспериментальных исследований установлено, что наибольшая интенсивность полос наблюдается при интервале между импульсами 6–12 мкс. С использованием интервала 8 мкс нами проведено исследование процесса образования нанокластеров AlN и ионов N II в зависимости от энергии импульсов, их расфокусировки и числа импульсов. Данные приведены на рисунке 1.



Рисунок 1 а – зависимость интенсивность полосы AlN (508,0 нм), б – зависимость интенсивности линии N II от расфокусировки и энергии импульсов; в – зависимость интенсивности линий Al II, Al III и N II и полосы AlN от номера импульса. В рамке: а и б – энергия, мДж

Как видно из полученных данных, образование нанокластеров AlN увеличивается с увеличением энергии до 40 мДж, затем несколько уменьшается. В то же время зависимость от расфокусировки (плотности мощности) неоднозначна. Сопоставление графиков на рисунке 1в показывает хорошую корреляцию между возрастанием интенсивности полосы AlN и существенным уменьшением интенсивности линии Al III (452,92 нм).

Таким образом, скорость образования нитрида алюминия очень сильно зависит от количества последовательных сдвоенных импульсов. Также найдено, что скорость образования нитрида алюминия в значительной степени зависит не только от числа последовательных сдвоенных импульсов, но и от количества сконденсированных веществ, образующихся в результате воздействия на мишень первого импульса. Для оценки скрытых механизмов процессов, происходящих как на поверхности, так и в приповерхностной плазме, нами изучена динамика изменения атомного и ионного состава приповерхностной плазмы при воздействии серий одиночных лазерных импульсов.

На рисунке 2 приведена зависимость интенсивности линий Al I (394,3 нм), N II (399,5 нм) и Al III (452,92 нм) в спектрах от расфокусировки и энергии импульсов.



Рисунок 2 а – зависимость интенсивность линий Al I (394,3 нм), N II 399,5 нм и Al III (452,92 нм) от расфокусировки и энергии импульсов; б – зависимость интенсивности линий AlN и N II от номера импульса

Следует отметить, что образования AIN и радикалов AIO в плазме практически незаметно. Интенсивность полосы AIN изменяется очень мало, что свидетельствует о практически полном отсутствии образования AIN в приповерхностной лазерной плазме даже при большом содержании ионов активированного азота.

Воздействие лазерного излучения большой интенсивности на поверхность твёрдого тела в этом случае происходит посредством абляционного процесса, заключающегося в испарении и ионизации поверхностных слоёв мишени, образовании плотной плазмы высокого давления и, как следствие, возбуждении гидродинамического движения в неиспарившейся части мишени.

При энергии импульсов более 50 мДж воздух, окружающий мишень, настолько сильно нагревается, что сам начинает поглощать падающее излучение и процесс образования плазмы перебрасывается из паров мишени в воздух. Происходит пробой воздуха. В результате образования плазмы начинается рост интенсивности ионной линии азота. При дальнейшем увеличении энергии более 55 мДж воздушная плазма начинает экранировать мишень от падающего ЛИ. Вследствие этого энерговклад в мишень и эрозионную плазму становится менее эффективным. Интенсивность атомных и ионных линий Al снижается.

При превышении порога плазмообразования оптическая толщина образующегося при $q > q_4$ плазменного слоя будет возрастать до тех пор, пока в плазме не станет поглощаться заметная часть лазерного излучения. При достаточной плотности потока лазерного излучения нет зависимости от того, является твердое тело сильно или слабо поглощающим. В случае слабо поглощающего материала происходит быстрая ионизация атомов облучаемого вещества и коэффициент поглощения резко возрастает.

Характерное значение поглощенной плотности потока излучения, соответствующее формированию слоя плазмы, экранирующий мишень от лазерного излучения, измеряется по удельному импульсу отдачи. Для металлов эти значения лежат в интервале (5–7).10⁸ Вт.см⁻².

На величину абляции и аналитический сигнал значительное влияние оказывает экранировка лазерного импульса плазмой из-за обратного тормозного поглощения и многофотонной ионизации. С другой стороны, поглощение энергии лазерного излучения (область выше 75–80 мДж) плазмой приводит к ее дополнительному прогреву и способно вызвать диссоциацию многоатомных комплексов, испарение капель и конденсированных частиц, что в конечном итоге увеличивает интенсивность эмиссионных линий.

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

Список литературы

1. Ильин, А. П., Роот, Л. О. К вопросу о механизме высокотемпературного химического связывания азота воздуха / А. П. Ильин, Л. О. Роот // Вестник науки Сибири. Серия 3. Химия – 2011. – № 1 (1). – С. 91–96.

The double laser pulses defocusing effect on the formation of the component and charge composition in the Al laser plasma has been studied by the method of multichannel laser atomic-emission spectrometry (LAES). The possibility to increase the portion of aluminum and nitrogen ions, AlN nanoclusters due to the effect of a series of defocused double pulses on the aluminum target in the air has been demonstrated.

Баззал Ходор – аспирант второго года обучения кафедры лазерной физики и спектроскопии физического факультета БГУ, Минск, Беларусь, bazzal_khoder_88@hotmail.com.

Лычковский Вячеслав Валерьевич – магистрант первого года обучения кафедры лазерной физики и спектроскопии физического факультета БГУ, Минск, Беларусь.

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

УДК 535.35; 533.9.082.5; 533.924; 621.373.8

БАЗЗАЛ ХОДОР, В. В. ЛЫЧКОВСКИЙ

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МЕЖИМПУЛЬСНОГО ИНТЕРВАЛА НА ПРОЦЕССЫ ОБРАЗОВАНИЯ AIN ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ НА АЛЮМИНИЕВУЮ МИШЕНЬ СДВОЕННЫХ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ

Изучено влияние энергии и межимпульсного интервала на процесс образования AlN в лазерной плазме при воздействии мощных одиночных и сдвоенных лазерных импульсов (≈ 10⁹ – 5.10¹⁰ Вт.см⁻²) на поверхность мишени из алюминиевого сплава Д16Т в атмосфере воздуха. Показано, что при увеличении энергии и межимпульсного интервала от 0 до 50 мкс максимальная скорость образования AlN изменяется в интервале от 5 до 12 мкс.

Роль образующейся лазерной плазмы при импульсной лазерной абляции металлов является определяющей для достижения эффективности их обработки. Несмотря на обилие результатов, недостаточно освещен вопрос влияния времени 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 ≈ 15 нс. Временной сдвиг между сдвоенными импульсами может изменяться от 0 до 100 мкс с шагом 1 мкс. Лазерное излучение фокусируется на образец с помощью ахроматического конденсора с фокусным расстоянием 104 мм. Размер пятна фокусировки примерно 50 мкм.

Динамику развития пробоя отверстий исследовали в атмосфере воздуха при воздействии одиночных и сдвоенных лазерных импульсов на пластинку из алюминиевого сплава Д16Т (толщина 1 мм) в зависимости от энергии (10-60 мДж) и временного интервала между сдвоенными импульсами.

Количество импульсов, достигающих пробоя отверстия, позволяет определить среднюю линейную скорость абляции для анализируемого образца. Средние линейные скорости абляции для задержек в интервале 0-15 мкс представлены на рисунке 1. Отметим, что при нулевой задержке между импульсами и энергии импульсов излучения более 30 мДж необходимое количество импульсов для пробоя образца превышает несколько тысяч, что хорошо коррелирует с результатами работ [1].



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

Наличие резкого временного изменения скорости абляции указывает, 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 следующего через небольшой интервал времени импульса приводит к низкопороговому оптическому пробою 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, 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 толщина испаренного слоя h при импульсном воздействии заданной плотности мощности q зависит от длительности воздействия τ [1]. Ее легко оценить, считая, что вся подведенная к материалу мощность идет на испарение вещества:

$$h = V_{\mu} \bullet \tau = q \tau / L_{\mu}$$

где Vи – скорость испарения вещества (скорость движения границы раздела твердое тело – газ), Lu – удельная теплота испарения вещества (Дж/см³), q – плотность мощности.

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



Рисунок 2 – Формы кратеров после пробивки мишени 30 импульсами с энергией: а – 22 мДж; б – 38 мДж; в – 54 мДж

Результаты получены при плотности энергии, значительно превышающей порог экранировки. В этом случае глубина канала недостаточна для существенного накопления частиц, а диаметр канала сравним с диаметром перетяжки пучка. Ступенчатая форма канала указывает на существование двух областей локализации лазерной плазмы. Первая – конец узкой части, куда по полученным данным, попадает лишь ~ 10–20 % падающей энергии. Вторая – конец утолщенной части с переходом к сужению, где в плазме пробоя запасаются и рассеиваются оставшиеся 80–90 % энергии. Области отстоят друг от друга на расстояние, превышающее 50–100 мкм. При такой форме большая часть падающей энергии не достигает дна и расходуется на увеличение диаметра канала, взаимодействуя с боковыми стенками.

Можно сделать вывод, что при пробое воздуха экранировка на частицах проявляется лишь при достижении каналом аспектных отношений A (отношение глубины к диаметру канала), превышающих 1. Это может быть связано с удалением частиц из кратера при меньших значениях A за счет конвективных потоков воздуха.

При многоимпульсном воздействии в силу накопления аблированных частиц в канале величина экранировки зависит от частоты следования и энергии предшествующих лазерных импульсов. За счет удаления частиц из канала или их оседания на стенках определяется и интервал времени, соответствующий восстановлению оптической прочности воздуха в перетяжке пучка. Минимальное время восстановления, найденное в наших опытах, превышает несколько секунд. Из-за удаленности от дна энергия, запасенная и рассеянная плазмой пробоя, не дает вклада в увеличение глубины канала и целиком передается боковым стенкам, вызывая стабилизацию линейной скорости абляции в широком диапазоне воздействующей плотности энергии. В результате диаметр канала существенно увеличивается под действием расширяющегося и излучающего плазменного облака, а также из-за воздействия на боковые стенки рассеянного плазмой излучения.

Полученные результаты хорошо коррелируют с теорией сильного взрыва. При исследовании ударных волн, индуцируемых при лазерной абляции конденсированных сред, оптический пробой в буферном газе и волна испарения с поверхности мишени обусловливают наличие нескольких источников. Они генерируют ударные волны не только разной энергии, но и разного характера распространения (размерность). При единичном воздействии с поверхности мишени может происходить несколько волн испарения. Каждая из них может инициировать в среде ударную волну с большей скоростью звука, чем в буферном газе, что проявляется во взаимодействии внешней и внутренних ударных волн.

Исследования лазерной пробивки отверстий в металлах на воздухе сдвоенными лазерными импульсами показывают, что как в формируемых каналах, так и на поверхности образуется относительно долгоживущая область разряжения. Это существенно сказывается на процессах плазмообразования под действием следующих через короткие интервалы времени (1-5 мкс) лазерных импульсов. В результате линейная скорость абляции возрастает более чем на порядок. Основной причиной увеличения средней линейной скорости абляции при наличии интервала между импульсами, является воздействие именно второго импульса на продукты конденсации, остающиеся в микроканале после воздействия первого импульса на поверхность мишени. Это же определяет итоговый состав продуктов конденсации при двухимпульсном воздействии на мишень.

Список литературы

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

The effect of the energy and interpulse time on the processes of AlN formation in the laser plasma due to the effect of highpower single and double laser pulses ($\approx 10^9 - 5.10^{10}$ W.cm⁻²) on the surface of the aluminum-alloy target in the air has been studied experimentally. It has been shown that, with an increase in the energy and of the interpulse time from 0 to 50 µm, a maximal rate of the AlN formation is varying over the interval 5 – 12 µs.

Баззал Ходор – магистрант первого года обучения кафедры лазерной физики и спектроскопии физического факультета БГУ, bazzal_khoder_88@hotmail.com.

Лычковский Вячеслав Валерьевич – магистрант первого года обучения кафедры лазерной физики и спектроскопии физического факультета БГУ.

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

УДК669.716:620.18

Л. В. БЕЛЯЙ

МИКРОСТРУКТУРА БЫСТРОЗАТВЕРДЕВШИХ ФОЛЬГ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ AI – X MAC. % Ga (X= 1–16)

Быстрозатвердевшие фольги сплавов, содержащих до 8 мас. % галлия являются твердыми растворами, имеют зерна величиной в нескольно десятков микрон. В фольгах образуется текстура (111). Физическое уширение дифракционных линий определяется микронапряжениями, величина которых достигает величины 5·10⁻⁴.

Ограниченность запасов органического топлива, а также экологические проблемы, вызванные его широким использованием, обусловливают поиск альтернативных источников энергии, к числу которых относится и водородная энергетика. Привлекательной является возможность получение водорода из воды, запасы которой на Земле огромны. Разработано несколько методов получения водорода из воды, например использование фотокатализаторов [1, 2], взаимодействие воды с алюминием [3, 4, 5]. В связи с этим актуальным является исследование структуры и свойств быстрозатвердевших сплавов системы алюминий – галлий.

Сплавы системы алюминий изготовлены сплавлением компонентов в кварцевой ампуле. Затем небольшой кусочек сплава расплавлялся и капля инжектировалась на внутреннюю полированную поверхность вращающегося медного цилиндра. Расплав растекался тонким слоем на поверхности кристаллизатора и затвердевал в виде фольги [6]. Скорость охлаждения жидкой фазы составляла 10⁶ К/с. Рентгеноструктурный анализ проведен в медном излучении на установке ДРОН – 3. Параметр кристаллической решетки рассчитывался по положению дифракционной линии 420. Текстура исследована с помощью обратных полюсных фигур. Расчет полюсных плотностей дифракционных линий выполнен по методу Харриса [5]. Зеренная структура исследована методом дифракции отраженных электронов с помощью приставки фазового анализа к растровому электронному микроскопу LEO 1455 VP. Для определения параметров зеренной структуры применялся метод случайных секущих [7].

Дифрактограмма фольги сплавов с концентрацией 1–8 мас. % Ga содержит только дифракционные линии алюминия: 111, 200, 220, и др. На дифрактограмме фольги сплава Al – 16 мас. % Ga наблюдаются слабые линии галлия (111, 220 и др.). Таким образом, быстрозатвердевшие сплавы, содержащие 1–8 мас. % Ga, являются однофазными, а сплав Al – 16 мас. % Ga – двухфазным, состоящим из твердых растворов алюминия и галлия. Зависимость параметра кристаллической решётки *а* твердых растворов алюминия от концентрации галлия в сплавах приведена на рисунке 1.



Рисунок 1 – Зависимость параметра кристаллической решётки сплавов Al – Ga от концентрации галлия

Изображение зеренной структуры фольги сплава Al – 4 мас.% Ga представлено на рис. 2. Средний размер зерен \overline{D} =32 мкм, удельная поверхность границ зерен S_{gy2} = 19 мм⁻¹. Малоугловые границы (муг) на рис. 2 представлены белыми линиями. Малоугловые границы наблюдаются лишь в отдельных зернах. Их удельная поверхность S_{MV2} = 0,44 мм⁻¹.

Полюсные плотности дифракционных линий алюминия приведены в таблице. Наибольшим значением полюсной плотности характеризуется дифракционная линия 111, что указывает на формирование текстуры (111) в твердом растворе алюминия. В сплавах, содержащих 8 и 16 мас. % Ga, текстура (111) ослабевает. Однако при этом появляется слабовыраженная текстура (420).



Рисунок 2 – Зеренная структура быстрозатвердевшей фольги сплава Al – 4 мас. % Ga

Таблица – Полюсные плотности дифракционных линий алюминия в быстрозатвердевшей фольге сплава Al – 4 мас. % Ga

Дифракционные	Концентрация галлия, масс. %							
линии алюминия	0	1	2	4	8	16		
111	3,1	3,3	2,9	2,9	2,2	1,6		
200	0,1	0,2	0,2	0,3	0,4	0,4		
220	0,5	0,4	0,4	0,3	0,4	0,5		
311	0,4	0,5	0,3	0,3	0,4	0,5		
331	0,9	1,0	1,0	1,1	1,2	1,4		
420	1,0	1,1	1,2	1,1	1,4	1,6		

Исследовано физическое уширения β дифракционной линии 420. С увеличением концентрации галлия в сплаве от 1 до 16 мас. % физическое уширение дифракционной линии увеличивается от 1 до 3 мрад. Из-за незначительной величины удельной поверхности малоугловых границ влиянием блоков на физическое

уширение можно пренебречь. Тогда физическое уширение определяется только микронапряжениями, величина которых не превышает $5 \cdot 10^{-4}$.

Таким образом, быстрозатвердевшие сплавы системы алюминий – галлий, содержащие до 8 мас. % галлия, являются твердыми растворами, имеют зерна величиной в нескольно десятков микрон. В фольгах образуется текстура (111). Физическое уширение дифракционных линий определяется микронапряжениями, величина которых достигает величины 5 · 10⁻⁴.

Список литературы

1. Zou, Z. Direct splitting of water under visible light irradiation with an oxide semiconductor photocatalyst / Z. Zou, J. H. Sayama, K. H. Arakova // Nature. - 2001. - Vol. 414. - P. 625-625.

2. Sakai, J. New-compounds based on pyrodore structure: $R_2Nb_2O_7$ (R=Dy, Yb) / J. Sakai, Y. Jance, R. Higashinaka, H. Fukawa, S. Nakatsuji, Y. Maeno // J. Physical Society of Japan. – 2004. – V. 73, N 10. – P. 2829-2833.

3. Jerry, W. M. Power generation from solid aluminium / W. M. Jerry, J. T. Ziebarth, C. R. Allen // Patent US 2000800063597.

4. Мунтян, С. П. Алюминиевый сплав для генерирования водорода из воды / С. П. Мунтян, Г. Ф. Володина, В. З. Грабко, В. Ф. Житарь // Электронная обработка материалов. – 2009. – № 4. – С. 108 –112.

 Шепелевич, В. Г. Использование сплавов алюминия, содержащих висмут, для генерирования водорода / В. Г. Шепелевич, И. И. Ташлыкова-Бушкевич // Материалы четвертой международной научно-практической конференции Прикладные проблемы оптики, информатики, радиофизики и физики конденсированного состояния (11–12 мая 2017 г.). – Минск: 2017. – 306 с. – С. 296–298.

6. Русаков, А. А. Рентгенография металлов / А. А. Русаков. – М. : Атомиздат, 1977. – 480 с.

7. Салтыков, С. А. Стереометрическая металлография / С. А. Салтыков. – М. : Металлургия, 1976. – 272 с.

The summary: Fast-solidified foils of the aluminum-gallium system alloys containing up to 16 wt. % gallium. Alloys containing up to 8 wt. % gallium are solid solutions, have grains of several tens of microns. In foils a texture (111) is formed. The physical broadening of the diffraction lines is determined by microstresses, the magnitude of which reaches a value of $5 \cdot 10^{-4}$.

Беляй Любовь Владимировна, ассистент физического факультета БГУ, Минск, Беларусь, lyubov_zhilko@mail.ru.

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

УДК 535.391

А. С. БОГДАНОВИЧ

АКУСТИЧЕСКАЯ ДИАГНОСТИКА ЗОНЫ ЛАЗЕРНОГО РАЗРУШЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ МИШЕНИ

Разработана и экспериментально реализована методика оперативного контроля за ростом диаметра и глубины кратера, образующегося на поверхности материалов, облучаемых импульсным лазерным излучением со сложной временной структурой.

При обработке материалов лазерным излучением часто возникает необходимость контроля за ходом механических процессов, происходящих непосредственно в зоне взаимодействия лазерного излучения с веществом, что сопряжено с существенными трудностями. Широко применяющиеся интерферометрические и теневые методы не могут быть использованы для исследования деформации металлов, так как металлы непрозрачны для излучения видимого, ультрафиолетового и инфракрасного диапазона. Применение апостериорных методов не позволяет исследовать динамику деформации образца.

Целью данной работы является исследование упругих волн, инициируемых воздействием светового излучения с большой плотностью потока на поверхность твердого тела, определение геометрических параметров источника упругих колебаний и построение принципов использования акустических методик для определения величин, характеризующих область взаимодействия лазерного излучения с веществом.

В качестве источника воздействующего на металлы и прозрачный диэлектрик излучения использовался рубиновый лазер ГОР-100М, работавший в режиме свободной генерации, что позволяло получать импульсы длительностью $\tau \sim 1,2$ мс с энергией *E*, варьировавшейся в пределах от 10 до 80 Дж. Излучение воздействующего лазера, пройдя через фокусирующую систему, направлялось на образец из полиметилметакрилата. В качестве фокусирующих использовались как однолинзовые, так и двухлинзовые системы, позволявшие строить на поверхности облучаемого образца изображение круглой диафрагмы.

К тыльной стороне облучаемого образца был прикреплен датчик давления, сигнал с которого подавался на вход второго осциллографа C8–13, запуск которого был синхронизирован с запуском осциллографа, регистрирующего временную форму лазерного импульса. Для регистрации давления в ударной волне, формирующейся в обрабатываемом материале, использовался датчик на основе пьезокерамики ЦТС–19 с устройством для компенсации отражений. Выбор типа датчика был связан со значительным (более чем в два раза) различием его пьезомодулей, вследствие чего преимущественно регистрировалась нормальная к рабочему срезу датчика компонента тензора напряжений σ_{zz} . Полоса пропускания датчика позволяла достоверно регистрировать акустические сигналы с частотами до 1 МГц.

Проведенные исследования показали, что возбуждение акустических волн при действии лазерного импульса со сложной временной формой на поверхность металлов и прозрачных диэлектриков может быть описано в рамках модели нагруженной области с изменяющимися размерами, излучающей волны в упругую среду. При этом временные и спектральные характеристики акустических колебаний, генерируемых при действии на образец каждого пичка лазерного импульса, однозначно связаны с диаметром и глубиной кратера, сформировавшегося на поверхности мишени в момент падения указанного пичка. Таким образом, зная временную форму действующего светового импульса и зарегистрировав возбужденный в зоне взаимодействия лазерного излучения с веществом акустический сигнал, можно, используя временную зависимость давления в акустической волне, созданного первым пичком, определить диаметр и глубину кратера.

Besides, relationship between acoustic signal spectrums and the diameter and depth of the crater formed in metals and transparent dielectrics exposed to solid-state laser radiation in the free and periodic pulse modes was established and studied.

Богданович Андрей Станиславович, магистрант физико-технического факультета ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь.

Научный руководитель – Васильев Сергей Валерьевич, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры общей физики ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь, s.vasilijev@grsu.by.

УДК 539.2

К. Н. БОРИСОВ, К. А. ЖУКОВ, И. В. ЯКОВЕЦ, В. П. ЗОРИН

АНАЛИЗ СПЕКТРАЛЬНО-ФЛУОРЕСЦЕНТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК АРИЛЗАМЕЩЁННЫХ ПОРФИРИНОВЫХ ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРОВ И ПРОЦЕССОВ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ С В-ЦИКЛОДЕКСТРИНАМИ

Фотодинамическая терапия (ФДТ) является одним из перспективных методов лечения ряда заболеваний, в основе которого лежит комбинированное воздействие на патологические клетки и ткани света, молекулярного кислорода и особых веществ – фотосенсибилизаторов. В настоящее время исследования в области фотодинамической терапии (ФДТ) направлены на поиск оптимальных фотосенсибилизаторов (ФС), обеспечивающих максимальную результативность лечения. Одним из способов повышения эффективности ФДТ является использование комплексов АП с β-циклодекстрином (β-ЦД). Производные β-циклодекстрина (β-ЦД) с высокой эффективностью образуют комплексы включения с арилзамещёнными порфиринами (АП) [1]. Комплексы АП с β-ЦД обладают уникальными фотофизическими и фотохимическими свойствами и используются для создания различных супрамолекулярных структур [2]. Данные комплексы могут быть использованы для доставкипорфириновыхфотосенсибилизаторов (ФС) при проведении фотодинамической терапии [3].

Основной целью данной работы явилось спектральное исследование процессов формирования комплексов включения с производными β-ЦД.

В работе использовали различные АП: 5,10,15,20-тетра-(4-сульфофенил)порфин (ТСФП), 5,10,15,20-тетра-(4-карбоксифенил)порфин (ТКФП), 5-(4- гидроксифенил)-10,15,20-трифенил-порфирин (г-ТФП), 5,10,15,20тетра-(4-фенил)порфирин (мТФП), мета-тетра(гидроксифенил)порфирин (мТГФП) производства (FrontierScientific, США), а также 5,10,15,20-тетра-(4-гидроксифенил)хлорин (мТГФХ), предоставленный фирмой Biolitec (Германия), и производные β-ЦД: метил-β-циклодекстрин (м-β-ЦД) и триметил-βциклодекстрин (тм-β-ЦД).

В ходе работы показано, что образование комплексов АП с β-ЦД приводит к мономеризации ФС. Изучены особенности спектрально-флуоресцентных характеристик комплексов включения АП с производными β-ЦД, а также определены константы связывания и стехиометрия комплексов АП с β-ЦД в водных растворах. На основании полученных данных, сделан вывод о том, что процессы комплексообразования сильно зависят от физико-химических свойств арильных заместителей АП.

Список литературы

- 1. Mosinger, J., Kliment, V. et al // J. Porphyrins Phthalocyanines. 2002. Vol. 6. P. 514-526.
- 2. Cosma P., Catucci, L. et al // Photochem. Photobiol. 2006. Vol. 82. № 2. P. 563–569.
- 3. Yankovsky, I., Bastien, E. et al // Eur J. Pharm Sci. 2016. Vol. 91. P. 172-182.

Борисов Кирилл Николаевич, студент 3 курса физического факультета БГУ, Минск, Беларусь, borisov.k.n98@gmail.com.

Научный руководитель – *Зорин Владимир Петрович*, кандидат биологических наук, доцент кафедры биофизики НИЛ биофизики и биотехнологии БГУ, Минск, Беларусь.

УДК 669.717:621.785.6:538.971

И. А. БУШКЕВИЧ, П. С. БОГДЕВИЧ, М. А. МОХОВИКОВ, И. С. ХОЛУПКО

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И СМАЧИВАЕМОСТЬ ПОВЕРХНОСТИ ФОЛЬГ СПЛАВА СИСТЕМЫ Al-Mg-Li

Методами атомно-силовой микроскопии, спектроскопии резерфордовского обратного рассеяния и измерения равновесного краевого угла смачивания (РКУС) исследована структура и смачиваемость поверхности фольг быстрозатвердевшего сплава 1421 системы Al-Mg-Li. Определены численные значения параметров шероховатости поверхности образцов. Получена зависимость РКУС от степени неоднородности микроструктуры и композиционного состава поверхности фольг.

Алюминиевые сплавы системы Al-Mg-Li широко применяются в авиакосмической технике [1] и характеризуются сочетанием таких свойств, как малая плотность, высокая прочность и хорошая коррозионная стойкость. Как известно, высокие скорости охлаждения при кристаллизации расширяют возможности легирования алюминия элементами, имеющими малую равновесную растворимость в твердом состоянии [2], например, переходными и редкоземельными металлами, что позволяет разрабатывать новые функциональные и технологические материалы с особыми свойствами. В настоящее время выполняемые нами исследования [3] демонстрируют перспективность изучения влияния структурно-фазового состояния на физико-механические свойства быстрозатвердевшего (БЗ) сплава 1421 для оптимизации режимов его термической обработки, удовлетворяющих условиям эксплуатации изделий из данного материала при повышенных температурах в промышленности. В данной работе структура и элементный состав поверхности БЗ фольг сплава 1421 исследованы с помощью атомной силовой микроскопии (ACM) и спектроскопии резерфордовского обратного рассеяния (POP). Также нами изучена смачиваемость поверхности образцов методом покоящейся капли и ее зависимость от структуры и композиционного состава поверхности фольг.

Фольги промышленного сплава 1421 (Al – 5,5 % Mg – 2,2 % Li – 0,12 % Zr – 0,2 % Sc) (мас. %) в настоящем исследовании были получены сверхбыстрой закалкой из жидкой фазы методом одностороннего охлаждения [3]. Скорость охлаждения расплава была порядка 10^6 K/c. Структура поверхности (морфология и шероховатость) фольг толщиной 50–70 мкм и шириной 5–10 мм была изучена с помощью атомно-силового микроскопа NT–206. Полученные снимки 20×20 мкм² обрабатывались программами «SurfaceXplorer» и «SurfaceView» (ОДО «Микротестмашины», Беларусь). В качестве параметров, характеризующих шероховатость образца, были выбраны три величины: два «высотных» – R_a (среднеарифметическая шероховатость) и R_z (высота неровностей профиля) – и один «шаговый» параметр S (среднее значение шага между выступами). Элементный послойный анализ фольг сплава был выполнен с помощью метода РОР ускоренных ионов гелия с E_0 = 1,3 МэВ (геометрия рассеяния θ_1 = 0^0 , θ_2 = 10^0 , θ_{POP} = 170^0). Спектры РОР обрабатывались с помощью программы SIMNRA. Смачиваемость образцов дистиллированной водой оценивалась по равновесному краевому углу смачивания (РКУС) θ методом покоящейся капли (объем капли ~ 0,05 мл, время стабилизации системы образец-капля составляло 60 с). Погрешность измерения θ была ~ 1 %. Для оценки взаимосвязи между микрорельефом и объемом капли воды, проникающей в углубления поверхности фольг [4], был рассчитан коэффициент k= R_z/S .

Выполненные исследования БЗ фольг алюминиевого сплава 1421 показали, что для морфологии обеих поверхностей образцов характерна высокая неоднородность рельефа. Наблюдается апериодичная зеренная структура. Размер зерна изменяется в пределах 1–10 мкм. На рис. 1 а, б показаны типичные АСМ изображения обеих поверхностей фольги сплава: поверхности А, контактирующей при закалке с подложкой (медным цилиндром), и противоположной поверхности Б, контактирующей с воздухом. Используя данные АСМ о поперечной неоднородности микроструктуры поверхности Z (x, y) были построены соответствующие гистограммы распределения по размерным группам средних измеренных значений высот и впадин рельефа поверхности образцов. Ассиметрия полученной для поверхности А гистограммы распределения высот и впадин на рисунке 1 а свидетельствует о большем числе локальных минимумов относительно средней линии поверхности по сравнению с гауссовым распределением. В то же время для поверхности Б характерно гауссово распределение высот и впадин: наблюдается симметричное распределение высот/впадин, при котором имеется равное количество локальных максимумов и минимумов с определенной высотой/глубиной соответственно выше и ниже средней линии поверхности (рис. 1 б). Сравнение параметров, характеризующих

морфологические особенности обеих поверхностей фольги, показало, что для поверхности А R_a = 57,0 нм и k= 0,042, а для поверхности Б R_a = 55,7 нм и k= 0,110.

Моделирование спектров POP, представленных на рис. 1 в, позволило определить, что приповерхностная область фольг сплава обогащена магнием. Содержание магния на поверхности А выше, чем на поверхности Б: концентрация магния в оксиде MgO достигает 10,0 ат. % и 9,0 ат. % соответственно, а на глубине 60 нм в сплаве – 6,9 ат. % и 2,4 ат. % соответственно (рис. 1 г).

Обнаружено, что по сравнению с БЗ фольгами чистого алюминия, которые являются гидрофобными [5], фольги сплава 1421 проявляют гидрофильные свойства, поскольку величина краевых углов смачивания дистиллированной водой обеих поверхностей образцов ниже 90°. Зависимость РКУС от концентрации магния на поверхности фольг и отношения R_z/S демонстрирует уменьшение величины θ при увеличении содержания магния и параметра k, характеризующего величину поперечной и продольной шероховатости фольг (рис. 1 д). Обнаруженное увеличение смачиваемости фольг водой при росте степени неоднородности рельефа поверхности указывает на гомогенный характер смачивания, описываемый моделью Венцеля-Дерягина, когда жидкость, контактируя с твердым телом, полностью заполняет впадины на его поверхности.



Рисунок 1 – Морфологические особенности, композиционный состав и смачиваемость фольг сплава 1421: АСМ изображения и соответствующие гистограммы распределения высот и впадин рельефа поверхности (а, б); спектры POP (в) и глубинные профили распределения О и Mg (г), полученные моделированием с помощью программы SIMNRA; зависимость PKУC от концентрации магния на поверхности фольг и параметра k (д)

Таким образом, выполненное изучение смачиваемости БЗ сплава 1421 позволяет исследовать влияние степени неоднородности микроструктуры и композиционного состава поверхности фольг на физикохимические свойства материала, полученного высокоскоростной кристаллизацией.

Список литературы

1. Mogucheva, A. Microstructure and mechanical properties of an Al-Li-Mg-Sc-Zr alloy subjected to ECAP / A. Mogucheva, R. Kaibyshev // Metals. -2016. $-N_{\odot}$ 6. -C. 254–268.

2. Кузей, А. М. Структурно-фазовые превращения в быстрозакаленных алюминиевых сплавах / А. М. Кузей. – Минск : Беларуская навука, 2011. – 399 с.

3. Бушкевич, И. А. Влияние микроструктуры на микротвердость бытрозатвердевших фольг сплава Al-Mg-Li-Sc-Zr / И. А. Бушкевич, В. Г. Шепелевич // Прикладные проблемы оптики, информатики, радиофизики и физики конденсированного состояния : материалы третьей междунар. науч.-практ. конф., Минск, 11–12 мая 2017 г. / М-во образования Респ. Беларусь, НИУ Ин-т приклад. физ. проблем им. А. Н. Севченко Белорус. гос. ун-та ; редкол.: В. И. Попечиц (гл. ред.), Ю. И. Дудчик, Г. А. Сенкевич. – Минск, 2017. – С. 234–236.

4. Ташлыкова-Бушкевич, И. И. Изучение наноразмерных особенностей микроструктуры поверхности быстрозатвердевших сплавов Al-Cr методом сканирующей фондовой микроскопии / И. И. Ташлыкова-Бушкевич, Ю. С. Яковенко, И. А. Бушкевич // VI Конгресс физиков Беларуси (20–23 ноября 2017 г.): Сборник научных трудов. / редкол. : С. Я. Килин (гл. ред.) [и др.]. – Минск : Институт физики НАН Беларуси, 2017. – С. 246–247.

5. Ташлыкова-Бушкевич, И. И. Влияние состава и микрорельефа на смачивающие свойства поверхности фольг сплавов Al-In, полученных высокоскоростной кристаллизацией / И. И. Ташлыкова-Бушкевич, Ю. С. Яковенко, В. Г. Шепелевич, И. С. Ташлыков // Физика и химия обработки материалов. – 2016. – № 3. – С. 65–72.

Surface structure and wettability of rapidly solidified foils of 1421 Al alloy of Al-Mg-Li system have been studied using AFM, RBS and sessile-drop method. Numerical values of roughness parameters were determined for sample surface. Water contact angle on the foil surface is defined as a function of the microstructural heterogeneity and the elemental composition.

Бушкевич Иулиана Алексеевна, студентка 4 курса физического факультета БГУ, Минск, Беларусь, uyluana@gmail.com. *Богдевич Павел Станиславович*, студент 2 курса БГУИР, Минск, Беларусь, pavel.bogdevich1998@gmail.com.

Моховиков Максим Александрович, младший научный сотрудник лаборатории элионики НИИПФП им. А. Н. Севченко БГУ, Минск, Беларусь, m.mohovikov@gmail.com.

Холупко Игорь Сергеевич, студент 2 курса БГУИР, Минск, Беларусь, mholupko0@gmail.com.

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

Ташлыкова-Бушкевич Ия Игоревна, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики БГУИР, Минск, Беларусь, iya.itb@bsuir.by.

Комаров Фадей Фадеевич, доктор физико-математических наук, профессор, член-корреспондент НАН Беларуси, зав. лаборатории элионики НИИПФП им. А. Н. Севченко БГУ, Минск, Беларусь, komarovF@bsu.by.

УДК 537.311.322

А. М. ВЕЛИЧКО

НЕОДНОРОДНОЕ УШИРЕНИЕ ЛОКАЛЬНОЙ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ МОДЫ МЕЖДОУЗЕЛЬНОГО КИСЛОРОДА В ГЕРМАНИИ

Исследуется температурная зависимость формы полосы поглощения локальной колебательной моды межузельного кислорода при 862 см⁻¹ в кристаллическом германии, обогащенном кислородом до концентрации (6–7) ppm. При T=12K форма полосы описывается Лорентцевым контуром с полушириной $\Delta v=(1,8\pm0,2)$ см⁻¹, что соответствует постоянной времени релаксации энергии $\tau = 3$ ps, более чем на порядок меньшей измеренного прямым методом "transient bleaching spectroscopy". С увеличением температуры обнаружен сдвиг максимума полосы до 860 см⁻¹ и неоднородное уширение. Обсуждается механизм этого явления.

Межузельный кислород (O_i) в германии (Ge) обуславливает появление локальных колебательных мод (ЛКМ) с частотами выше граничных частот фононов (306 см⁻¹ для Ge). Изучение релаксационной динамики ЛКМ представляет хорошую возможность для понимания таких свойств как диффузия и дефектообразование с участием примеси кислорода. В настоящей работе приводятся результаты исследования температурных зависимостей формы полосы антисимметричного валентного колебания O_i (862 см⁻¹) в Ge.

Для исследований использовался Ge (Sb, O) с удельным сопротивлением ρ =4 Ом·см и концентрацией кислорода \approx (6÷7) ppm, который вводился при росте кристаллов в атмосфере паров воды. Концентрация O_i определялась из измерений коэффициента поглощения в максимуме полосы 855 см⁻¹ (при комнатной температуре) с использованием калибровочного множителя 0,95·10¹⁷ см⁻² [1].

Измерения ИК-поглощения выполнялись на фурье-спектрометре Brucker IFS-113v со спектральным разрешением ≈0,5см⁻¹.



Рисунок 1 – Спектр поглощения антисимметричной колебательной моды межузельного кислорода в Ge как функция температуры T, K: 1 – 12, 2 – 100

На рисунке представлены спектры ЛКМ O_i в Ge при различных температурах. При T= 12К форма линии описывается Лорентцевой формой с максимумом v_0 = 862 см⁻¹ и полушириной Δv = (1,8±0,2) см⁻¹. Увеличение температуры до 100 К приводит к смещению максимума до 860 см⁻¹ и неоднородному уширению полосы.

Естественная полуширина полосы (Γ) связана с постоянной времени релаксации энергии (τ) известным соотношением

$$\Gamma = \frac{1}{2\pi c \tau}$$

где с – скорость света. Тогда измеренная величина Δv соответствует значению τ = 3ps. Это значение близко к величине τ = (4,5±0,4) ps (10 K) для антисимметричной валентной колебательной моды O_i в Si [2]. Однако прямое измерение величины τ методом "transient bleaching spectroscopy" дают для ЛКМ O_i в Ge значение τ = (125±10) ps, что соответствует полуширине $\Delta v \approx 0,04$ см⁻¹, значительно меньше наблюдаемой. Возможный механизм концентрационного уширения полосы можно исключить, так как, согласно [3], при концентрациях примеси <10ppm. Возможное объяснение наблюдаемого уширения связано с учетом тонкой структуры полосы O_i (862 см⁻¹), обусловленной вращением атома O_i вокруг связи Ge-Ge [2]. Действительно, в отличие от Si, где угол Si-O-Si α = 85⁰, в квазимолекуле Ge-O-Ge α = 70⁰. Это приводит к существенно двумерному характеру ЛКМ O_i в Ge. Авторами [2] наблюдалась тонкая структура полосы 862 см⁻¹, состоящая из нескольких вращательных полос полушириной $\Delta v \sim 0,04$ см⁻¹. Таким образом, можно констатировать, что при низкой температуре полуширины полос при 862 см⁻¹ в Ge определяются временем мультифононной релаксации энергии τ .

Наблюдаемый в настоящей работе эффект сдвига и неоднородного уширения полосы 862 см⁻¹ может быть объяснен возрастанием роли дефазировки при ангармоническом взаимодействии ЛКМ с низкочастотными фононными модами с повышением температуры [3]. Действительно, энергия фундаментальных переходов ЛКМ $|0, n_e\rangle \rightarrow |1, n_e\rangle$ зависит от числа заполнения низкочастотной моды n_e . Термические флуктуации n_e приводят к случайной модуляции энергии переходов и потере фазовой когерентности, т.е. дополнительному уширению полосы поглощения. При понижении температуры влияние этого механизма уширения уменьшается, так как $n_e \rightarrow 0$.

Список литературы

1. Litvinov, V. V. Calibration Factor for Determination of Interstitial Oxygen Concentration in Germanium by Infrared Absorption / V. V. Litvinov, B. G. Svensson, L. I. Murin, J. L. Lindstrom, V. P. Markevich // Solid State Phenomena. – 2005. – V. 108–109. – P.735–740.

2. Sun, B. Vibrational, Lifetime and Isotope Effects of Interstitial Oxygen in Silicon and Germanium / B. Sun, Q. Yang, R. C. Newman, B. Pajot, N. H. Tolk, L. C. Feldman, G. Lupke // Phys. Rev. Letters. – 2004. – V. 92. – N 18. – P. 185503.

3. Parks Cheney, C. Vibrational dynamics of isolated hydrogen in germanium / C. Parks Cheney, M. Budde, G. Lupke, L.C. Feldman, N. H. Tolk // Phys. Rev. B. – V. 65. – P. 035204.

The temperature dependence of the shape of the absorption band of the local vibrational mode of interstitial oxygen at

862 cm⁻¹ in crystalline germanium enriched with oxygen to a concentration of (6-7) ppm is studied. At T = 12 K, the shape of the band is described by the Lorentz contour with the half-width $\Delta v = (1,8\pm0,2)$ cm⁻¹, which corresponds to the energy relaxation time constant $\tau = 3$ ps, which is more than an order of magnitude smaller than the direct transient bleaching spectroscopy ". With increasing temperature, a shift in the maximum of the band to 860 cm⁻¹ and inhomogeneous broadening was observed. The mechanism of this phenomenon is discussed.

Величко Анна Михайловна, студентка 4 курса физического факультета БГУ, Минск, Беларусь, annavelicko@mail.ru.

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

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

УДК 532.021:022;539.021

Е. В. ВИНОГРАДОВ

ДЕГИДРАТАЦИЯ КРИСТАЛЛОВ СЛЮД

Исследованы изменения структуры слюд при нагревании до 800°С. Установлено, что основные изменения связаны с выходом воды из кристаллов при их прокаливании. Выявлена зависимость $\Delta d_{00.12}/d$ при нагревании и охлаждении кристаллов флогопита с различной степенью гидратации G.

Объектами исследований стали типичные представители слоистых силикатов диоктаэдрический мусковит KAl₂[AISi₃O₁₀](OH)₂ и триоктаэдрический флогопит KMg₃[AISi₃O₁₀](OH, F)₂, так как они получили наибольшее промышленное применение.

Важнейшей общей особенностью структуры слоистых силикатов является характер их межатомного взаимодействия. В пределах атомных сеток, в основе которых лежат ионно-кислородные и силикаткислородные слои, в которых межатомное взаимодействие определяется валентными силами.

Блоки (слои) связаны друг с другом более слабыми ван-дер-ваальсовыми силами. В эти межблочные (межслоевые) промежутки проникают молекулы воды, количество которой влияет на степень гидратации. Согласно современным представлениям, вода в кристаллах слюд различной степени гидратации встречается в трёх различных формах:

1.Молекулы воды заполняют участки между слоями, формируют водные включения – водяные линзы. Такая вода называется примесной. Эти включения примесной воды могут быть удалены путём прогрева кристаллов при температурах 150 °C – 250 °C.

2. Вода, образующая монослой или бислой, находящаяся в межслоевых промежутках в гидротированных слюдах. Образование водных бислоёв формирует вермикулитоподобную структуру в сильно гидротированных кристаллах слюд. Межслоевая вода может быть удалена из слюды путём её прокаливания при температурах 400 °С − 450 °C.

3. Следующая форма вхождения воды в слюды относится к структурному элементу октаэдрической сетки к группе (OH)⁻. Как составная часть молекулы H₂O, поэтому традиционно рассматривают его как фактор структурной гидратации, более точно, говорят о гидратации в форме гидроксилации.

Молекулы воды могут нерегулярно размещаться в межпакетной зоне, образуя дефекты решётки типа дефектов по Френкелю. Исследования показали, что существует три типа кривых изменений межплоскостного расстояния d_{00l} при нагревании и охлаждении кристаллов флогопита (рисунок 1).[1].



Верхняя, средняя и нижняя кривые соответствуют: G = 12%; G = 6%; G = 2%. "+" – нагревание, "•" – охлаждение.

Рисунок 1 – относительные изменения ∆ d_{00.12}/d при нагревании и охлаждении кристаллов флогопита с различной степенью гидратации G

Исследования образцов сильно гидратированного флогопита с $d_{00,12} = 0,8413$ Å при нагревании показали, что необратимые изменения базальных межплоскостых расстояний происходят при температурах выше 160 °С (рисунок 2).

В более широком температурном интервале (до 800 °C) на термических кривых наблюдается перегиб в области температур 400 – 600 °C. Для некоторых образцов между 500 - 600 °C на кривой обнаруживается плато (рисунок 3).



Рисунок 2 – Изменения ∆ d_{00.12}/d с температурой при нагревании до температур 100°, 160°, 180°, 200°, (все в °С).

G = 12 %

Чем больше *d*_{00.12}, тем сильнее гидратирован кристалл, т.е. тем сильнее он будет терять воду при нагревании.



Рисунок 3 – Примеры изменений ∆ d_{00.12}/d флогопитов с различной степенью гидратации в температурном интервале 20 – 800 °C. Т – твёрдый слабогидратированный флогопит; С – флогопит средней твёрдости; Г – гидратированный флогопит

При температурах выше 500 °C коэффициент расширения для мягких разновидностей флогопита уменьшается в 1,5–2,0 раза по сравнению со средним значением в температурном интервале 20–100°C. Необратимая усадка $d_{00.12}$ может стать меньше чем при низкотемпературном прогреве.

Прогревание кристаллов мусковита вызывает необратимое увеличение межплоскостных расстояний *d*_{00.12}, что обусловлено искажением октаэдрической сетки кристалла мусковита.

Таким образом, существуют кристаллохимические предпосылки к разрушению слоистых минералов типа слюд под действием различных факторов – механического, температурного и др. [2].

Очевидно, что наличие в структуре слюды гидроксилов в различной форме обусловливает специфическое поведение слюд при термическом воздействии, следовательно, процессы дегидратации могут быть целенаправленно использованы для диспергирования макроблоков слюды и получения дисперсных фрагментов в активном состоянии.

Список литературы

1. Авдейчик, С. В. Полимер-силикатные машиностроительные материалы: физико-химия, технология, применение / С. В. Авдейчик [и др.]; под ред. В. А. Струка, В. Я. Щербы. – Минск : Технология, 2007. – 431 с., [8] л. ил.: ил.

2. Калихман, В. М. Изучение структурных изменений кристаллов мусковита при нагревании / В. М. Калихман, В. А. Лиопо, М. С. Мецик // Матер. 8-й физ. науч. конф. – Хабаровск, 1974. – С. 139–142.

It was investigated the structure changes of mica crystals, when they were heated to the temperature 800 °C. The structural changes this crystals correlated with degree of hydration of crystal mica. The most changens are of observed for flogopite with high degree of gidratation.

Виноградов Евгений Валентинович, магистрант физико-технического факультета ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь.

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

УДК 535.338.1

П. В. ВЛАСОВ

ВЛИЯНИЕ ЗАДЕРЖКИ МЕЖДУ СДВОЕННЫМИ ИМПУЛЬСАМИ ВОЗБУЖДЕНИЯ ЛАЗЕРНО-ЭМИССИОННОЙ ПЛАЗМЫ НА ИНТЕНСИВНОСТЬ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ

Выполнено исследование зависимостей интенсивности спектральных линий основных компонентов белой глины: λ_{A11} = 309,4 нм; λ_{Mg2} = 2 79,6 нм; λ_{Ti2} = 323,6 нм; λ_{A12} = 358,7 нм, от энергии генерации и задержки между сдвоенными лазерными импульсами. Экспериментально определены оптимальные параметры генерации сдвоенных лазерных импульсов.

На современном этапе развития науки, среди методов спектрального анализа, наиболее экспрессным и динамически развивающимся является метод лазерно-эмиссионного спектрального анализа (LIBS) [1–3]. В качестве источника излучения в данном спектральном методе используется YAG:Nd³⁺-лазер ($\lambda_{\rm изл}$ = 1,06 мкм), работающий, как в одно – так и в двух-импульсном режимах [4–6]. Использование в качестве источника возбуждения спектров режима сдвоенных лазерных импульсов, сдвинутых относительно друг друга во времени, позволяет значительно повысить интенсивность спектральных линий элементов при неизменной суммарной энергии излучения [7–8]. Двух-импульсная лазерно-эмиссионная абляция приводит к

значительному усилению эмиссии в плазме по сравнению с одноимпульсной. Также при двухимпульсном режиме работы YAG:Nd³⁺ – лазера увеличивается чувствительность определения концентраций химических элементов [9–10].

Целью данного исследования являлось, определение оптимальных параметров генерации сдвоенных лазерных импульсов, при возбуждении эрозионной плазмы на образце белой глины.

В качестве образца исследования, брались спрессованные таблетки белой глины весом ~0,5 г и диаметром ~1 см. Из таблиц «Зайделя» были выбраны наиболее интенсивные спектральные линии основных компонентов белой глины: λ_{A11} = 309,4 нм; λ_{Mg2} = 279,6 нм; λ_{Ti2} = 323,6 нм; λ_{A12} = 358,7 нм. Все эксперименты проходились атмосфере воздуха. По каждой таблетке проводилась серия из пяти сдвоенных импульсов, после чего данные отображались в виде спектра в программе Qsp Client.

На рисунках 1 (а-г) изображены зависимости, интенсивности спектральных линий основных компонентов белой глины от задержки между импульсами, полученные при энергиях генерации импульсов: а) 2,9 мДж; б) 5,1 мДж; в) 6,5 мДж; г) 8,2 мДж.





Рисунок 1 – Экспериментальные зависимости интенсивности анализируемых спектральных линий от задержки между импульсами, полученные при энергиях генерации: a) 2,9 мДж; б) 5,1 мДж; в) 6,5 мДж; г) 8,2 мДж

Как следует из рисунков 1 (а–г), при энергии лазерного импульса 2,9 мДж, максимум интенсивности анализируемых спектральных линий: λ_{A11} = 309,4 нм; λ_{Mg2} = 279,6 нм; λ_{Ti2} = 323,6 нм; λ_{A12} = 358,7 нм достигается при задержках между сдвоенными импульсами: 180 мкс; 180 мкс; 120 мкс; 180 мкс соответственно. При энергии генерации лазерных импульсов 5,1 мДж максимальные значения интенсивности наблюдаются: λ_{A11} = 309,4 нм - 170 мкс; λ_{Mg2} = 279,6 нм - 190 мкс; λ_{Ti2} = 323,6 нм - 230 мкс и λ_{A12} = 358,7 нм - 230 мкс. Увеличение энергии генерации лазерных импульсов на \approx (1,4-2) мДж приводит к изменению оптимальных задержек между импульсами, при которых значения интенсивности максимальные. Соответственно при $E_{\mu mn}$ = 6,5 мДж для линии: λ_{A11} = 309,4 нм - 70 мкс; λ_{Mg2} = 279,6 нм - 280 мкс; λ_{Ti2} = 323,6 нм - 210 мкс; λ_{A12} = 358,7 нм - 300 мкс. При $E_{\mu mn}$ = 8,2 мДж максимальные значения интенсивности для линий: λ_{A11} = 309,4 нм; λ_{Mg2} = 279,6 нм; λ_{Ti2} = 323,6 нм; λ_{A12} = 358,7 нм - 300 мкс. При $E_{\mu mn}$ = 358,7 нм - 200 мкс; при временных задержках между импульсами: 40 мкс; 40 мкс; 40 мкс.

Из экспериментальных результатов следует, что при воздействии на исследуемый объект сдвоенными лазерными импульсами следует учитывать задержку между ними. Поскольку при определенном значении данного временного интервала происходит рост интенсивности анализируемых спектральных линий, что в свою очередь приводит к увеличению точности измерений качественного и количественного состава исследуемых веществ. Данное явление связано с тем, что на начальных этапах плазмообразования, второй импульс ее дополнительно ионизирует, что в свою очередь приводит к увеличению свечения эрозионного плазменного факела и росту сигнала подаваемого через оптоволокно на ПЗС-линейку монохроматора.

Список литературы

1. Ануфрик, С. С. Спектральный анализ элементного состава древесноволокнистой плиты / С. С. Ануфрик, Н. Н. Курьян, К. Ф. Зноско // Веснік ГрДУ імя Янкі Купалы. Серыя 2. Матэматыка. Фізіка... - 2015. – Т. 5, № 3 – С. 83–92.

2. Рудикова, Л. В. Исследование элементного химического состава пигментов красок объектов живописи методом лазерно-эмиссионного спектрального анализа / Л. В. Рудикова, С. С. Ануфрик, Н. Н. Курьян, Д. В. Лазарь, К. Ф. Зноско // Веснік ГрДУ імя Янкі Купалы. Сер 2. Матэматыка. Фізіка... 2016. – Т. 6, № 1. – С. 77–84.

3. Ануфрик, С. С. Исследование микроэлементного химического состава строительного песка методами спектрального анализа / С. С. Ануфрик, Н. Н. Курьян, К. Ф. Зноско, С. Н. Анучин // Веснік ГрДУ імя Янкі Купалы. Сер 2. Матэматыка. Фізіка... 2016. – Т. 6, № 2. – С. 57–63.

4. Ануфрик, С. С. Исследование химического состава глазурей керамических плиток / С. С. Ануфрик, Н. Н. Курьян, И. И. Жукова, К. Ф. Зноско, М. В. Бельков // Журнал прикладной спектроскопии. – 2016. – Т. 83, № 5. – С. 724–730.

5. Anufrick, S. S. Chemical composition of ceramic tile glazes / S. S.Anufrik, N. N.Kurian, I. I.Zhukova, K. F.Znosko // Journal of Applied Spectroscopy. – 2016. – V. 83, № 5. – P. 764–770.

6. Ануфрик, С. С. Спектральный анализ элементного состава керамической плитки производства ОАО «Керамин» / С. С. Ануфрик, Н. Н. Курьян, К. Ф. Зноско, И. И. Жукова // Веснік ГрДУ імя Янкі Купалы. Серыя 2. Матэматыка. Фізіка... - 2017. – Т. 7, № 1 – С. 69–78.

7. Ануфрик, С. С. Модификация химического состава и повышение износостойкости полуфриттовой глазури напольной керамической плитки путем добавления плавленого корунда / С. С. Ануфрик, Н. Н. Курьян, К. Ф. Зноско, И. И. Жукова // Журнал Белорусского государственного университета. Серыя 2. Фізіка. - 2017. – Т. 7, № 2. – С. 83–94.

 Ермалицкая, К. Ф. Двухимпульсная лазерная атомно-эмиссионная спектроскопия неоднородных объектов / К. Ф. Ермалицкая // Научный вестник Ужгородского университета. Серия физика. – 2011. – № 30. – С. 296–301.

9. Ермалицкая, К. Ф. Эрозия поверхности металлов под воздействием сдвоенных лазерных импульсов / К.Ф. Ермалицкая // Взаимодействие излучений с твердым телом: материалы 9 междунар. конф. – Минск 20–22 сентября 2011 г. / Белорус. гос. ун-т ; под ред. А. В. Родин – Минск, 2011. – С. 44–46.

10. Воропай, Е. С. Динамика процессов в приповерхностной плазме при лазерной абляции латунных сплавов типа ЛС одиночными и сдвоенными лазерными импульсами / Е. С Воропай, К. Ф. Ермалицкая // <u>Вестник БГУ</u>. – 2008. – № 3. – С. 3– 6. The dependences of the intensity of the spectral lines of the main components of white clay have been studied: $\lambda_{A11} = 309,4$ nm; $\lambda_{Mg2} = 279,6$ nm; $\lambda_{Ti2} = 323,6$ nm; $\lambda_{A12} = 358,7$ nm, from the generation energy and the delay between the twin laser pulses. Optimum parameters of generation of twin laser pulses are experimentally determined.

Власов Павел Владимирович, магистрант физико-технического факультета ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь, v.pavel.03@gmail.com.

Научный руководитель – Зноско Казимир Францевич, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры теоретической физики и теплотехники ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь, znosko@grsu.by.

УДК 535.338.1

П. В. ВЛАСОВ

ВЛИЯНИЕ ФОКУСИРОВКИ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ПОГРЕШНОСТЬ ИЗМЕРЕНИЙ ИНТЕНСИВНОСТИ ОСНОВНЫХ КОМПОНЕНТОВ КРАСНОЙ И БЕЛОЙ ГЛИН

Выполнено исследование зависимости интенсивности анализируемых спектральных линий основных компонентов красной и белой глины (Mg II, Al II, Al II, Ti II), от расфокусировки лазерного излучения. Определены оптимальные экспериментальные условия применимости одноимпульсного режима работы YAG:Nd³⁺- лазера при качественном и количественном исследовании веществ.

Излучение лазерной плазмы представляет собой комбинацию непрерывного, и линейчатого спектра, который используется для определения элементного химического состава веществ [1–4]. На интенсивность излучения плазменного факела сильно влияет такой параметр как фокусировка. При расфокусировке излучения (положительная, отрицательная) увеличивается площадь лазерного пятна, уменьшается плотность излучения, процессы плазмообразования происходят с меньшей интенсивностью [5–7]. Увеличение либо уменьшение расстояния от фокуса оптической системы до исследуемого объекта приводит к увеличению погрешности измерений количественного элементного состава при проведении исследований на лазерно-эмиссионном спектральном анализаторе (LIBS). Исходя из вышеуказанного, цель данной работы – определения границ применимости одноимпульсного режима работы YAG: Nd³⁺-лазера, использующегося на спектральном анализаторе элементного состава LIBS [8–10].

Для определения зависимости интенсивности излучения от расфокусировки оптической системы, были выбраны спектральные линий основных компонентов красной и белой глины: $\lambda_{AII} = 309,4$ нм, $\lambda_{Mg2} = 279,6$ нм, $\lambda_{Ti2} = 323,6$ нм, $\lambda_{AI2} = 358,7$ нм. Образцы красной и белой глины спрессовывались в таблетки весом ~(0,5±0,005) г и диаметром ~1 см. По поверхности полученных образцов воздействовали пятью сериями одиночных лазерных импульсов при: энергии излучения $E_{изл} = 6,5$ мДж, частоте следования импульсов – 1 Гц. Таблетка перемещалась вдоль оси распространения лазерного излучения с шагом 0,5 мм (положительная, отрицательная расфокусировка). Для каждого значения расфокусировки проводилась пять экспериментов.

На рис. 1 представлены экспериментальные зависимости интенсивности спектральных линий Mg II (279,6 нм); Al I (309,4 нм); Ti II (323,6 нм); Al II (358,7 нм) излучения эрозионной плазмы a) красной и б) белой глины от величины расфокусировки лазерного излучения S, полученные при генерации лазерных импульсов энергией - 6,5 мДж.







Рисунок 1 - Экспериментальные зависимости интенсивности анализируемых спектральных линий основных компонентов: а) красной и б) белой глины от величины расфокусировки лазерного излучения при энергии генерации импульсов 6,5 мДж

Как следует из полученных графиков (рис. 1), в фокусе, при минимальной площади лазерного пятна, интенсивность анализируемых спектральных линий основных компонентов красной и белой глины имеет максимальные значения. По мере удаления от фокуса, значения интенсивности уменьшаются. Для оценки истинности полученных результатов была подсчитана относительная погрешность измерений интенсивности исследуемых спектральных линий.

На рисунке 2 представлены зависимости относительной погрешности измерений интенсивности спектральных линий основных компонентов для а) красной и б) белой глины от положения объекта относительно фокуса.



Рисунок 2 - Зависимости относительной погрешности измерений интенсивности спектральных линий основных компонентов а) красной и б) белой глины от положения объекта относительно фокуса

Из приведенных графиков (рис. 2 (а, б)) видно, что увеличение расстояния от фокуса до поверхности таблетки глины на 2 мм приводит к увеличению относительной погрешности измерений интенсивности

анализируемых спектральных линий (Mg II, Al I, Al II, Ti II): для красной глины на ≈ 30 %; для белой глины на ≈ 20 %. Для Ti (II) и Al(II) относительная погрешность измерений интенсивности вблизи фокуса более резко возрастает, чем для Mg (II) и Al(I).

Полученные результаты указывают на то, что одноимпульсный режим работы YAG:Nd³⁺-лазера возможно использовать, для исследования количественного элементного состава неоднородных структур, при увеличении количества экспериментов от пяти и выше. Оптимальное расстояние от фокуса до исследуемого объекта не должно превышать $\approx 1,5$ мм.

Список литературы

1. Очкин, В. Н. Спектроскопия низкотемпературной плазмы / В. Н. Очкин. – М.: Физматлит, 2006. – 471 с.

2. Anufrick, S. S. Chemical composition of ceramic tile glazes / S. S. Anufrik, N. N.Kurian, I. I. Zhukova, K. F. Znosko // Journal of Applied Spectroscopy. – 2016. – V. 83, № 5. – P.764–770.

3. Ануфрик, С. С. Спектральный анализ элементного состава керамической плитки производства ОАО «Керамин» / С. С. Ануфрик, Н. Н. Курьян, К. Ф. Зноско, И. И. Жукова // Веснік ГрДУ імя Янкі Купалы. Серыя 2. Матэматыка. Фізіка... - 2017. – Т. 7, № 1 – С. 69–78.

4. Ануфрик, С. С. Исследование химического состава глазурей керамических плиток / С. С. Ануфрик, Н. Н. Курьян, И. И. Жукова, К. Ф. Зноско, М. В. Бельков // Журнал прикладной спектроскопии. – 2016. – Т. 83, № 5. – С. 724–730.

5. Власов, П. В. Оптимизация параметров расфокусировки лазерно-эмиссионного анализатора (LIBS) при исследовании глинозёмов / П. В. Власов, Н. Н. Курьян, К. Ф. Зноско // Квантовая электроника: материалы 11 междунар. науч. техн. конф. – Минск: БГУ – 2017. – С. 166–168.

6. Степанов, К. Л. Моделирование спектров теплового излучения лазерно-индуцированной эрозионной плазмы / К. Л. Степанов, Л. К. Станчиц, Ю. А. Станкевич, Е. А. Ершов-Павлов, К. Ю. Кацалап // Тепло-и массоперенос-2011. Минск: ИТМО имени А. В. Лыкова НАН Беларуси, 2011. – С. 189–196.

7. Ануфрик, С. С. Модификация химического состава и повышение износостойкости полуфриттовой глазури напольной керамической плитки путем добавления плавленого корунда / С. С. Ануфрик, Н. Н. Курьян, К. Ф. Зноско, И. И. Жукова // Журнал Белорусского государственного университета. Серыя 2. Фізіка. - 2017. – Т. 7, № 2. – С. 83–94.

8. Ануфрик, С. С. Спектральный анализ элементного состава древесноволокнистой плиты / С. С. Ануфрик, Н. Н. Курьян, К. Ф. Зноско // Веснік ГрДУ імя Янкі Купалы. Серыя 2. Матэматыка. Фізіка... - 2015. – Т. 5, № 3 – С. 83–92.

9. Рудикова, Л. В. Исследование элементного химического состава пигментов красок объектов живописи методом лазерно-эмиссионного спектрального анализа / Л. В. Рудикова, С. С. Ануфрик, Н. Н. Курьян, Д. В. Лазарь, К. Ф. Зноско // Веснік ГрДУ імя Янкі Купалы. Сер 2. Матэматыка. Фізіка... 2016. – Т. 6, № 1. – С. 77–84.

10. Ануфрик, С. С. Исследование микроэлементного химического состава строительного песка методами спектрального анализа / С. С. Ануфрик, Н. Н. Курьян, К. Ф. Зноско, С. Н. Анучин // Веснік ГрДУ імя Янкі Купалы. Сер 2. Матэматыка. Фізіка... 2016. – Т. 6, № 2. – С. 57–63.

The dependence of the intensity of the spectral lines of the main components of red and white clay (Mg, Al, Ti) on the defocusing of laser radiation is studied. Optimal experimental conditions for the applicability of the single-pulse operating mode of the YAG: Nd^{3+} -laser are determined for qualitative and quantitative study of substances.

Власов Павел Владимирович, магистрант физико-технического факультета ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь, v.pavel.03@gmail.com.

Научный руководитель – Зноско Казимир Францевич, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры теоретической физики и теплотехники ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь, znosko@grsu.by.

УДК 535.338.1

П. В. ВЛАСОВ

ЗАВИСИМОСТЬ ИНТЕНСИВНОСТИ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ ЛАЗЕРНОЙ ЭМИССИОННОЙ ПЛАЗМЫ ОБРАЗЦА БЕЛОЙ ГЛИНЫ ОТ РАСФОКУСИРОВКИ

Выполнено исследование зависимостей интенсивностей анализируемых спектральных линий основных компонентов белой глины (Mg II, Al II, Al II, Ti II), от положения исследуемого объекта относительно фокуса при различных энергиях генерации сдвоенных лазерных импульсов YAG:Nd³⁺-лазера (1,06 мкм).

При высокой плотности потока лазерного излучения ~ (10^8-10^{10}) Вт/см² на поверхности облучаемого тела возникает эрозионная плазма, в эмиссионном спектре которой содержится информация об элементном химическом составе исследуемого образца. Данное физическое явление положено в основу лазерноэмиссионного спектрального анализа (LIBS) [1–3]. При практическом использовании лазерно-эмиссионного спектрального анализа элементного состава веществ необходимо учитывать воспроизводимость (стабильность) результатов от импульса к импульсу. На воспроизводимость результатов в лазерно-эмиссионном анализе прежде всего влияют такие параметры как количественный состав испаряемого вещества от импульса к импульсу и флуктуации интенсивности излучения плазмы [4–6]. Также на воспроизводимость результатов экспериментов влияет позиционирования объекта исследования относительно фокуса оптической системы (положительная и отрицательная расфокусировка) [7–9].

Цель настоящей работы – определение оптимальных расстояний от фокуса до исследуемого объекта, обеспечивающих высокую воспроизводимость экспериментальных результатов и минимальную погрешность измерений количественного состава методом лазерно-эмиссионной спектроскопии.

В качестве анализируемых линий были выбраны спектральные линии: $\lambda_{Al1} = 309,4$ нм, $\lambda_{Mg2} = 279,641$ нм, $\lambda_{Ti2} = 323,559$ нм, $\lambda_{Al2} = 358,664$ нм. Плотность мощности лазерного излучения на поверхности исследуемого объекта изменялась смещением его положения относительно точки фокуса фокусирующей лазерное излучение оптической системы (расфокусировкой лазерного луча). Все исследования проводилось при двухимпульсном режиме работы лазерного спектрометра. Фокусное расстояние оптической системы составляло 23 см. Изменение положения исследуемой пробы относительно фокуса оптической системы (расфокусировка) осуществлялась движением объекта вдоль оси лазерного луча с шагом 0,5 мм (до 9 мм). При положительной расфокусировке, увеличение расстояния свыше 9 мм приводит к увеличению диаметра лазерного пятна, уменьшению плотности потока излучения и появлению явления вторичной ионизации (искра в воздухе). Данное явление связано с выносом в атмосферу вещества с поверхности мишени и попадании его в фокус оптической системы, где оно возбуждается под действием лазерного излучения.

На рисунке 1 (а–г) представлены экспериментальные зависимости интенсивности спектральных линий Mg II (279,6 нм); Al I (309,4 нм); Ti II (323,6 нм); Al II (358,7 нм) излучения эрозионной плазмы белой глины от расфокусировки S лазерного излучения, полученные при суммарных энергиях генерации сдвоенных импульсов: a) 17,3 мДж, б)30,5 мДж в) 45,2 мДж и г) 61,6 мДж соответственно.





Рисунок 1 – Экспериментальные зависимости интенсивности спектральных линий Mg II (279,6 нм); Al I (309,4 нм); Ti II (323,6 нм);Al II (358,7 нм) излучения эрозионной плазмы белой глины от расфокусировки S лазерного излучения, полученные при суммарных энергиях генерации сдвоенных импульсов: a) 17,3 мДж, б)30,5 мДж, в) 45,2 мДж и г) 61,6 мДж

Анализ представленных на рисунке1 (а–г) зависимостей указывает на то, что по мере увеличения энергий генерации лазерных импульсов – изменяются и размеры оптимальных расстояний от фокуса до исследуемого объекта (Δ S). Для Mg (II), AI (I), Ti (II), AI (II) при энергиях генерации лазерных импульсов: 17,3 мДж; 30,5 мДж; 45,2 мДж и 61,6 мДж - Δ S_{Mg2} \approx (4,5–5,4) мм; Δ S_{Al1} \approx (4,5–5,8) мм; Δ S_{Ti2} \approx (4,1–5,4) мм; Δ S_{Al2} \approx (4,1–6,3) мм. Для данных оптимальных расстояний относительная погрешность измерений значений интенсивности спектральных линий основных компонентов глины (Mg II, AI I, AI II, Ti II) не превышает 10 %. Увеличение величины отрицательной расфокусировки свыше вышеуказанных расстояний, приводит к уменьшению интенсивности анализируемых спектральных линий и экспоненциальному росту относительной погрешности измерений.

Список литературы

1. Ануфрик, С. С. Исследование химического состава глазурей керамических плиток / С. С. Ануфрик, Н. Н. Курьян, И. И. Жукова, К. Ф. Зноско, М. В. Бельков // Журнал прикладной спектроскопии. – 2016. – Т. 83, № 5. – С. 724–730.

2. Ануфрик, С. С. Модификация химического состава и повышение износостойкости полуфриттовой глазури напольной керамической плитки путем добавления плавленого корунда / С. С. Ануфрик, Н. Н. Курьян, К. Ф. Зноско, И. И. Жукова // Журнал Белорусского государственного университета. Серыя 2. Фізіка. - 2017. – Т. 7, № 2. – С. 83–94.

3. Ануфрик, С. С. Спектральный анализ элементного состава древесноволокнистой плиты / С. С. Ануфрик, Н. Н. Курьян, К. Ф. Зноско // Веснік ГрДУ імя Янкі Купалы. Серыя 2. Матэматыка. Фізіка... - 2015. – Т. 5, № 3 – С. 83–92.

4. Рудикова, Л. В. Исследование элементного химического состава пигментов красок объектов живописи методом лазерно-эмиссионного спектрального анализа / Л. В. Рудикова, С. С. Ануфрик, Н. Н. Курьян, Д. В. Лазарь, К. Ф. Зноско // Веснік ГрДУ імя Янкі Купалы. Сер 2. Матэматыка. Фізіка... 2016. – Т. 6, № 1. – С. 77–84.

5. Ануфрик, С. С. Исследование микроэлементного химического состава строительного песка методами спектрального анализа / С. С. Ануфрик, Н. Н. Курьян, К. Ф. Зноско, С. Н. Анучин // Веснік ГрДУ імя Янкі Купалы. Сер 2. Матэматыка. Фізіка... 2016. – Т. 6, № 2. – С. 57–63.

6. Anufrick, S. S. Chemical composition of ceramic tile glazes / S. S. Anufrik, N. N. Kurian, I. I. Zhukova, K. F. Znosko // Journal of Applied Spectroscopy. – 2016. – V. 83, № 5. – P.764–770.

7. Ануфрик, С. С. Спектральный анализ элементного состава керамической плитки производства ОАО «Керамин» / С. С. Ануфрик, Н. Н. Курьян, К. Ф. Зноско, И. И. Жукова // Веснік ГрДУ імя Янкі Купалы. Серыя 2. Матэматыка. Фізіка... - 2017. – Т. 7, № 1 – С. 69–78.

8. Ермалицкая, К. Ф. Влияние «третьих» элементов на поступление вещества многокомпонентных сплавов в плазму, возбуждаемую сдвоенными лазерными импульсами / К. Ф. Ермалицкая // Вестник БГУ. – 2009. – № 2. – С. 31–34.

9. Власов, П. В. Оптимизация параметров расфокусировки лазерно-эмиссионного анализатора (LIBS) при исследовании глинозёмов / П. В. Власов, Н. Н. Курьян, К. Ф. Зноско // Квантовая электроника: материалы 11 междунар. науч. техн. конф. – Минск : БГУ, 2017. – С. 166–168.

The dependences of the intensities of the analyzed spectral lines of the main components of white clay (Mg, Al, Ti) on the position of the object under study with respect to the focus at different generation energies of the twin laser pulses of the YAG:Nd³⁺-laser (1.06 μ m) are studied.

Власов Павел Владимирович, магистрант физико-технического факультета ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь, v.pavel.03@gmail.com.

Научный руководитель – Зноско Казимир Францевич, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры теоретической физики и теплотехники ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь, znosko@grsu.by.

УДК 532.12:544.163

А. Н. ГЕТАЛО, А. В. ХОРОЛЬСКИЙ

ИЗУЧЕНИЕ УПРУГИХ СВОЙСТВ ФТОРИРОВАННОГО ГЕПТАНОЛА

Обсуждаются результаты экспериментальных исследований акустических свойств фторированного гептанола-1.

Среди полярных жидкостей особое место занимают спирты, которые являются ассоциированными водородными связями жидкостями, а их надмолекулярная структура является предметом дискуссии. В литературных источниках широко представлены экспериментальные исследования акустических свойств одноатомных спиртов, в то время как физические свойства фторзамещенных одноатомных спиртов изучены недостаточно. Исследование реологических и акустических свойств, предоставляет возможность определить, как замена атомов водорода атомами фтора влияет на плотность, вязкость, скорость распространения и поглощения ультразвука в ассоциированной жидкости. Чистота исследуемых жидкостей контролировалась по измерениям плотности, температуры кипения, температуры плавления и показателя преломления.

Экспериментальные измерения физических свойств гептанола-1 (C₇H₁₅OH) и додекафторгептанола-1 (C₇H₃F₁₂OH) проведены в интервале температур 293–363 К. Плотность измерялась пикнометрическим методом с точностью 0,05 %. Скорость звука измерялась импульсно-фазовым методом на частоте 27,5 МГц с точностью 0,2 % [1]. Результаты исследований представлены на рис. 1 и 2.



Политермы плотности фторированного гептанола размещены выше соответствующих политерм для нефторированного гептанола (рис. 1). Скорость распространения ультразвука в исследованных объектах уменьшается линейно с ростом температуры. Замещение атомов водорода атомами фтора в молекуле гептанола приводит к уменьшению скорости распространения звука в жидкости. По экспериментальным данным были рассчитаны модули упругости исследованных жидкостей согласно формуле $K = \rho c^2$ (рис. 2). Сравнение температурных зависимостей модуля упругости для исследованных жидкостей показывает, что замена атомов водорода атомами фтора в молекуле гептанола-1 приводит к уменьшению модуля упругости во всем интервале температур.

Список литературы

1. Руденко, О. П. Експериментальні методи визначення поглинання звуку в рідинах. Методичні рекомендації для студ. фізичн. спеціальностей / О. П. Руденко, В. С. Сперкач. – Полтава, 1992. – 68 с.

The results of experimental measurements of density and speed of sound propagation the fluorinated heptanol-1 are discussed.

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

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

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

ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОИЗВОДНОГО ТИОФЛАВИНА Т (ВТА-2) В РАСТВОРИТЕЛЯХ И ЖЁСТКИХ МАТРИЦАХ

Рассматриваются фотофизические свойства катионной формы производного тиофлавина Т (BTA-2) в растворителях и плёнках поливинилового спирта. Получены зависимость квантового выхода флуоресценции BTA-2 от отношения вязкость/температура и кинетика затухания флуоресценции в жестких матрицах.

Флуоресцентные молекулярные роторы (ФМР) представляют собой молекулы, флуоресцентные свойства которых сильно зависят от вязкости микроокружения. Одним из ярких примеров ФМР является молекула тиофлавина Т (Th T) и ряд её производных [1], для которых характерно протекание внутримолекулярного переноса заряда в возбужденном состоянии, сопряженного с поворотом фрагментов молекулы друг относительно друга (безызлучательный TICT процесс).

В данной работе были изучены фотофизические свойства катионной формы производного тиофлавина Т –2-[4'-(диметиламино)фенил]-бензтиазола (ВТА-2) (рисунок 1) в растворителях, а также в плёнках поливинилового спирта (ПВС).



Рисунок 1 – Структурная формула ВТА-2

Регистрация спектров флуоресценции осуществлялась с использованием спектрофлуориметра CM2203 (Солар, Беларусь). Квантовые выходы флуоресценции Ф измерялись по методу Williams и др. [2] с использованием тиофлавина Т в бутаноле с Ф=0.0043 в качестве стандарта.

Измерение кинетики затухания флуоресценции в пленке поливинилового спирта (ПВС) производилось с помощью субнаносекундного импульсного спектрофлуориметра с использованием метода время-коррелированного счёта одиночных фотонов. В качестве источника возбуждения использовался пикосекундный диодный лазер PDL 800B с лазерной головкой LDH-407 (PicoQuant, Германия), генерирующий импульсы света с длиной волны 407 нм, длительностью 70 пс и частотой следования 10 МГц.

На рисунке 2 представлена зависимость квантового выхода флуоресценции катиона BTA-2 в ряде растворителей от отношения η/T, где η – значение вязкости растворителя, а T – температура.



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

Как видно из рисунка 2, квантовый выход флуоресценции существенно зависит от вязкости, т.е. катион ВТА-2 проявляет свойства ФМР. С ростом вязкости растворителя молекулам становится труднее осуществлять поворот фрагментов молекулы друг относительно друга, что приводит к снижению скорости TICT-процесса и, как следствие, к росту квантового выхода Ф и времени затухания т флуоресценции (поскольку Ф~т).

Одной из задач данной работы являлось выяснение, происходит ли блокирование безызлучательного ТІСТ-процесса при внедрении катиона ВТА-2 в жесткое микроокружение (пленка ПВС). Для решения этой задачи была измерена кинетика затухания флуоресценции катионной формы ВТА-2 в плёнках ПВС при двух температурах (77К и 298К). Кинетика затухания флуоресценции ВТА-2 в пленке ПВС при 298 К является немоноэкспоненциальной. Зависимость среднего времени жизни флуоресценции при двух температурах (77 К и 298 К) от длины волны испускаемого излучения представлена на рисунке 3.



Рисунок 3 – Зависимость среднего времени жизни флуоресценции катиона ВТА-2 в плёнке ПВС от длины волны испускаемого излучения при T=298 K и T=77 K

Из полученных данных (рисунок 3) видно, что по мере увеличения длины волны испускаемого излучения наблюдается рост длительности затухания флуоресценции. Данный факт может быть вызван несколькими причинами: 1) процессами структурной или сольватной релаксации флуорофоров в пленке ПВС, 2) гетерогенностью микроокружения, что может приводить к различию в скоростях безызлучательного ТІСТ-процесса.

Поскольку кривые, описывающие зависимость среднего времени жизни флуоресценции катиона BTA-2 в плёнке ПВС от длины волны испускаемого излучения при двух температурах являются практически одинаковыми, то можно сделать вывод, что в данном случае константа скорости перехода с излучением будет намного больше, нежели константа скорости безызлучательного TICT-процесса. Следовательно, можно предположить, что в пленках ПВС практически полностью блокируется переход из возбуждённого состояния (LE) в TICT-состояние (безызлучательный переход) и может осуществляться лишь излучательный переход из LE-состояния в основное (S₀).

Таким образом, в ходе работы было выяснено следующее:

1) катион BTA-2 проявляет свойства ФМР;

2) для молекул ВТА-2 в плёнках ПВС практически полностью блокируется ТІСТ-процесс, и квантовый выход стремится к максимально возможному.

Список литературы

1. Гоголева, С. Д. Влияние вязкости растворителя на флуоресцентные свойства молекулы ВТА-0 / С. Д. Гоголева // Международная научно-практическая конференция аспирантов, магистрантов и студентов по физике конденсированного состояния (Гродно, 20 апр. 2017 г.) / ГрГУ им. Я. Купалы, физико-технический факультет, редкол. : В. Г. Барсуков (гл. ред.) [и др.] – Гродно : ГрГУ, 2017. – С. 135–136.

2. Williams, A.T.R. Relative fluorescence quantum yields using a computer-controlled luminescence spectrometer / A.T.R. Williams [et al.] // Analyst. – 1983. – V. 108(1290) – P. 1067–1071.

The photophysical properties of the cationic form of thioflavin T (BTA-2) derivative in solvents and films of polyvinyl alcohol are considered. The dependence of the quantum yield of BTA-2 fluorescence on the viscosity / temperature ratio and the fluorescence decay kinetics in rigid matrices is obtained.

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

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

УДК 57.013, 631.423.3

Д. А. ГУК, К. И. ЯРЕМЕЦ, С. Н. АНУЧИН

РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ В ЭКОЛОГИЧЕСКОМ МОНИТОРИНГЕ ПОЧВЕННОГО ПОКРОВА

На сегодняшний день особенно актуальна проблема контроля загрязнения окружающей среды из техногенных источников. Для контроля безопасности биосферы и охраны здоровья человека необходимы быстрые и точные методы анализа. Эффективным методом исследования элементного состава является рентгенофлуоресцентный анализ (РФА), позволяющий в короткие сроки получать точные данные о составе химических элементов в различных объектах.

Антропогенные источники тяжёлых металлов многочисленны и разнообразны. Для них характерно формирование локальных участков загрязнения с высокими концентрациями токсикантов. Поступление тяжёлых металлов в окружающую среду происходит неравномерно, нередко в виде залповых выбросов и прекращается с завершением функционирования соответствующего антропогенного объекта. Наиболее крупными поставщиками тяжёлых металлов являются автотранспорт, ТЭЦ, котельные и другие энергетические объекты, работающие на сжигании топлива. Уголь, мазут, дизельное топливо, бензин содержат повышенные количества тяжёлых металлов (ванадий, никель, бериллий, свинец, ртуть, мышьяк и др.), которые при высокотемпературных процессах сжигания топлива образуют газообразные соединения, в меньшей степени твердые аэрозоли, которые формируют в приземной атмосфере, а затем на поверхности Земли обширные поля загрязнения.

Почва является совершенно особой формой биосферы, она не только накапливает все загрязнения, в том числе и металлические, но и выступает как природный переносчик химических токсикантов и в атмосферу, и в гидросферу, и в живое вещество. Следует отметить, что в среднем период полуудаления из почвы для кадмия (Cd)составляет до 155 лет, цинка (Zn) – до 500 лет, свинца(Pb) – до нескольких тысяч лет.

Цель работы – получение достоверной информации по содержанию химических элементов в почвенном покрове.

Материалы и методы

Основу почвенного покрова г. Гродно и прилегающих территорий составляют дерново-подзолистые, суглинистые и супесчаные почвы. Отбор образцов почв проводили по регулярной сети с шагом 1000 м в приповерхностном почвенном слое с глубины 0–10 см. Выбор именно такой глубины определяется тем, что в этой области тяжёлые металлы максимально концентрируются на поверхности почвенных частиц, входят в состав кристаллических решеток глинистых минералов, создают собственные минералы и комплексы в результате изоморфного замещения, находятся в растворенном состоянии в почвенной влаге и в газообразном состоянии в почвенном воздухе, входят в состав органических остатков, в частности, в виде металлоорганических соединений, являются составной частью почвенной биоты.

Исследования проводили на спектрометре энергий рентгеновского излучения CEP-01 «ElvaX». Спектрометр состоит из аналитического блока с рабочей камерой, в которую помещаются измеряемые образцы, и компьютера с программным обеспечением ElvaX Software 2.4 для анализа полученных спектров. Спектрометр позволяет определить элементы от S (Z= 16) до U (Z= 92). Время измерения пробы составляет 20–1200 с. Допустимая погрешность до 30 %. Измерения проводили согласно методике MBИ.MH 4092–2011, утверждённой БелГИМ. [1–5]

Место отбора	Химические элементы								
поверхностный слой	Mo	Zn	Cd	Pb	Hg	Cu	Cr	Mn	Sr
РУП «Гродненское производственное кожевенное объединение» – среднее	6,2	225,0	25,0	20,0	2,0	37,5	400,0	440,0	99,0
ОАО «Гродненский мясокомбинат» – среднее	17,0	34,0	18,0	10,0	4,5	28,0	115,0	458,0	145,0
ОАО «БелТАПАЗ» – среднее	15,0	-	—	_	_	27,0	150,0	370,0	82,0

Таблица 1 – Валовое содержание химических элементов в почве, мг/кг

30 ФКС XXVI: материалы конференции.	- Гродно:	ГрГУ,	2018
-------------------------------------	-----------	-------	------

Филиал №5 «Гродненский КСМ» ОАО «Красносельскстройматериалы», карьеры – среднее	15,0	63,3	10,1	10,5	5,6	40,0	90,8	300,0	91,0
Завод ЖБК ОАО «Гроднопромстрой», асфальтный участок – среднее	17,0	_	_	_	_	19,4	11,2	464,0	82,0
ОАО «Гродно Химволокно» – среднее	15,5	25,0	25,4	7,3	1,6	17,0	22,0	298,0	87,0
ОАО «Гродно Азот» – среднее	8,3	16,0	15,7	7,0	2,1	16,0	110,0	376,0	82,0
РДУП «Белоруснефть – Гроднооблнефтепродукт» (нефтебаза) – промзона, среднее	5,8	_	_	_	-	35,0	121,0	359,0	132,0
Поселок «Зарица» (чистая зона) – среднее	5,3	14,0	25,0	6,0	2,0	12,6	71,5	268,0	69,0
ПДК и ОДК, мг/кг [6]	> 1,5	23,0	3,0 – 8,0	32,0	2,1	3,0	6,0	1500,0	675,0
Фоновые содержания элементов в дерново-подзолистых почвах, мг/кг [6]	1,5	49,0	-	19,0	-	23,0	140,0	650,0	-

Выявлено, что преимущественными загрязнителями почв г. Гродно и прилегающих территориях являются тяжёлые металлы различной степени опасности: І кл. оп. (Cd, Hg, Pb, Zn), II кл. оп. (Mo, Cu, Cr), и III кл. оп. (Mn, Sr). Антропогенное загрязнение окружающей среды тяжёлыми металлами имеет отчетливую тенденцию к увеличению во времени.

Показано, что метод рентгенофлуоресцентного анализа дает возможность достоверно получать информацию о загрязнении почв химическими элементами различного класса опасности, такими как мышьяк, кадмий, ртуть, свинец, селен, цинк, кобальт, никель, молибден, медь, хром, барий, ванадий, вольфрам, марганец, стронций, что и позволит проводить оперативные мероприятия.

Список литературы

1 Комиссаренков, А. А. Рентгенофлуоресцентный метод анализа : методические указания к лабораторным работам / А. А. Комиссаренков, С. Б. Андреев. – СПб. : СПбГТУРП, 2008. – 36 с.

2 Добровольский, В. В. Биосферные циклы тяжёлых металлов и регуляторная роль почвы / В. В. Добровольский. – Почвоведение, 1997. – № 3. – С.431–441.

3 Черных, Н. А. Экотоксилогические аспекты загрязнения почв тяжёлыми металлами / Н. А. Черных, Н. З. Милащенко, В.Ф. Ладонин. – Пущино : ОНТИ ПНЦ РАН, 2001 - 148 с.

4 Давыдова С. Л., Тагасов, В. И. Тяжёлые металлы как супертоксиканты XXI века – М. : РУДН, 2002. – 140 с.

5 Дмитриев, А. П. Санитарно-химический анализ загрязняющих веществ в окружающей среде / А. П. Дмитриев, В. К. Казина. - М. : Химия, 1989. – 524 с.

6 Гигиенические нормативы ГН 2.1.7.020-94 «Ориентировочно допустимые концентрации (ОДК) тяжелых металлов и мышьяка в почвах» (Дополнение N 1 к перечню ПДК и ОДК N 6229-91).

Today the problem of environmental from technogenic sources of infection is relevant. Fast and precise methods of the analysis are necessary for monitoring of safety of the biosphere and health protection of the person. An efficient research technique of element structure is the X-ray fluorescence analysis (EDXRF) allowing to obtain in short terms precise informations about structure of elements in various objects.

Гук Дмитрий Александрович, магистрант кафедры экологии ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь, orionisflet@gmail.com.

Яремец Карина Ивановна, магистрант кафедры экологии ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь , yaremec.karina@mail.ru.

Анучин Сергей Николаевич, аспирант кафедры теоретической физики и теплотехники ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь, srg198838@gmail.com.

Научные руководители – *Ануфрик Славамир Степанович*, доктор физико-математических наук, профессор кафедры теоретической физики и теплотехники ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь, anufrick@grsu.by.

Лосева Людмила Павловна, кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник НИЧ ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь, spirulina1945@gmail.com.

УДК 375.37 / 577.3

А. А. ДАУКША

СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА НОВОГО БЕНЗТИАЗОЛОВОГО КРАСИТЕЛЯ

Изучены зависимости спектрально-люминесцентных свойств нового бензтиазолового красителя, производного тиофлавина Т, от вязкости и полярности растворителя. Результаты исследований показали, что данный краситель, также как и тиофлавин Т, проявляет свойства молекулярного ротора.

Образование и накопление упорядоченных белковых агрегатов, амилоидных фибрилл, приводит к ряду тяжких заболеваний, таких как нейродегенеративные заболевания Альцгеймера и Паркинсона, катаракта, злокачественная миелома, прионные болезни и другие. К настоящему времени стало очевидным, что возникновение этих заболеваний связано с неправильным сворачиванием того или иного белка, приводящему к образованию амилоидных фибрилл. Для детекции амилоидных фибрилл наиболее часто используется флуоресцентный зонд тиофлавин Т (ThT) [1]. Но существенным недостатком ThT является то, что он флуоресцирует в сине-зеленой области спектра (~ 480 нм). В связи с этим очевидна актуальность поиска новых, более чувствительных красителей, способных селективно встраиваться в структурные белковые образования и позволяющих исследовать патологические процессы в организме и флуоресцирующих в красной области спектра. Настоящая работа посвящена исследованию спектрально-люминесцентных свойств нового бензтиазолового красителя, 3-сульфопропил-5-метокси-2-[3-(3,5-диэтил-2-бензотиазолидене)-1-пропиенил]бензотиазолий (Th-C11), обладающего поглощением и флуоресценцией в длинноволновой области спектра. Th-C11 (рис. 1) является производным тиофлавина Т. В состав его структуры входят 2 метильные группы (CH₃), 2 метиленовые группы (CH₂) и 2 кольца тиазола – пятичленные гетероциклические соединения с двумя гетероатомами, один из которых – атом N, а второй – атом S. ThT содержит 4 метильные (CH₃) группы, 2 из которых образуют связь с атомом N, 2 бензольных кольца и 1 кольцо тиазола.



Рисунок 1 – Структурная формула молекулы Th-C11

Как в ThT, так и в Th-C11 ароматические фрагменты молекул имеют возможность вращения относительно связи, соединяющей эти фрагменты. По сравнению с молекулой ThT в молекуле Th-C11 длина связывающей цепочки больше, вследствие чего Th-C11 может образовывать значительное количество изомерных форм.

Исследования спектров поглощения Th-C11 в растворителях различной полярности (вода, этанол, метанол, 1пентанол, глицерин, DMCO, диоксан) показали, что молярный коэффициент экстинкции, а также положение максимума длинноволновой полосы поглощения ThT зависят от диэлектрических свойств растворителя. Из рис. 2 видно, что при увеличении полярности растворителя наблюдается сдвиг в коротковолновую область максимумов спектров поглощения от 577 нм у диоксана до 553 нм у воды, что связано с увеличением ориентационных межмолекулярных взаимодействий полярных молекул красителя с диполями растворителя.

Следует также отметить, что при уменьшении полярности растворителя, значительно увеличивается интенсивность флуоресценции. Основной причиной этому являются процессы ориентационного дипольдипольного взаимодействия [2, 3], которые влияют на скорость внутримолекулярного переноса заряда, сопутствующему торсионному вращению колец.

Анализ структуры красителя показывает, что его молекулы могут проявлять свойства молекулярных роторов [4]. Флуоресцентные свойства (в первую очередь квантовый выход) молекулярных роторов испытывают значительные изменения с ростом вязкости микроокружения. Для более детального изучения зависимости спектральных свойств Th-C11 от вязкости растворителя использовались глицерин и метанол. Выбор данных растворителей обусловлен их близкими значениями диэлектрических проницательностей ($\varepsilon_{rлиц}$ = 42,5, ε_{mer} = 32,63) и сильно отличающимися значениями вязкости ($\eta_{rлиц}$ = 934 мПа·с, η_{mer} = 0,544 мПа·с). Как было отмечено ранее, увеличение вязкости растворителя значительно увеличивает интенсивность флуоресценции. Также отмечается сдвиг максимума спектра флуоресценции красителя с λ = 589 нм в глицерине до λ = 612,9 нм в метаноле.





Рисунок 3 – Спектр испускания Th-C11 в глицериновометанольном растворе при различных соотношениях «глицерин-метанол» (% – содержание глицерина в растворе) и в метаноле

В результате эксперимента установлено, что наибольшая интенсивность флуоресценции наблюдается в растворе с 97 % содержанием глицерина (90,6 усл.ед.), а минимальная при 30 % содержании глицерина (10,34 усл.ед.) в растворе, в чистом метаноле испускание флуоресценции оценивается в 4,26 усл.ед. Это связано с влиянием вязкости микроокружения на скорость торсионного вращения фрагментов молекулы красителя [5].

По полученным данным проведены расчёты и анализ зависимости квантового выхода флуоресценции от вязкости растворителя в виде $1/q-1= f(T/\eta)$, где q – квантовый выход флуоресценции красителя, T и η – соответственно температура и вязкость раствора. Полученные экспериментальные данные показывают, что в глицериново-метанольных растворах при 293 К величина 1/q - 1 для Th-C11 изменяется пропорционально величине T/ η . Это подтверждает тот факт, что в таких растворах константа тушения флуоресценции определяется торсионной релаксацией фрагментов молекулы красителя. При увеличении вязкости растворителя происходит ограничение (торможение) торсионного вращения фрагментов молекулы Th-C11, вследствие чего увеличивается его квантовый выход флуоресценции.

В результате проведённой работы установлено, что новый краситель является молекулярным ротором. Его свойства сильно зависят от вязкости и полярности растворителя: при увеличении вязкости растворителя наблюдается значительный рост интенсивности флуоресценции красителя, с увеличением полярности растворителя значительно возрастает интенсивность флуоресценции и наблюдается гипсохромный сдвиг максимума спектра поглощения.

Список литературы

1. Fluorometric examination of tissue amyloid fibrils in murine senile amyloidosis: use of the fluorescent indicator, thioflavine T / H. K. Naiki [et al.] // Laboratory Investigation. – 1990. – Vol. 62. – P. 768–773.

2. Spectral properties of thioflavin T in solvents with different dielectric properties and in a fibril-incorporated form / A. A. Maskevich [et al.] // Journal of Proteome Research. – 2007. – Vol. 6. – P. 1392–1401.

3. Спектральные свойства тиофлавина Т в растворе и при комплексообразовании с амилоидными фибриллами / Е.С. Воропай [и др.] // Журнал прикладной спектроскопии. – 2003. – Т. 72. – С. 767–773.

4. Dyes with Segmental Mobility : Molecular Rotors / M. A. Haidekker [et al.] // Advanced Fluorescence Reporters in Chemistry and Biology. I. Springer Series on Fluorescence. – 2010. – Vol. 8. – P. 267–308.

The dependences of the spectral-luminescent properties of the new Thioflavin derivative Th-C11 on the viscosity and polarity of the solvent are studied. The results of the studies showed that this dye, as well as thioflavin T, exhibits the properties of the molecular rotor.

Даукша Александра Александровна – студентка 4 курса физико-технического факультета ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь, dauksha95@mail.ru.

Научный руководитель – *Маскевич Александр Александрович*, доктор физико-математических наук, доцент кафедры общей физики ГрГУим. Я. Купалы, Гродно, Беларусь.



УДК 539.21

Д. В. ЕСИПЕНКО

СТРУКТУРА И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ СИСТЕМЫ Ті-Nb-Si, ОБРАБОТАННОЙ КОМПРЕССИОННЫМИ ПЛАЗМЕННЫМИ ПОТОКАМИ

Предложено сформировать сплав на основе титана с включением силицидов ниобия с помощью компрессионных плазменных потоков.

В настоящее время в связи с растущей ролью атомной энергетики, одной из главных задач стоит повышение КПД атомных станций, в работе которых большую роль играет турбинная установка. Лопатки турбин, как правило, изготавливаются из титана или его сплавов, так он обладает высокой коррозионной стойкостью, пластичностью. Тем не менее, КПД существующих турбинных установок достаточно низок, а его повышение требует увеличения рабочей температуры пара, что в свою очередь, будет приводить к деградации механических свойств титановых сплавов. В связи с этим, является перспективным использование лопаток на основе материалов, обладающих высокой термической стабильностью. В качестве таких материалов часто рассматриваются силициды тугоплавких металлов с высокой температурой плавления. В данной работе предлагается сформировать сплав на основе титана с включением силицидов ниобия с помощью компрессионных плазменных потоков (КПП).

В качестве объекта исследования был использован сплав титана BT1-0, на который наносились покрытия кремния (толщина 1 мкм) и ниобия (толщина 2 мкм). Формирование покрытия кремния происходило при распылении кремниевой мишени высокоинтенсивным электронным пучком, при котором происходило осаждение газовой фазы на поверхность образцов титана, расположенных в непосредственной близости от мишени. Покрытие ниобия формировалось на поверхности системы Si/Ti с помощью вакуумно-дугового осаждения. Впоследствии сформированная многослойная система Nb/Si/Ti подвергалась воздействию КПП, генерируемых в остаточной атмосфере азота (давление 3 тора). Обработка КПП происходила при напряжении на системе конденсаторов 4,0 кВ и на расстояние 12 см от поверхности обрабатываемого образца до электрода. Воздействие КПП осуществлялось при различном числе последовательных импульсов (от 1 до 3), при этом длительность самого импульса составляла 100 мкс.

Фазовый состав образцов изучался на основе рентгеноструктурного структурного анализа (PCA) на дифрактометре Rigaku Ultima IV в геометрии параллельных пучков с использованием медного излучения (λ =0,15418 нм).

Согласно ранее проведенным исследованиям, воздействие на титан КПП с указанными параметрами позволяет расплавить приповерхностный слой, в результате чего происходит жидкофазное перемешивание титана и нанесенных покрытий. В этом случае закристаллизовавшийся слой представляет собой сплав, состоящий из компонентов подложки (титана), а также элементов предварительно нанесенных покрытий. Варьируя плотность энергии, поглощаемой обрабатываемым материалом, а также толщину наносимых покрытий, представляется возможным контролировать как элементный, так и фазовый состав модифицированного слоя. На рисунке 1 представлена рентгенограмма системы Ti-Si (без покрытия Nb), обработанная КПП. Из полученных данных видно, что в результате такой обработки происходит плавление покрытия кремния, который вступает в реакцию с расплавленным титаном и формируется силицид титана Ti₅Si₃. В то же время на полученной рентгенограмме обнаружена совокупность дифракционных линий, принадлежащих кремнию, что указывает на то, что лишь часть расплавленного кремния вступает в реакцию с образованием силицида.



Рисунок 1 – Рентгенограмма системы Si-Ti после воздействия КПП

Обнаруженный силицид (Ti₅Si₃) имеет гексагональную решётку параметры ,которой а= 7,454Å c= 5,916Å. Целью такого воздействия КПП на систему Ti-Si (без покрытия Nb) являлось легирование приповерхностного слоя титана кремнием и исключение его отслаивание при нанесении покрытия ниобия.

После воздействия КПП на титан, легированный кремнием с нанесенным покрытием ниобия, также происходит плавление приповерхностного слоя, в том числе и покрытия ниобия (рисунок 2).



Рисунок 2 – Рентгенограммы системы Ti-Si-Nb после обработки одним импульсом (1) и тремя импульсами (2) КПП

С помощью рентгеноструктурного анализа было обнаружено формирование дополнительной фазы нитрида титана с кубической кристаллической решеткой (δ -TiN), дифракционные линии которого расположены при углах дифракции 36,66 и 42,59 градуса. Параметр решетки данного нитрида титана составляет a = 4,2151 Å (после одного импульса воздействия КПП) и a = 4,1956 Å (после трех импульсов воздействия). Согласно [1], формирование нитрида титана происходит за счет взаимодействия азота из остаточной атмосферы с поверхностью, при этом параметр решетки a = 4,2000 Å. Изменение параметров решетки нитрида титана в исследуемых образцах по сравнению с нелегированным титаном может обусловлено присутствием легирующих элементов кремния и ниобия, атомы которых, встраиваясь в кристаллическую решетку нитрида, изменяют ее параметр.

Помимо этого в модифицированном слое выявлено наличие фазы ниобия (дифракционная линия при угле дифракции 38,82 градуса). Следует отметить, что с увеличением числа импульсов КПП до трех интенсивность данной дифракционной линии уменьшается, что свидетельствует о снижении объемной доли данной фазы.

Произведя расчет постоянной решётки ниобия было установлено следующее значение a=3.3108Å:

Так как параметр решетки соответствует табличному значению фазы ниобия, то появление данной дифракционной линии связано с нерасплавленным покрытием. При увеличении количества импульсов доля нерасплавленного покрытия уменьшается.

Таким образом, в данной работе показана возможность формирования Ti-Nb-Si сплавов с помощью воздействия компрессионных плазменных потоков. Причем, изменяя количество импульсов воздействия, представляется возможным изменять фазовый состав и структуру формирующихся фаз.

Список литературы

1. Модификация титана при воздействии компрессионными плазменными потоками / В.М. Асташинский [и др.]. – Минск: Беларуская навука, 2016. – 179 с.

In this work, it was proposed to form an alloy based on titanium with the inclusion of niobium silicides using compression plasma flows.

Есипенко Денис Викторович, студент 4 курса физического факультета БГУ, Минск, Беларусь, denis.shizuka@gmail.com.

Научный руководитель – Шиманский Виталий Игоревич, кандидат физико-математических наук, доцент БГУ, Минск, Беларусь.

УДК 537.9

Д. В. ЖЕЛУДКЕВИЧ

ЭВОЛЮЦИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ И ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СОСТАВОВ Ві_{1-х}Sm_xFeO₃ ВБЛИЗИ ФАЗОВОЙ ГРАНИЦЫ РОМБОЭДР-ОРТОРОМБ

Проведено исследование кристаллической структуры и пьезоэлектрических свойств твердых растворов $Bi_{1-x}Sm_xFeO_3$ (x = 0.11 - 0.13) при изменении температуры. Установлено, что увеличение температуры приводит к изменению кристаллической структуры составов из полярной ромбоэдрической в неполярную орторомбическую. Пьезоэлектрический сигнал измеренный методом силовой микроскопии пьезоотклика увеличивается вблизи морфотропной фазовой границы.

В последнее десятилетие материалы на основе феррита висмута являются предметом интенсивных исследований ввиду большого разнообразия структурных и магнитных фазовых переходов, значительного увеличения пьезоэлектрического сигнала вблизи морфотропной фазовой границы (МФГ) [1-4]. Твердые растворы на основе феррита висмута являются перспективными функциональными материалами для применения в электротехнических устройствах.

Результаты имеющихся исследований свидетельствуют о том, что замещение ионов висмута ионами редкоземельных элементов приводит к уменьшению параметров элементарной ячейки, при уменьшении объема ячейки до некоторого критического значения происходит структурное превращение в орторомбическую фазу. Среди твердых растворов феррита висмута замещенных редкоземельными ионами значительный интерес представляют составы с замещением ионами самария. Малый ионный радиус ионов самария способствует тому, что область двухфазного структурного состояния ромбоэдр-орторомб сужается, что обуславливает снижение структурной стабильности составов при внешних воздействиях (электрическое и магнитное поле, давление и др.).

Представлены результаты исследования кристаллической структуры твердых растворов феррита висмута замещенного ионами самария с составами вблизи концентрационного фазового перехода ромбоэдр-орторомб, определена эволюция электромеханических свойств составов.

Экспериментальная часть

Синтез керамических образцов $Bi_{1-x}Sm_xFeO_3$ проводился методом двухступенчатого твердофазного синтеза из исходных оксидов Bi_2O_3 , Sm_2O_3 , Fe_2O_3 . Температура синтеза составов с замещением ионами самария изменялась в диапазоне 950 – 1000°С с увеличением содержания самария. Рентгеноструктурный анализ проводился на дифрактометрах Rigaku D/MAX-B и ДРОН-3M с использованием СиКа-излучения. Электромеханические свойства составов исследовались методом силовой микроскопии пьезоотклика (СМП) с помощью установки NTEGRA Prima (NT-MDT) с приложением переменного напряжения с амплитудой 5 V и частотой 100 kHz.

Результаты и обсуждение

На основании данных рентгеноструктурных исследований состава Bi_{0.89}Sm_{0.11}FeO₃ была оценена эволюция фаз при изменении температуры в диапазоне от 30 °C до 400 °C. На рис.1 наблюдается изменение интенсивностей структурных рефлексов характерных для ромбоэдрической и неполярной орторомбической фаз.



Рисунок 1 – Рентгенограмма состава Ві0.89Sm0.11FeO3 полученная при температурах 30 – 400 °C

Анализ структурных данных свидетельствует о том, что при температуре 30–200 °С преобладающей фазой является ромбоэдрическая, при этом наблюдаются рефлексы слабой интенсивности характерные для неполярной орторомбической фазы. Увеличение концентрации ионов-заместителей приводит к увеличению

доли антиполярной орторомбической фазы, при этом доля ромбоэдрической фазы пропорционально уменьшается.

При увеличении температуры до 250 °С появляются рефлексы характерные для орторомбической фазы. Следует отметить, что ромбоэдрическая фаза характеризуется отсутствием центра симметрии и является пьезоэлектрически активной, при этом орторомбическая фаза характеризуется антиполярным смещением ионов находящихся в А- и В- позициях структуры перовскита, что исключает наличие пьезоэлектрического отклика. Повышение температуры до 400 °С приводит к формированию однофазной структуры с неполярным орторомбическим типом искажения элементарной ячейки. Следует отметить, что приведенный объем элементарной ячейки орторомбической фазы меньше соответствующего объема ячейки ромбоэдрической фазы, а разность объемов указанных фаз увеличивается с ростом концентрации ионов самария.

Величина пьезоэлектрического сигнала, полученного для состава x=0.11, практически совпадает с величиной пьезосигнала наблюдаемого для исходного состава **BiFeO**₃, при этом составы с меньшей концентраций ионов самария характеризуются величиной пьезоотклика меньше, чем в исходном **BiFeO**₃. Структурные данные свидетельствуют о том, что увеличение пьезосигнала обнаруженное для состава вблизи морфотропной фазовой границы (x=0,11) не связано с изменением величины полярного смещения ионов висмута и кислорода, при этом данный состав характеризуется присутствием пьезоэлектрически нейтральной орторомбической фазы, что должно уменьшать результирующий пьезоэлектрический сигнал. Увеличение концентрации ионов самария приводят к существенному уменьшению пьезоэлектрического сигнала, что обусловлено увеличением объёмной доли неполярной орторомбической фазы, что согласуется с результатами структурных исследований.



Рисунок 2 – Петли локального пьезоэлектрического гистерезиса для составов $Bi_{1-x}Sm_xFeO_3$ (x =0.11-0.13)

Проведены исследования кристаллической структуры и пьезоэлектрических свойств твердых растворов Bi_{1-x}Sm_xFeO₃ вблизи концентрационного фазового перехода ромбоэдрорторомб. На основании рентгеноструктурных данных определена эволюция кристаллической структурны в области морфотропной фазовой границы при изменении температуры И концентрации $Sm_v (x = 11 - 13).$ Анализ структурных свидетельствует данных об уменьшении параметров элементарной ячейки составов при увеличении концентрации ионовзаместителей, при этом температурный переход в неполярную орторомбическую фазу также сопровождается уменьшением параметров элементарной ячейки составов.

Список литературы

1. D. Arnold, IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control, 62, 62 (2015).

2. I. O. Troyanchuk, D. V. Karpinsky, M. V. Bushinsky, V. A. Khomchenko, G. N. Kakazei, J. P. Araujo, M. Tovar, V. Sikolenko, V. Efimov, and A. L. Kholkin, Phys. Rev. B, 83, 054109 (2011).

3. G. Le Bras, P. Bonville, D. Colson, A. Forget, N. Genand-Riondet, and R. Tourbot, Physica B, 406, 1492 (2011).

4. I. Levin, M. G. Tucker, H. Wu, V. Provenzano, C. L. Dennis, S. Karimi, T. Comyn, T. Stevenson, R. I. Smith, and I. M. Reaney, Chem. Mater., 23, 2166 (2011).

The crystal structure and piezoelectric have been studied in $Bi_{1-x}Sm_xFeO_3$ solid solutions with the compositions near the morphotropic boundary between rhombohedral and orthorhombic (Rh–Orh) phases. The coexistence areas of rhombohedral and antipolar orthorhombic phases, as well as the evolution of structural phases at the interface, have been established. A maximum piezoelectric signal is found for the two-phase composition with the dominating rhombohedral phase, and an increase in the piezoresponse is caused by the decreasing structural stability of the sample.

Желудкевич Дмитрий Викторович, студент 5 курса физического факультета БГУ, Минск, Беларусь, geludkevichdima@mail.ru.

Научный руководитель – Карпинский Дмитрий Владимирович, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, НПЦ НАН Беларуси по материаловедению, лаборатория неметаллических ферромагнетиков, Минск, Беларусь, dmitry.karpinsky@gmail.com.

УДК 539.2

К. А. ЖУКОВ, К. Н. БОРИСОВ, И. В. ЯКОВЕЦ, В. П. ЗОРИН

МЕХАНИЗМЫ ТРАНСПОРТА ПОРФИРИНОВЫХ ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРОВ В СЫВОРОТКЕ КРОВИ

Механизмы транспорта фотосенсибилизаторов (ФС) в крови играют ключевую роль при контроле процессов их распределения в организме. Хорошо известно, что после внутривенного введения большинство порфириновых ФС равновесно связываются с различными транспортными белками сыворотки крови[1]. Природа белков переносчиков ФС в крови оказывает значительное влияние на особенности их фармакокинетики. Показано, что связывание ФС с липопротеинами сыворотки крови обуславливает их быстрое выведение из организма, по сравнению с транспортом в составе сывороточного альбумина. Кроме того, участие различных белков переносчиков является одним из ключевых факторов, определяющих механизм накопления ФС в патологической ткани[1]. Поэтому возникает необходимость в разработке методов позволяющих влиять на процессы транспорта ФС.

Основной целью данной работы была оценка возможностей использования производных β-ЦД для регуляции перераспределения порфириновых ФС в сыворотке крови между биологическими структурами.

В работе использовались различные арилзамещенные порфирины и производные β -циклодекстрина (β-ЦД): м- β-ЦД (метил- β -циклодекстрин) и тм- β-ЦД (триметил- β -циклодекстрин).

В ходе работы была исследована возможность использования производных β-ЦД для регуляции скорости перераспределения порфириновых ФС в сыворотке крови. Предполагается, что молекулы ЦД выступают в роли «наночелноков» для молекул ФС, облегчая тем самым их перераспределение между биологическими структурами. Была проведена оценка скорости перераспределения ФС в сыворотке крове, для этого была исследована зависимость степени поляризации флуоресценции ФС в растворе сыворотки от концентрации как ФС, так и концентрации белков сыворотки крови в присутствии и отсутствии производных β-ЦД. На основании полученных данных, был сделан вывод о том, что использование производных β-ЦД может быть направленно на изменение формакокинетики ФС при фотодинамической терапии.

Список литературы

1. Jori, G., Reddi, E. // Int. J. Biochem, 1993. – Vol. 25, № 10. P. 1369–1375.

2. Igor Yankovsky, Estelle Bastien, Ilya Yakavets, Ivan Khludeyev, Henri-Pierre Lassalle, Susanna Gräfe, Lina Bezdetnaya, Vladimir Zorin // European Journal of Pharmaceutical Sciences «Inclusion complexation with β -cyclodextrin derivatives alters photodynamic activity and biodistribution of meta-tetra(hydroxyphenyl)chlorine», 2016. – Nº 91. – P. 172–182.

3. Ana P. Castano, Tatiana N. Demidova, Michael R. Hamblin PhD // European Journal of Pharmaceutical Sciences «Mechanisms in photodynamic therapy: part one – photosensitizers, photochemistry and cellular localization», 2004. – № 1. – P. 279–293.

Жуков Константин Андреевич, студент 3 курса физического факультета БГУ, Минск, Беларусь, mr.kas1278@gmail.com.

Борисов Кирилл Николаевич, студент 3 курса физического факультета БГУ, Минск, Беларусь, borisov.k.n98@gmail.com.

Научный руководитель – *Зорин Владимир Петрович*, кандидат биологических наук, доцент кафедры биофизики, НИЛ биофизики и биотехнологии БГУ, Минск, Беларусь.

УДК 535.3:544

А. С. ИСТЛЯУП, Б. К. ЮСУПОВА

ОБРАЗОВАНИЕ Ј-АГРЕГАТОВ И ОБРАТИМОСТЬ ФОТОХРОМНЫХ СВОЙСТВ ИНДОЛИНОВОГО СПИРОПИРАНА В ВОДНО-СПИРТОВЫХ РАСТВОРАХ

Рассмотрены спектры поглощения и флуоресценции спиропиранового соединения до и в процессе облучения УФ. Показано, что обратимости фотохромизма исследованного соединения препятствует образование J-arperatoв при увеличении их концентрации в водно-спиртовых растворах.

Фотохромизм способность вещества обратимо переходить под действием оптического излучения из одного состояния в другое. Электромагнитное облучение фотохромного соединения вызывает изменение конформации или молекулярной структуры.

Спиро-соединения являются важной категорией фотохромных молекул, поскольку они могут индуцировать отличную окраску при облучении. Спиропираны, как одна из разновидностей спиро-соединении, могут быть определены как материалы, в которых гетероциклические и хроменовые части ортогонально связаны через спиро-углеродный атом. Фотохромизм спиропиранов зависит от среды, температуры, энергии фотолиза [1]. При воздействии УФ излучения образуется открытая форма спиропирана, которую принято

называть мероциановой. Данная форма молекулы в отличие от закрытой имеет плоскую структуру [1]. Обратный переход происходит под действием видимого света. В частности, спиропиран имеет большой потенциал для применения в оптических устройствах, например, в основном в качестве пленок для хранения данных и волноводов, поскольку их физические и химические свойства могут контролироваться светом.

В данной работе был использован индолиновый спиропиран C₃₃H₃₅N₂O₅Cl молярной массой 575,1 г/моль. В дальнейшем, для удобства будем использовать условное название СП. На рис.1 приведена структурная формула данного соединения.



Рисунок 1 – Структурная формула спиропирана

Спектры поглощения растворов спиропирана регистрировались на спектрофотометре SOLAR CM2203 (Минск, Беларусь). Спектры флуоресценции регистрировались на спектрофлуориметре Solar. Образцы были подвержены воздействию ультрафиолетовых лучей в течение 5, 10, 15 и 20 минут.





Рисунок 2 – Спектры поглощения спиропирана до облучения (1) и в процессе УФ – облучения (2-5), при воздействии видимого света (6), С= 6.3*10⁻⁶ М/л

Рисунок 3 – Спектры испускания флуоресценции СП до облучения (1) и в процессе УФ – облучения (2-5), при воздействии видимого света (6), С= 6.3*10⁻⁶ М/л, $\lambda_{воз6}$ = 387 нм

В спектре поглощения СП до облучения (спектр 1, рис.2) регистрируется две полосы с максимумами на 387 и 628 нм. После облучения УФ в течение 5 минут наблюдается уменьшение оптической плотности полосы на 387 нм и появляется полоса на 474 нм. При дальнейшем облучении полоса на 387 нм исчезает и в спектре регистрируются три полосы с максимумами на 357, 414 и 474 нм. Полоса на 628 нм также пропадает (рис.2).

До облучения СП в спектре испускания флуоресценции (рис.3) регистрируется одна полоса с максимумом на 756 нм. При облучении СП наблюдается заметное уменьшение интенсивности данной полосы и в то же время появляется полоса на 496 нм, интенсивность которой возрастает в процессе облучения УФ. В результате полученных данных можно отметить, что форма молекул СП меняется под воздействием УФ (рис.3). Полученная мероциановая форма спиропирана имеет плоскую конформацию. При воздействии видимого света обратного фотохромизма не наблюдается (спектр 6, рис. 2, рис.3).

На рисунке 4 приведены спектры поглощения СП при разных концентрациях.


Рисунок 4 – Спектры поглощения СП в водноспиртовом растворе с разными концентрациями (1-5.8 МкМ, 2 – 14,3 МкМ, 3 - 23.1 МкМ, 4 – 48.2 МкМ, 5 – 62.6МкМ



В спектрах поглощения СП наблюдается смещение основных полос поглощения в длинноволновую область. Это может свидетельствовать о том, что образуются J – агрегаты [2] благодаря электростатическим взаимодействиям между нескомпенсированными зарядами, сосредоточенными на атоме азота в индольной группе и атоме кислорода [1]. В результате образования агрегатов обратный переход мероциановой формы не наблюдается.

Список литературы

1. Such, G. Factors Influencing Photochromism of Spiro-Compounds Within Polymeric Matrices / G. Such [et al.] // Journal of macromolecular science Part C—Polymer Reviews. 2003, – Vol. C43, № 4. – P. 547–579.

2. Eckhardt, H. Formation of molecular H- and J-stacks by the spiropyran-merocyanine transformation in a polymer matrix / H. Eckhardt, A. Bose V. A. Krongauzt // Polymer. – 1987. – Vol. 28. – P.1959–1964.

The spectra of absorption and fluorescence of spiropyran compound before and during UV irradiation are considered. The formation of J-aggregates with an increase in the concentration of spiropyran prevents the reversibility of photochromism.

Истляуп Асель Сарбековна, магистрант физико-математического факультета Актюбинского регионального государственного университета имени К. Жубанова, Актобе, Казахстан, i.asel_94@mail.ru.

Юсупова Баян Кенисовна, магистрант физико-математического факультета Актюбинского регионального государственного университета имени К.Жубанова, Актобе, Казахстан, yussupova.94@mail.ru.

Научные руководители – Стрекаль Наталья Дмитриевна, доктор физико-математических наук, профессор кафедры общей физики ГрГУ им. Я. Купалы, nat@grsu.by.

Мотевич Инна Григорьевна, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры общей физики ГрГУ им. Я. Купалы, i.motevich@grsu.by.

Шункеев Куанышбек Шункеевич, доктор физико-математических наук, профессор кафедры физики Актюбинского регионального государственного университета имени К. Жубанова, k.shunkeev@rambler.ru.

Мясникова Людмила Николаевна, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики Актюбинского регионального государственного университета имени К. Жубанова, myasnikova_ln@mail.ru.

УДК 544.174

П. В. КАРПАЧ

ИК СПЕКТРЫ ФОТОХРОМНОГО ИНДОЛИНОВОГО СПИРОПИРАНА

Методами спектроскопии инфракрасного (ИК) поглощения и квантовой химии изучены структура и фотохромные превращения индолинового спиропирана в твердофазных плёнках.

Спироциклические соединения, наряду с другими фотохромными соединениями (такими как, например, диарилэтены или фульгиды), являются перспективными для применения в устройствах молекулярной электроники и фотоники в качестве фотоуправляемых переключателей и сред памяти с высокой плотностью записи информации [1]. В настоящей работе с применением методов спектроскопии инфракрасного (ИК) поглощения и квантовой химии исследованы фотоиндуцированные изменения молекулярной структуры спиропирана индолинового ряда ИСП 5 в твердофазных пленках. Спектры ИК поглощения ИСП 5 (рисунок 1) зарегистрированы с применением ИК-Фурье спектрометра Nicolet iS10 (Thermo Scientific).



Рисунок 1 – Спектры ИК поглощения спиропирана ИСП 5 в порошке (1) и твердофазной пленке до (2) и после (3) 15 минут УФ облучения (λ= 365нм)

При интерпретации ИК спектров использовались результаты квантово-химических расчетов молекулы исследуемого спиропирана. Квантово-химические расчеты выполнены с использованием программного пакета PC GAMESS 7.1.G (Firefly). Равновесная геометрия и колебательные спектры молекулы ИСП 5 рассчитаны с использованием теории функционала плотности (DFT), гибридного трехпараметрического обменного функционала Беке с корреляционным функционалом Ли–Янга–Парра (B3LYP). Расчет ИК спектров молекул (таблица 1) проводился *abinitio* методом с использованием базиса 6-31G (d, p).



Рисунок 2 – Открытая форма спиропирана ИСП 5

Таблица 1 – Расчетные значения частот колебаний ИК-спектра открытой формы спиропирана ИСП 5

Расчетное значение частот колебаний (в см ⁻¹)	Форма колебаний	
577	$\delta(\text{III, II, I}); \delta(C_{16}C_{21}H_{21})$	
646	$ δ(I, II, III); δ(C_9C_{10}C_{11}); δ(O_3C_7O_4) $	
701	$\delta(I, II); \nu(C_1C_7, C_{18}N_1); \delta(O_3C_7O_4)$	

746	τ(Ι, ΙΙ)
774	δ (III, II, I); ρ (C ₂₂ H)
801	τ(III); $ρ$ (C ₂₂ H), $ρ$ (CH)
844	δ (I, II); v(C ₁ C ₇ , C ₈ C ₁₉ , C ₈ C ₂₀)
890	$\tau(I, II); \rho(C_3H_2, C_5H_3)$
960	$\delta(\mathrm{III}); \nu(\mathrm{C}_{9}\mathrm{N}_{1}, \mathrm{C}_{15}\mathrm{C}_{22}, \mathrm{C}_{16}\mathrm{C}_{21}); \delta(\mathrm{C}_{8}\mathrm{C}_{9}\mathrm{N}_{1}, \mathrm{C}_{17}\mathrm{O}_{2}\mathrm{H}_{19}); \rho(\mathrm{C}_{10}\mathrm{H}_{5}, \mathrm{C}_{19}\mathrm{H})$
1089	$\delta(I, II); \delta(O_3C_7O_4, C_7O_4H_{20}); \nu(C_{10}C_{11}, C_7O_4); \rho(C_{18}H, C_{19}H, C_{20}H)$
1138	$ δ(I, II); δ(CH); ν(C_{10}C_{11}); ρ(C_{18}H, C_{19}H, C_{20}H) $
1203	δ (II, III, I); δ (C ₁₀ C ₁₁ H ₆ , C ₁₇ O ₂ H ₁₉); δ (CH); ν(C ₁₀ C ₁₁ , C ₁₇ O ₂); ρ(C ₁₈ H, C ₁₉ H, C ₂₀ H)
1249	$\delta(I, II, III); \nu(C_{10}C_{11}, C_{15}C_{22}); \delta(C_2H_1, C_{10}H_5, O_2H_{19})$
1346	$\delta({\rm II},{\rm I},{\rm III});\delta({\rm C}_{10}{\rm C}_{11}{\rm H}_6);\delta({\rm CH});\nu({\rm C}_{11}{\rm C}_{12});\rho({\rm C}_{18}{\rm H})$
1371	$ \begin{split} \delta(\text{II, I}); \delta(\text{C}_9\text{C}_{10}\text{C}_{11}, \text{C}_9\text{C}_{10}\text{H}_5); \delta(\text{CH}); \nu(\text{C}_{11}\text{C}_{12}, \text{C}_{18}\text{N}_1, \text{C}_9\text{C}_{10}); \\ \rho(\text{C}_{18}\text{H}) \end{split} $
1515	$ \begin{array}{l} \delta(\mathrm{III},\mathrm{II},\mathrm{I});\delta(\mathrm{C}_{9}\mathrm{C}_{10}\mathrm{H}_{5},\mathrm{C}_{10}\mathrm{C}_{11}\mathrm{H}_{6});\delta(\mathrm{CH});\nu(\mathrm{C}_{9}\mathrm{C}_{10},\mathrm{C}_{10}\mathrm{C}_{11},\mathrm{C}_{15}\mathrm{C}_{22},\\ \mathrm{C}_{16}\mathrm{C}_{21});\rho(\mathrm{C}_{18}\mathrm{H}) \end{array} $
1611	$\delta(\mathrm{III});\delta(C_{10}C_{11}H_6);\delta(\mathrm{CH});\nu(C_{10}C_{11},C_{11}C_{12},C_{13}\mathrm{O}_1)$
1741	$v(C_7O_3); \delta(I); \delta(C_1C_7O_4, C_7O_4H_{20})$

Примечание: ν – валентное колебание, δ – плоские деформационные колебания кольца или связи, ρ - неплоские деформационные колебания кольца

Анализ экспериментальных ИК спектров пленок спиропирана ИСП 5 позволяет говорить о проявлении в этих спектрах фотохромных превращений, происходящих в результате облучения пленок УФ излучением. Об этом свидетельствует перераспределение относительной интенсивности полос ИК поглощения. В частности, увеличение относительной интенсивности полос в области 650-690 см⁻¹, около 1521 см⁻¹ и около 1635 см⁻¹ в спектре 3 (рисунок 1) (после УФ облучения), вклад в которые вносят колебания атомов диеновой цепи открытой формы молекулы спиропирана ИСП 5.

Список литературы

1. Minkin V. I., Bistable organic, organometallic, and coordination compounds for molecular electronics and spintronics. 2008. Russ. Chem. Bull., Int. Ed., 57 (4), 687–717.

The structure and photochromic transformations of indoline spiropiran in solid-phase films were studied by infrared (IR) absorption spectroscopy and quantum chemistry.

Карпач Павел Викторович, магистрант физико-технического факультета ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь, pavel_karpach@mail.ru.

Научный руководитель – Василюк Геннадий Тимофеевич, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры общей физики ГрГУ им. Янки Купалы, Гродно, Беларусь, vasilyuk@grsu.by.

УДК 538.9

М. Д. КАЧАН

СУПЕРЯЧЕЙКА ОБРАТНОЙ РЕШЁТКИ КРИСТАЛЛОВ

Показано что кристаллы с ячейками Бравэ не примитивного типа в обратной решетке описываются ячейкой не

базисными ($a^*, b^*, c^*, a^*, \beta^*, \gamma^*$) формально связанными ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$) так как в этом случаи в вершинах будут узлы с

нулевым "весом". Проанализированы суперячейки для кристаллов с ячейками Бравэ Р,С-типа и алмаза.

Ячейке кристалла с параметрами ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$) = $(a_i^0 \alpha_i^0)_{i=1,2,3}$ сопоставляется ячейка, которая описывает

обратную решетку кристалла с параметрами (a^* , b^* , c^* , a^* , β^* , γ^*) = $\left(a_j^* \alpha_j^*\right)_{j=1,2,3}$. Параметры этих ячеек:

$$a_{j}^{*(0)} = \frac{a_{j+1}^{0(*)} \quad a_{j+2}^{0(*)} \sin \alpha_{j}^{0(*)}}{v^{0(*)}},$$
(1)

$$\sin\alpha_{j}^{0(*)} = \frac{r^{0(*)}}{\sin\alpha_{j+1}^{0(*)} \sin\alpha_{j+2}^{0(*)}},$$
(2)

где
$$r^{0(*)} = (1 - \cos^2 \alpha^{0(*)} - \cos^2 \beta^{0(*)} - \cos^2 \gamma^{0(*)} + 2\cos^2 \alpha^{0(*)} \cos^2 \beta^{0(*)} \cos^2 \gamma^{0(*)})^{1/2},$$
 (3)

где **V**^{0(*)}- объемы прямой (обратной) ячеек. Определяемые по формуле:

$$\mathbf{V}^{0(*)} = \mathbf{a}^{*(0)} \mathbf{b}^{*(0)} \mathbf{c}^{*(0)} \mathbf{r}^{*(0)}. \tag{4}$$

«Вес» узла обратной решетки описывается значением структурной амплитуды, которая рассчитывается по формуле:

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^{N} f_j \exp 2\pi i (hx_i + ky_j + lz_j),$$
(5)

где **f**_j- атомная амплитуда рассеяния *j*-того атома (табличная величина). N - число атомов в ячейке.

Базисом ячейки І-типа является параллелепипед, которому принадлежат узлы (000); $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$, то есть любой точке (любому атому) с координатами (*xyz*) обязательно имеется гомологичная точка (атом) с координатами ($x+\frac{1}{2}, y+\frac{1}{2}, z+\frac{1}{2}$). Следовательно, структурная амплитуда для І-типа решетки примет вид:

$$F(hkl) = 1 + \exp\pi i(\mathbf{h} + \mathbf{k} + \mathbf{l}) \sum_{j=1}^{\frac{1}{2}} \mathbf{f}_j \exp 2\pi i(\mathbf{h}\mathbf{x}_j + \mathbf{k}\mathbf{y}_j + \mathbf{l}\mathbf{z}_j).$$
(6)

Постоянное целое число $\mathbf{h} + \mathbf{k} + \mathbf{l}$ может принять два значения $\mathbf{h} + \mathbf{k} + \mathbf{l} = 2 n$ (четное), $\mathbf{h} + \mathbf{k} + \mathbf{l} = 2n + 1$ (нечетное).

Все узлы обратной решетки I-типа с нечетной суммой индексов имеют нулевой «вес». Обратная решетка в таком случае имеет вид (рисунок 1(a)). На этом рисунке приведена ячейка с базисом a^*, b^*, c^* , из которого видно, что в этой ячейке практически все узлы имеют нулевой "вес" и поэтому необходимо прейти в суперячейке.

Решетка обратна обратной решётки [1] является прямой решёткой. Следовательно, обратная решетка гранецентрированного кристалла описывается объемно-центрированной ячейкой (рисунок 1(б)).



Рисунок 1 – Ячейки обратной (а) и прямой (б) решёток

Базис Бравэ ячеек С – типа имеет значение 000, $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$. Следовательно, структурная амплитуда таких кристаллов имеет вид: F(*hkl*) =1+e^{$\pi i(h+k)$} $\sum_{i=1}^{2} f_i \exp 2\pi i(hx_i+ky_i+lz_i)$. (7)

Тогда $F(hkl) \neq 0$ только для четной суммы индексов hk на l ограничения не накладываются.

Следовательно, по координатным осям $\mathbf{x}^* \mathbf{y}^* \mathbf{z}^*$ не нулевые узлы будут иметь вид: (для объемно и гранецентрированного кристалла) 200, 020, 002, то есть ячейка построенная на этих узлах будет иметь объем в 8 раз больше чем ячейка с узлами 100, 010, 001, то есть действительно необходимо говорить о суперячейке обратной решетки. Для ячейки С-типа прямого пространства суперячейка обратной решетки имеет узы 000,200,020,001. Кроме рассмотренных I,F,C решеток Бравэ возьмем в качестве примера более сложную структуру алмаза.

Ячейка алмаза представляет собой два гранецентрированных куба, сдвинутых друг относительно друга по телесной диагонали куба на трансляцию (1/4 1/4 1/4) (рисунок 2).



Рисунок 2 – ячейка решётки кристалла алмаза [2]

Структурная амплитуда с учетом координат атомов после преобразования примет вид:

 $F(hkl) = f_{c}[1 + \exp \pi i(h+k) + \exp \pi i(h+l) + \exp \pi i(k+l)\{1 + \exp [\frac{\pi i(h+k+l)}{2}]\}$ (8)

Первая скобка в этом выражении не равна нулю для индексов с одинаковой четностью. Если индексы четные, но их сумма равна 4n + 2, то F(h,k,l) = 0. То следует из анализа второй скобки, первые ненулевые узлы

для суперячейки алмаза следующие: 400; 040; 004. Индексы (h,k.1) в координатной системе $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ все нечетные, то F(*hkl*) \neq 0. Если индексы четные, то их сумма должна делиться на 4 без остатка. Объем этой ячейки в 64 раза больше объема ячейки построенной на узлах 100, 010, 001.

В результате анализа связей между параметрами прямой и обратной решетки установлено, что формальное соотношение между ними для решёток с не примитивными ячейками Бравэ не могут быть использованы при решении многих задач кристаллофизики, поэтому в результате исследования было предложено для ячеек I,F,C(A,B) типов ввести понятия суперячейки. При анализе, например дисперсионных

свойств в обратном пространстве необходимо учитывать не периодичность, a_j^* а периодичность в базисе суперячейки.

Список литературы

- 1. Вайнштейн, Б. Современная кристаллография / Б. Вайнштейн. М.: Наука, 1979. Т. 1. 384 с.
- 2. Брэгг, У. Кристаллическая структура минералов / У. Брэгг, Г. Кларинбул. М. : Мир, 1967. 389 с.

Unequal lattice cells of a crystal of various Bravais types (I,P,C) with parameters \vec{a}^* , \vec{b}^* , \vec{c}^* are impossible, since the vertices of these cells have "zero weight". The supercells of the non-primitive cells of Bravais and diamonds have been terminated.

Качан Михаил Дмитриевич, студент 4 курса физико-технического факультета ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь, kachan.mixail@bk.ru.

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

УДК 537.311.322

Ю. А. КОНДРАТЬЕВА

ФОРМИРОВАНИЕ ВОДОРОДНЫХ ПУЗЫРЕЙ ПРИ ПЛАЗМЕННОЙ И ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ КРЕМНИЯ

Исследования были проведены на эпитаксиальных плёнках кремния толщиной 5 мкм, легированных фосфором концентрацией $\cong 2 \cdot 10^{15}$ см⁻³. Образцы обрабатывались ВЧ (13,56 МГц) водородной плазмой при температуре подложки 150 °C. Последующий отжиг в водородной плазме проводился при 275 °C на воздухе. Методом комбинационного рассеяния света, с использованием сканирующего зондового микроскопа (SPM) был исследован процесс формирование пузырей из молекул H₂.

После обработки в плазме наблюдались полосы КРС с частотой 2097 и 2132 см⁻¹, обусловленные колебаниями связи Si-H в монокристаллическом и аморфном кремнии соответственно. После дополнительной термообработки при 275 °С (20 мин) в спектре КРС наблюдались полоса 2125 см⁻¹, связанная с колебаниями связи Si-H₂, а также появилась полоса молекулярного водорода 4161 см⁻¹. Для установления пространственной локализации водородных пузырьков этой полосы были проведены измерения морфологии поверхности термообработанных образцов.



Рисунок 1 – Морфология поверхности гидрогенизированнного кремния до термообработки



Рисунок 2 – Гистограмма распределения размеров пузырей. Средний размер 42,8 нм. Найдено 1618 пузырей



Рисунок 3 - Морфология поверхности гидрогенизированнного кремния после термообработки



Рисунок 4 – Гистограмма распределения размеров пузырей. Средний размер 115 нм. Найдено 427 пузырей

Таким образом, показано, что в гидрогенизированном кремнии происходит образование водородных пузырей после термообработки диаметром ≅ 115 нм и высотой ≅ 4,40 нм, которые обуславливают появление полосы КРС газообразного водорода.

Список литературы

1. Y. Ma, Y. L. Huang, R. Job, W. R. Fahrner. Thermal evolution of hydrogen related defects in silicon investigated by μ-Raman spectroscopy. The Electrochemical Society. 1085 (2004).

The researches had spent on epitaxial silicon, which size was 5 μ m. The silicon was alloyed by phosphorus, which concentration was $\cong 2*10^{15}$ cm⁻³. The samples were treated by a RF (13,56 MHz) hydrogen plasma at a substrate temperature of 150° C. After the plasma hydrogenation, subsequent annealing was applied up to 275 ° C in air. Raman spectroscopy and Scanning Probe Microscope (SPM) investigated the formation of H2 molecules in voids.

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

Научные руководители – Покотило Юрий Мефодьевич, 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.

УДК 536.46

К. А. КОРЗУН, О. М. ЧЕРНАУСИК

ПРИМЕРЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО ПОРОШКА УГЛЯ ПРИ СОЗДАНИИ РАЗЛИЧНЫХ ИСТОЧНИКОВ ЭНЕРГИИ

Рассмотрено получение наноразмерных порошков углерода из угля с помощью планетарно-шаровой мельницы РМ-100. Приведен режим получения наночастиц из очищенного бурого и активированных углей. Предложены варианты использования данного материала при создании тепловых и электрических источников энергии.

Одной из наиболее важных проблем современного общества остается поиск альтернативных источников энергии. При ожидаемой выработке основных месторождений нефти и газа, запасы которых в десятки раз меньше запасов угля, структура потребления энергоресурсов будет неотвратимо изменяться, а неустойчивая природа этих в свою очередь, требует разработки устройств для ее аккумулирования и хранения.

Такие устройства можно создать на основе углеродных материалов. Наиболее подходящие для универсального использования как для исследований, так в промышленном производстве, являются пористые углеродные материалы. Их отличительные особенности: высокая специфическая удельная адсорбционная и каталитическая активность при достаточной стабильности в неокислительных средах, возможность варьирования удельной поверхности в диапазоне 0,1-3*10³ м²/г и эффективного размера пор от ангстрем до сотен микрон, необычное многообразие исходных веществ, которые после соответствующей обработки могут быть превращены в активные углеродные материалы с заданными геометрическими характеристиками, широкий ассортимент форм конечно продукта – от порошка, гранул и блочных изделий до пленочных, волокнистых и тканых материалов [1].

Высокодисперсные порошки углерода получали методом механического измельчения активированного и каменного угля. Были отработаны режимы механического измельчения для получения нанопорошков углерода. Помол углеродных материалов, таких как угли, позволяет получить порошки с размером частиц десятки-сотни нм. Пористые угли, используемые для суперконденсаторов, должны иметь большую долю пор с диаметром 1 - 5 нм. На интенсивность и механизм размола оказывают сильное влияние скорость вращения барабана мельницы, число и размер размольных тел, масса измельчаемого материала, продолжительность и среда размола. Размер частиц зависит от соотношения массы шариков к массе углеродного материала и времени помола (от нескольких часов до нескольких суток).

Так как бурый каменный уголь как горная масса, в отличие от активированного угля, состоит в основном из глинозема, серы и воды, поэтому необходима предварительная очистка перед помолом, а после него необходимо избавиться от большого количества влаги, глинозема и различного рода других включений. В нашей работе после данной процедуры очистки содержание углерода в угле было увеличено с 59,95 до 97,11 %.

В результате проделанной работы установлены режимы помола, при которых соотношение массы шаров к массе исходного вещества составляет 20:1 при времени помола 12 часов. При увеличении времени помола дальнейшего измельчения не происходит, так как под действием температур происходит спекание частиц. Характерные размеры полученных частиц около 50 нм.

Одной из областей применения данного материала – создание новых видов топлив. В данном случае, это кремнийоргановодоугольное топливо как альтернатива дизельному. Для водоугольного топлива характерны следующие свойства: температура воспламенения – 800–850°С, температура горения – 950–1150°С, теплотворная способность – 16,7–19,7 МДж/кг. Степень сгорания углерода более 99 %. Водоуголь пожаро- и взрывобезопасен. КОВУТ имеет меньшую вязкость – 0,5–0,7 Па*с, чем указано в стандарте Китая – ≤ 1,2 Па*с, что обусловлено измельчением угля до наноразмеров, следовательно, оно имеет большую текучесть. Теплота сжигания полученного топлива почти на 30 % превышает теплоту сгорания угля первого класса. Уменьшения зольности добились путем многократной отмывки и сушки измельченного порошка исходного угля. В итоге содержания углерода в порошке увеличилось с 59,95 % до 97,11 %. Очищенный порошок, в сравнении с исходным, не содержит глиноземов и серы. Это делает его экологически чистым топливом

При вышеизложенных достоинствах и недостатках КОВУТ стоит отметить также немаловажный фактор стремительный рост цены на дизельное топливо. Таким образом, при нынешней тенденции роста цен на дизельное топливо и при отработке и усовершенствовании технологии производства КОВУТ его можно рассматривать как альтернативу дизельному топливу [2].

Вторым возможным применением углеродного порошка является покрытие для солнечных коллекторов. Солнечные коллекторы аккумулируют природную энергию солнца с максимальной эффективностью. Принцип работы солнечного коллектора основан на так называемом «парниковом эффекте».

В настоящее время большинство солнечных коллекторов и теплоэнергетических комплексов в республике Беларусь и за рубежом используют в качестве солнце поглощающего и теплоизолирующего материала пенополиуретан, благодаря его низкому коэффициенту теплопроводности 0,023–0,032 Вт/мК и достаточно малому удельному весу 40–50 кГ/мЗ. Однако эти материалы требуют защиты от солнечного света и других УФ-источников.

При использовании таких материалов под прямыми солнечными лучами происходит их разрушение и резко ухудшается пропускание света в мягком ультрафиолете и видимой области (с длиной волны больше 300 нм) и инфракрасном диапазоне. Конкурирующим видом светопоглощающего и теплоизолирующего можно считать лишь аэрогели. Благодаря своей структуре аэрогели обладают набором уникальных свойств: высокая прочность, малая теплопроводность и хорошая электропроводность, необычно высокая пористость и высокоорганизованная поверхность, полностью поглощающая излучение солнечного света. С добавлением незначительного количества порошка – 0,1–0,5 мас. %. При механоактивации имеет место образование обогащенных кремнием дендритов, растущих в углерод. Характерный радиус дендритов составляет 4–5 мкм, период ветвей первого порядка 10 мкм, период ветвей второго порядка 7 мкм.

Далее были сняты спектры пропускания в УФ, видимом и ближнем ИК-спектрах, на тех длинах волн, которые соответствуют излучению солнечного света. Полученные данные показывают, что происходит полное поглощение подающего излучения (более 99). Это создает все предпосылки, чтобы считать, что полученные образцы пригодны для создания аэрогелей, применимых в солнечной и электронной энергетике.

Неотъемлемым результатом исследований следует считать тот факт, что при уменьшении размера пор теплопроводность аэрогеля стремится к предельному минимальному значению, зависящему от объема пор и размера зерен, и составляет ~ 0,017 Вт/(м•К) в воздухе при атмосферном давлении. Это свидетельствует о том, что появляется хорошую возможность его использования не только в солнечной энергетике, но и в других сферах (областях) производства различного рода изделий, в том числе и двойного назначения, что соответствует теории [3].

Еще одной областью применения углеродного порошка, а также самой перспективной и быстроразвивающейся, является использование его в качестве материала электродов суперконденсатора, т.к. ысокое значение удельной поверхности и пористости порошка приводит к высоким значения емкостей суперконденсатора, а также он обладает хорошими электрическими свойствами.

В результате проведенных нами исследований создана экспериментальная ячейка для изучения параметров суперконденсатора с площадью обкладок. Величина удельной емкости образцов составила 5–6 Ф/г. Экспериментально установлено влияние размера частиц материала электрода на емкость ячейки суперконденсатора выявлено, что уменьшение размера частиц углерода с сотен микрометров до 50 нм приводит к увеличению удельной поверхности в 2,5 раза, что, в свою очередь, приводит к росту значения емкости суперконденсатора. Изменение размеров частиц углерода с 50 до 10 нм не оказывает заметного влияния на параметры суперконденсатора, а также такой порошок сложен в создании и требует значительных энергетических затрат[4].

В результате проделанной работы был получен углеродный наноразмерный материал и исследованы его свойства. Показаны широкие возможности применения этого материала в областях энергетики и электроники при создании альтернативных топлив, поглощающих покрытий и суперкондесаторов.

Список литературы

1. Новые материалы / под ред. Ю. С. Карабасова. – М : МИСИС, 2002. – 736 с.

2. Корзун, К. А. Исследование особенностей сжигания нанокремнийорганоугольного топлива на основе бурого угля / К. А. Корзун [и др.] // Молодежь в науке – 2014: прил. к журн. «Весці Нацыянальнай академіі навук Беларусі». В. 5 ч. Ч. 2. Серия физико-математических наук; серия физико-технических наук. – Минск : Беларус. навука, 2015. – С. 29–32.

3. Корзун, К. А. Создание аэрогелей для коллекторов солнечной энергии на основе наноструктурированных углей / К. А. Корзун // Новости науки и технологий. – 2015. – № 4 (35). – С. 27–31.

4. Корзун, К. А. Наноразмерный углеродный материал для электродов суперконденсаторов/ К. А. Корзун, К. В. Комар, С. А. Никитюк // Физика конденсированного состояния: материалы XXV междунар. науч.-практ. конф. аспир., магистр., и студ. ГрГУ им. Я. Купалы, физико-технический факультет редкол. : В. Г. Барсуков (гл. ред.)[и др.] – Гродно : ГрГУ, 2017. – С. 54–56.

Obtaining nanosized carbon powders from coal using a planetary-ball mill PM-100 is considered In this paper. a mode of obtain of nanoparticles from the cleared brown and activated coals is given. The variants of use of the given material at creation of thermal and electric energy sources are offered.

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

Чернаусик Ольга Михайловна, аспирант факультета радиоэлектроники БГУИР, Минск, Беларусь, olga_komar@tut.by.

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. ЧЕРНАУСИК

ЗАЖИГАНИЕ И ГОРЕНИЕ СМЕСЕВЫХ ТВЁРДЫХ ТОПЛИВ С УЛЬТРАДИСПЕРСНЫМИ ПОРОШКАМИ КРЕМНИЯ

Ультрадисперсные металлические порошки в сочетании с ультрадисперсными порошками кремния и углерода в смесевых твердых топливах гетерогенных конденсированных систем приводят к увеличению энергетических характеристик топлива за счет высокой теплоты сгорания, снижению агломерации на поверхности горения.

Повышение энергетических характеристик гетерогенных конденсированных систем (ГКС) в последние годы связано с использованием порошков металлов, в частности алюминия, в качестве одного из основных компонентов, содержание которого в смесевых твердых топливах (СТТ) достигает 20–25 масс.%. Опыт использования, а также обширные экспериментальные и теоретические исследования таких топлив, проводившиеся в России, США, Западной Европе, Японии и Китае, выявили ряд их крупных недостатков, обусловленных недогоранием металла, двухфазными потерями удельного импульса тяги двигателя и эрозионным воздействием на стенки соплового блока. Скоординированная совокупность фундаментальных и прикладных исследований в области создания перспективных СТТ гетерогенных конденсированных систем на основе наноразмерных порошков металлов, может обеспечить в ближайшем будущем появление и колосальное внедрение ГКС с принципиально новым уровнем энергетических характеристик.

Анализ влияния ультрадисперсных порошков кремния на закономерности горения СТТ с перхлоратом и перманганатом калия в качестве окислителя и группы металлов в качестве катализатора показал резкое снижение температуры и задержки зажигания топлива с уменьшением размера частиц компонентов топлива. Типичные термограммы процесса зажигания и горения исследуемых порошков кремния, полученные с помощью обработки программным комплексом Altair, представлены на рис. 1.



Рисунок 1 – Термограммы саморазогрева порошков кремния с твёрдыми окислителями в процессе зажигания и горения в воздухе (s = 0.9). Микроразмерные (2–7 мкм) (a), наноразмерные (10–50нм) (б) порошки кремния с твёрдыми окислителями: 1 – Si + KClO₄ + S; 2 – Si + KClO₄; 3 – Si + S

Механизм влияния масштабирования порошков на процесс зажигания СТТ определяется возможностью интенсивного окисления частиц порошка на поверхности реакционного слоя или в непосредственной близости от нее. Если процесс окисления частиц порошка происходит в прогретом слое, то возможен аномальный режим зажигания, сопровождающийся резким звуковым эффектом, растрескиванием поверхностного слоя, его дроблением и выгоранием. Исследование процесса зажигания СТТ ГКС показало, что добавки наноразмерных порошков металла ускоряют процесс термического разложения окислителя в прогретом слое конденсированной фазы за счет высокой химической активности и развитой удельной площади поверхности порошков. При содержании ультрадисперсного (10–30 нм) порошка кремния в составе СТТ ГКС в количестве 10–40 масс. % отмечено увеличение скорости горения более чем в 5 раз, по сравнению с СТТ ГКС с микроразмерными (2–7 мкм) порошками кремния при одинаковых условиях. Установлено, что зажигание СТТ, содержащего ультрадисперсные (10–50 нм) порошки кремния и алюминия, происходит вблизи поверхности конденсированной фазы при температуре ~1023°К с образованием жидкого вспененного слоя (рис. 2а). Появление видимого пламени при зажигании состава, содержащего микроразмерные (2–7 мкм) порошки кремния и алюминия, происходит при температуре поверхности 1183°К.





б

а Рисунок 2 - зажигание СТТ, содержащего ультрадисперсные порошки кремния и алюминия с образованием жидкого вспененного слоя (а) и микроразмерные порошки кремния (б)

Установлено, что время прогрева реакционного слоя и появления пламени существенно больше (рис. 26), чем для состава с ультрадисперсными порошками, которые позволяют снизить осредненную температуру на поверхности реакционного слоя образца СТТ до 1033К. Появление видимого пламени СТТ с наноразмерными порошками кремния 10-30 нм происходит при осредненной температуре поверхности реакционного слоя 923К. Обнаружено, что замена порошков кремния, стабилизированных серой или водородом, с размером частиц 30-50 нм на порошки с размером частиц 10-30 нм, более эффективны, чем 30-50 нм порошки (рис. 3), а более того, чем микроразмерные порошки. Этот результат представляется важным при создании быстрогорящего высокоэнергетического топлива (БГВЭТ).



а



б

Рисунок 3 – Быстротечное горение наноразмерных 30-50 нм (а) и 10-30 нм (б) порошков кремния

Увеличение скорости горения при введении в качестве компонента СТТ ультрадисперсных порошков кремния в состав ГКС связано с увеличением скорости химических реакций за счет увеличения температуры горения в газовой фазе. Происходит горение ГКС с ведущей стадией в газовой фазе и диффузионным механизмом горения частиц порошка кремния в зоне газофазных реакций. При введении в состав ГКС в качестве металлического горючего порошка кремния появляется тепловыделение за счет гетерогенной реакции горения на поверхности частиц. В предположении того, что гомогенная и гетерогенная реакции горения конденсированной системы и частиц кремния протекают в газофазной зоне, скорость горения металлизированной ГКС определяется составом, температурой и размером частиц порошка.

Ultradispersed metal powders in combination with ultradisperse powders of silicon and carbon in mixed solid fuels of heterogeneous condensed systems lead to an increase in the energy characteristics of the fuel due to the high heat of combustion, to a decrease in agglomeration on the burning surface.

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

Чернаусик Ольга Михайловна, аспирант факультета радиоэлектроники БГУИР, Минск, Беларусь, olga_komar@tut.by.

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

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

УДК 539.25(546.87+546.811+541.49)

А. В. КУШНЕРОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ БЫСТРОЗАТВЕРДЕВАЮЩЕГО СПЛАВА Bi24Sn39In37

Обсуждаются результаты исследования микроструктуры сплава Bi₂₄Sn₃₉In₃₇. Сплав имеет дисперсную структуру и состоит из γ-фазы и ε-фазы. Определены объемная доля фаз, средний размер хорды, удельная поверхность межфазных границ и микротвердость.

Легкоплавкие припои, содержащие такие компоненты как ртуть, свинец, кадмий, оказывают вредное воздействие на здоровье людей и окружающую среду. В связи с этим происходит поиск новых сплавов, в составе которых вышеуказанные компоненты заменены менее опасными. Такими заменителями могут быть висмут, цинк, олово и индий [1]. В связи с высокой стоимостью индия и олова целесообразно легкоплавкие материалы на их основе целесообразно получать ресурсо- и энергосберегающими технологиями, к которым относится высокоскоростное затвердевание [2–4]. Сплав $Bi_{24}Sn_{39}In_{37}$ исследован в качестве потенциального кандидата на использование в качестве припоя, преимуществом которого является: низкая температура плавления в диапазоне 65–100°C [5]. В связи с этим данной работе проведены исследования микроструктуры быстрозатвердевшей фольги сплава $Bi_{24}Sn_{39}In_{37}$.

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 10⁵–10⁶ К/с. Исследование микроструктуры образцов проводилось на растровом электронном микроскопе LEO 1455VP. Выдержка фольги проводилась при комнатной температуре. Расчет параметров микроструктуры проводилось с помощью метода случайных секущих. Определены объемная доля фаз, удельная поверхность межфазных границ и средняя хорда случайных секущих на сечениях фаз. Микротвердость измерялась методом Виккерса с помощью прибора ПМТ-3. Относительная погрешность определения параметров микроструктуры не превышает 10 %.

Изображение микроструктуры поперечного сечения быстрозатвердевших фольг, сплава Bi₂₄Sn₃₉In₃₇, представлены на рисунке 1.



Рисунок 1 – Микроструктура поперечного сечения поверхности фольги сплава $Bi_{24}Sn_{39}In_{37}$, после 5 ч (*a*) и 184 суток (δ)

На изображениях микроструктуры сплава наблюдаются черные и серые области. В ходе исследования методом рентгеноспектрального микроанализа было установлено, что черной областью является соединение Sn₄In (γ – фаза), а серой – соединение InBi (ε – фаза). Для фольги характерно макроскопическое 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.

Результаты объемной доли фаз показывают, что преобладающим элементом в нашей структуре является ε – фазы, с разницей ~10 % по отношению ко всему объему микроструктуры. Соответственно время отжига на результаты объемной доли фольг не влияют. Удельная поверхность уменьшается, средняя хорда у фольг возрастает с увеличением времени выдержки.

Время выдержки	Vε	V_{γ}	d _ε , мкм	d _γ , мкм	$S_{\gamma-\epsilon}$, мкм ⁻¹
5 часов	0.61	0.39	2.4	1.5	0.90
168 часов	0.54	0.46	2.8	2.4	0.68
216 часов	0.58	0.42	3.7	2.8	0.57
672 часа	0.63	0.37	4.8	3.0	0.47
1680 часов	0.57	0.43	5.1	4.0	0.38
2352 часа	0.52	0.48	5.9	5.6	0.33
2808 часов	0.57	0.43	6.6	5.0	0.30
4464 часа	0.57	0.43	8.4	6.7	0.22

Таблица 1 – Параметры микроструктуры исследуемых образцов

Микротвердость фольги на рис 2 (а) показывает, что за первые 45 часов выдержки при комнатной температуре увеличивается до наступления стабилизации межзеренных и межфазных границ. При температурах, превышающих 0.5 T_M (T_M – точка плавления) происходит скольжение по границам зерен и внутри зерен. Вследствие диффузионных процессов происходит улучшение структуры границ, что приводит к уменьшению вклада зернограничного проскальзывания в общую величину деформации. Это и обусловливает увеличение микротвердости фольги. Такие свойства характерны и для остальных образцов. Результаты, показанные на рис 2 (δ), показывают, что при достижении стабилизации межзеренных и межфазных границ, микротвердость образцов остается постоянной в пределах погрешности.



Рисунок 2 – Микротвёрдость фольги после изготовления (а), при длительном времени выдержки (δ)

Таким образом, установлено: 1) фольга состоит из 2-х фаз: Sn₄In (γ – фаза) и InBi (ε – фаза). Время выдержки фольг при комнатной температуре незначительно влияет на их объемную долю фаз, уменьшает удельную поверхность межфазных границ и увеличивает среднюю длину хорды; 2) Микротвердость фольг стабилизируется после 45 часов выдержки при комнатной температуре.

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 $Bi_{24}Sn_{39}In_{37}$ alloy microstructure are discussed. The alloy has dispersive structure and have two-phase structure. Volume parts of the phases and specific surface of phase boundary are determined. The microhardness of the foils becomes stable after reaching 45 hours of annealing at room temperature and then changes insignificantly.

Кушнеров Андрей Викторович, студент 6 курса физического факультета БГУ, Минск, Беларусь.

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

УДК 535.338.1: 691.72

В. И. ЛЁЛИС

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕМЕНТНОГО ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА СПЛАВОВ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ

Выполнено исследование элементного состава сплавов металлов с помощью методов лазерно-эмиссионной спектроскопии (LIBS) и рентгено-флуоресцентного анализа (РФА). Определение марки образцов сплавов цветных металлов методом рентгено-флуоресцентного анализа (РФА).

На современном этапе развития науки, для определения элементного химического состава веществ и изделий наиболее часто используются методы спектрального анализа: рентгено-флуоресцентный (PФA), лазерно-эмиссионный (LIBS), атомно-абсорбционный. По нашему мнению наиболее перспективным является метод лазерно-эмиссионного спектрального анализа. Метод LIBS основан на анализе спектров свечения лазерной низкотемпературной плазмы [1]. В качестве источника генерации лазерных импульсов часто используют YAG:Nd³⁺-лазеры (λ = 1,06 мкм) [2]. Для исследования количественного состава металлов часто используется двухимпульсный режим работы лазера, позволяющий увеличить интенсивность анализируемых спектральных линий исследуемых химических элементов [3].

В качестве исследуемых образцов были взяты три сплава цветных металлов (№ 1, № 2, № 3). Из-за отсутствия эталонных образцов, методом LIBS был проведен лишь качественный спектральный анализ. На поверхности образцов воздействовали пятью сериями одиночных (Е_{изл}= 17,5 мДж) и сдвоенных лазерных импульсов (Е_{изл}= 35 мДж) при их частоте следования – 10 Гц и задержке между первым и вторым импульсом – 10 мкс. На рисунке 1 (а–в) изображены спектры лазерно-искровой плазмы образцов цветных металлов.



Рисунок 1 - Эмиссионный спектр лазерно-искровой плазмы образцов цветных металлов: № 1 (а), № 2 (б), № 3 (в)для: - двухимпульсного и - одноимпульсного режимов работы лазера

Как видно из рисунка 1 (а), наиболее интенсивные лини в спектрах исследуемых образцов: $Cu_1 I (324,7 \text{ нм}) I_{Cu1} = 58049,8$ отн.ед.; $Cu_2 I (327,4 \text{ нм}) I_{Cu1} = 47047,4$ отн.ед.; $Zn I (330,2 \text{ нм}) I_{Zn} = 55315,8$ отн.ед.; Ni I (333,5 нм) $I_{Ni} = 64904$ отн.ед. Из рисунка 1 б): $Cu_1 I (324,7 \text{ нм}) I_{Cu1} = 45779,4$ отн.ед.; $Cu_2 I (327,4 \text{ нм}) I_{Cu1} = 36382,6$ отн.ед.; Sn I (330,4 нм) $I_{Sn} = 17090,8$ отн.ед.; Ni I (333,5 нм) $I_{Ni} = 24820,6$ отн.ед. Из рисунка 1 в) $Cu_1 I (324,7 \text{ нм}) I_{Cu1} = 28264,8$ отн.ед.; Cu₂ I (327,4 нм) $I_{Cu1} = 22445,8$ отн.ед.; Zn I (328,4 нм) $I_{Zn} = 4169$ отн.ед.; Ni I (279,5 нм) $I_{Ni} = 4512,8$ отн.ед.

Полученные результаты указывают на то, что при использовании двухимпульсного режима работы YAG:Nd³⁺-лазера интенсивность анализируемых спектральных линий сплавов цветных металлов возрастает: образец № 1 – 15 раз, № 2 – 14 раз, № 3 – 10 раз. Данные увеличения интенсивности анализируемых спектральных линий связаны с дополнительным возбуждением плазмы вторым лазерным импульсом на начальных этапах абляции.

Для определения количественного элементного химического состава и установления марки сплава исследуемых образцов был проведен дополнительный спектрального анализа, на рентгено-флуоресцентном приборе (Elva X). Значения концентраций химических элементов (%), входящих в состав исследуемых образцов сплавов цветных металлов, представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Элементный состав, концентрации химических элементов образцов цветных металлов, полученные на РФА анализаторе

	Концентрация, %			
Элемент	образец №1	образец №2	образец №3	
Cu	57,934	80,324	95,581	
Zn	38,173	7,821	0,144	
Ni	1,919	3,035	0,429	
Pb	1,429	3,354	0,021	
Sn	-	4,196	-	
V	0,301	0,617	-	
Fe	-	0,189	0,001	
Al	_	_	3,804	
Nb	-	0,297	-	
Y	0,244	-	_	
Zr	_	0,168	0,020	
Bi	_	_	0,020	

Исходя из РФА-анализа (таб. 1), было определено, что образец сплава № 1 соответствует марке сплава - ЛЩ40С; № 2 - БрО3Ц7С5Н1; № 3 – БА5. Основные компоненты сплавов – Си, Zn, Ni, Pb. Наибольшая концентрация меди была обнаружена в образце № 3, цинка – № 1, никеля – № 2, свинца – № 2. В зависимости от технических характеристик сплавов, в их состав вводились дополнительные компоненты как: Sn, V, Fe, Al, Nb, Y, Zr, Bi.

Совместное применение методов LIBS и РФА для образцов цветных металлов, позволило выявить их качественный и количественный элементный состав. Так же экспериментально показаны преимущества использования двухимпульсного режима при исследовании качественного состава твердых образцов.

Список литературы

1. Ермалицкая, К. Ф. Двухимпульсная лазерная атомно-эмиссионная спектроскопия неоднородных объектов / К. Ф. Ермалицкая // Научный вестник ужгородского университета. Серия Физика – 2011. – № 30. – С. 296–301.

2. Лебедев, В. Ф. Разработка макета лазерной системы дистанционного анализа веществ методом лазерноискровой эмиссионной спектроскопии / В. Ф. Лебедев, П. С. Макарчук // Интерэкспо Гео-Сибирь. – 2015. – № 5. – С. 130–134.

3. Ерамлицкая, К. Ф. Двухимпульсная лазерная атомно-эмиссионная спектроскопия сталей / Р. П. Колмыков // Вестник БГУ. – 2010. – № 2. – С. 16–20.

The dependence of the elemental composition of metal alloys using methods of atomic laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) and x-ray fluorescence analysis (XRF).

Лёлис Вячеслав Иванович, студент 4 курса физико-технического факультета ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь, SlavaLiolis@mail.ru.

Научный руководитель – *Ануфрик Славомир Степанович*, доктор физико-математических наук, профессор кафедры теоретической физики и теплотехники ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь, anufrick@mail.ru.

УДК 539.23; 539.216.1

А. А. МАЛАШЕВИЧ

СТОЙКОСТЬ К ОКИСЛЕНИЮ И ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ МНОГОСЛОЙНЫХ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ CrN / SiN_x, ОСАЖДЁННЫХ МЕТОДОМ РЕАКТИВНОГО МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ

Термическая стабильность и стойкость к окислению многослойных наноразмерных покрытий CrN / SiN_x толщиной ~ 300 нм, а также однородных покрытий CrN толщиной ~ 300 нм была исследована методом рентгеновской дифракции. Было обнаружено, что многослойные наноразмерные покрытия CrN / SiN_x обладают высокой стойкость к окислению по сравнению с однородными покрытиями CrN.

Тонкие пленки на основе нитридов переходных металлов (ТМ) широко используются в качестве твердых защитных покрытий в промышленности для упрочнения режущих инструментов, фрикционных поверхностей деталей машины и т. д. Эти покрытия характеризуются высокой износостойкостью, высокой адгезией, твердостью и стойкостью к окислению, которые связаны с комбинацией их структуры и стабильности фазового состава [1].

Одним из важнейших свойств покрытий для их практического применения во многих отраслях промышленности является их устойчивость к воздействию различных сред эксплуатации, в частности, к высокотемпературному окислению, воздействию агрессивной среды (например, солевым или кислотным растворам) и повреждениям связанными с радиационным воздействием. В подобных условиям большая часть однородных однослойных покрытий перестают выполнять свою защитную функцию и разрушаются. Одним из вариантов как улучшения механических характеристик, так и повышения стойкости к высокотемпературному окислению является образование многослойных пленочных структур. Различие коэффициентов диффузии между конститутивными элементами отдельных слоев является важным фактором устойчивости многослойных слоев, о чем свидетельствует разница в свойствах между многослойными системами AIN / TiN и AI / Ti.

Многослойные системы, состоящие из чередующихся слоев нитрида MeN и SiN_x, характеризуются ограниченным перемешиванием из-за сильной несмешиваемости между этими двумя фазами, что делает их перспективными кандидатами для достижения высокой термической стабильности. Кроме того, такие системы характеризуются большой протяженностью границ раздела между фазами MeN и SiN_x, что в случае высокотемпературного воздействия выступает барьером для диффузии кислорода. Вышеупомянутые факторы позволяют рассматривать такие многослойные материалы как потенциальные материалы для применений в условиях высокотемпературной коррозии [1].

Многослойные пленки CrN / SiNx выращивались реактивным магнетронным распылением в высоковакуумной камере (базовое давление $<10^{-5}$ Па), путем переменного распыления Cr и Si₃N₄ мишеней при T_{осж} = 450 ° C. Пленки осаждали на подложки монокристаллического кремния с ориентацией (100), покрытых термически выращенным слоем SiO₂ толщиной 10 нм. Постоянное напряжение смещения – 60 В прикладывалось к подложке во время осаждения, в то время как подложка вращалась со скоростью 15 об / мин во время осаждения, чтобы обеспечить равную скорость осаждения на подложке. В результате осаждения были сформированы 3 многослойные системы с толщиной индивидуальных слоев CrN и SiN_x 2/5 нм, 5/5 нм и 5/10 нм соответственно, общая толщина покрытия составляла ~ 300 нм. Кроме того, с целью последующего сравнения, была сформирована система с однородным покрытием CrN толщиной ~ 300 нм.

Исследования фазового состава исходных многослойных покрытий проводились на рентгеновском дифрактометре Rigaku Ultima 4 при медном излучении в фокусировке параллельного пучка. Результаты фазового состава полученных многослойных наноразмерных покрытий представлены на рисунке 1. В результате рентгеновских исследований было обнаружено, что основными особенностями формирования многослойных структур CrN / SiN_x являются: 1) зарождение слоев CrN с ориентацией (200) на аморфный слоях SiN_x. 2) Происходит уширение пика CrN (200) с уменьшением толщины слоя CrN (что соответствует уменьшению размера кристаллитов) вместе со сдвигом на более низкие значения 2 θ (что означает увеличение параметра решетки фазы CrN из-за увеличения сжимающего напряжения).



Рисунок 1 – а) Дифрактограммы исходных многослойных наноразмерных покрытий CrN/SiN_x с толщиной индивидуальных слоёв 2/5 нм, 5/5 нм, 5/10 нм, б) зависимость параметры решётки фазы CrN от толщины индивидуальных слоёв

Исследования термической стабильности и стойкости к окислению образцов с многослойными покрытиями и однородным покрытием CrN проводились на рентгеновском дифрактометре Brucker при медном излучении в фокусировке Брэгга-Брентано при различных температурах. Результаты исследований представлены на рисунке 2.



Рисунок 2 – а) Дифрактограмма многослойного наноразмерного покрытия CrN / SiN_x с толщиной индивидуальных слоев 5/10 нм при различных температурах, б) дифрактограмма однородного покрытия CrN при различных температурах

Как показано на рисунке 2а, дифрактограмма наноразмерного многослойного покрытия CrN / SiN_x с толщиной индивидуальных слоев 5/10 нм характеризуется отсутствием дифракционных пиков соответствующих оксидам, а также незначительными изменениями интенсивности дифракционных пиков, соответствующих фазе CrN, по сравнению с однородным покрытием CrN (рисунок 2б). Также обнаружено формирование дифракционных максимумов оксидных фаз при температуре от 780 ° C и исчезновение дифракционных максимумов, соответствующих фазе CrN, в случае однородных покрытий CrN, связанных с аморфизацией фазы CrN за счет насыщения ее кислородом. Повышенная термическая стабильность и стойкость к окислению наноразмерных многослойных покрытий CrN / SiN_x по сравнению с однородных покрытиями CrN связана с наличием протяженных границ раздела слоев CrN и SiN_x, которые выступают в качестве барьеров для проникновения кислорода.

Список литературы

1. Saladukhin, I. A., Abadias, G., Uglov, V. V., Zlotski, S. V., Michel, A., Janse van Vuurer, A. Thermal stability and oxidation resistance of Zr-Si-N nanocomposite and ZrN / SiNx multilayered coatings: A comparative study, – Surface and Coatings Technology, Vol. 332, 25 December 2017, Pages 428–439.

Thermal stability and oxidation resistance of multilayer nanosized CrN / SiNx coatings ~ 300 nm, as well as homogeneous CrN coatings ~ 300 nm thick, was studied. It has been found that multilayer nanosized coatings of CrN / SiNx have a high resistance to oxidation compared to homogeneous coatings of CrN.

Малашевич Александр Анатольевич, аспирант физического факультета БГУ, Минск, Беларусь, Malashevich@bsu.by. Научный руководитель – Углов Владимир Васильевич, доктор физико-математических наук, профессор физического факультета БГУ, Минск, Беларусь, Uglov@bsu.by.

УДК 535.36

Е. В. МАТУК, Е. В. БОГДЕВИЧ

ДЕЙСТВИЕ СИЛ СВЕТОВОГО ДАВЛЕНИЯ НА НАНОЧАСТИЦЫ В ФОРМЕ СФЕРЫ И ДИСКА

Приведены результаты теоретических исследований действия сил светового давления на металлические и диэлектрические наночастицы находящиеся в жидкости. Получены зависимости градиентной силы, сил поглощения и рассеяния от формы и химического состава наночастиц в поле сфокусированного лазерного пучка гауссовой формы.

Движение и управление локализацией наночастиц в электромагнитном поле становится возможным благодаря воздействию на частицы силы светового давления. Управление локализацией наночастиц с помощью лазерного излучения широко используется при исследовании вирусов и бактерий, молекул ДНК, процессов, происходящих внутри живой клетки, и др. [1].

В настоящей работе представлены теоретические зависимости силы светового давления, действующие на металлические и диэлектрические наночастицы в форме сферы и диска.

Для получения явного вида выражений для компонент силы светового давления рассмотрим сфокусированный тонкой линзой пучок гауссовой формы распространяющейся вдоль оси z в декартовой системе координат (x, y, z). Выражение для интенсивности падающего электромагнитного поля, в это случаи, имеет вид [2,3]:

$$I(x, y, z) = \frac{I_0}{(1 - \frac{z}{f})^2 + (\frac{z}{z_0})^2} \cdot exp\left\{ -\frac{x^2 + y^2}{\rho_0^2 \left[(1 - \frac{z}{f})^2 + (\frac{z}{z_0})^2 \right]} \right\},$$
(1)

где f – фокусное расстояние линзы, I_0 – входная интенсивность излучения в центре пучка, $z_{\partial} = k_m \rho_0^2$ – дифракционная длина пучка, ρ_0 – радиус пучка, k_m -волновое число.

В системе CGSE в приближении Рэлея, когда размеры наночастицы малы по сравнению с длиной волны излучения, сила рассеяния и продольная компонента градиентной силы имеют вид [4]:

$$F^{scat} = \sigma^{scat} \frac{\sqrt{\varepsilon_m}}{c} I(x, y, z)$$

$$F^{grad,z} = 2\pi \frac{\sqrt{\varepsilon_m}}{c} \alpha \nabla_z I(x, y, z)$$
(2)

где $\alpha = a^3 \frac{\varepsilon_p - \varepsilon_m}{\varepsilon_p + 2\varepsilon_m}$ – поляризуемость наночастицы, $\sigma^{scat} = \frac{8}{3} \pi k_m^4 \alpha^2$ – сечение рассеяния для

наночастицы, ∇ – оператор градиента, ε_m – диэлектрическая проницаемость жидкости, ε_p – диэлектрическая проницаемость материала наночастицы.

Из (1–2) для силы рассеяния F^{scat} и компоненты градиентной силы $F^{grad,z}$ для случая нахождения наночастицы на оси лазерного пучка (x = y = 0) получим

$$F^{scat} = \frac{8}{3} \pi \frac{\sqrt{\varepsilon_m}}{c} k_m^4 \alpha^2 \frac{I_0}{(1 - \frac{z}{f})^2 + (\frac{z}{z_0})^2}$$
(3)
$$F^{grad,z} = \frac{4\pi |\alpha| I_0}{cf} \frac{1 - z/z_W}{\left[(1 - z/f)^2 + (z/z_0)^2\right]^2}$$

где $z_W = \frac{f}{1 + (f / z_0)^2}$ – точка перетяжки лазерного пучка.

На металлическую наночастицу в отличии от диэлектрической со стороны лазерного излучения кроме градиентной силы светового давления и силы рассеяния, действует еще одна компонента – сила поглощения F^{abs} [5]:

$$F^{abs} = \frac{\sqrt{\varepsilon_m} I(x, y, z) \sigma^{abs}}{c}$$
(4)

где σ^{abs} – сечение поглощения металлической наночастицы.

Для металлических наночастиц усредненное по ориентациям сечение рассеяния (в формуле 3) и сечение поглощения имеют вид [6]:

$$\sigma_{sphere}^{scat} = \frac{k_m^4 V^2}{18\pi} \left| \epsilon_p - 1 \right|^2 \left[\frac{27}{(\epsilon' + 2)^2 + \epsilon''^2} \right]$$

$$\sigma_{disk}^{scat} = \frac{k_m^4 V^2}{18\pi} \left| \epsilon_p - 1 \right|^2 \left[\frac{1}{\epsilon'^2 + \epsilon''^2} + 2 \right]$$

$$\sigma_{sphere}^{abs} = \frac{k_m V}{3} \left[\frac{27}{(\epsilon' + 2)^2 + \epsilon''^2} \right] \epsilon''$$

$$\sigma_{disk}^{abs} = \frac{k_m V}{3} \left[\frac{1}{\epsilon'^2 + \epsilon''^2} + 2 \right] \epsilon''$$
(5)

где V – объем наночастицы, $\varepsilon_p = \varepsilon' + \varepsilon''$ – комплексная диэлектрическая проницаемость материала наночастицы.

В качестве материальных параметров, для оценки компонент сил светового давления действующих на наночастицу, возьмем следующие. Лазерное излучение на длине волны 532 нм с мощность 30мВт и радиусом пучка $0.5 \cdot 10^{-3}$ м, фокусируется на наночастицу объемом V = $0.5 \cdot 10^{-20}$ м³ линзой с фокусным расстоянием равным f = 0.1 м. Наночастица находиться в жидкости с диэлектрической проницаемостью $\varepsilon_m = 81$.

Исследуемыми объектами являются серебряная наночастица с комплексным показателем преломления $n_p = \sqrt{\varepsilon_p} = 0.06 + i3.586$ соответствующим длине волны 532нм и диэлектрическая наночастица из полистирола с показателем преломления равным 1.57 [7].

На рисунках 1–3 представлены зависимости компонент сил светового давления действующих на металлическую и диэлектрическую сферические наначастицы и диск рассчитанных по формулам (3–4).



Рисунок 1 – Зависимость силы рассеяния F^{scat} от перемещения наночастицы вдоль направления распространения луча(1а) – сферическая наночастица, 1b) – диск, 2) – диэлектрическая наночастица)



Рисунок 2 – Зависимость силы поглощения F^{abs} от перемещения наночастицы вдоль направления распространения луча (а – диск, b – сферическая наночастица)



Рисунок 3 – Зависимость градиентной силы F^{grad,z} от перемещения наночастицы вдоль направления распространения луча (а – диэлектрическая наночастица, b – металлическая наночастица)

Из рисунка 1 видно, что сила рассеяния 2) для диэлектрической наночастицы больше в сравнении с металлической 1а). Сравнивая металлические сферическую наночастицу и диск, можно говорить, что сила рассеяния значительно больше у сферической наночастицы. На диск значительное влияние оказывает сила, связанная с поглощением (рис.2), что объясняется различием сечения рассеяния и поглощения у диска и сферической наночастицы.

На рисунке 3 показана зависимость градиентной силы F^{grad,z} от перемещения наночастицы вдоль направления распространения луча. Из зависимости видно, что значение градиентной силы светового давления для металлической наночастицы выше на несколько порядков, чем для градиентной силы светового давления для диэлектрической наночастицы, что обусловлено различием поляризуемости для металлической и диэлектрической наночастиц.

Получены зависимости для трех компонент силы светового давления действующих на металлическую и диэлектрическую наночастицы от перемещения наночастицы, находящиеся на оси лазерного пучка.

Результаты работы могут стать основой для дальнейших теоретических и экспериментальных исследований по влиянию сил светового давления лазерного излучения гауссовой формы на металлические и диэлектрические наночастицы в жидкостях.

Список литературы

1. Гайда, Л. С. Сила светового давления, действующая на металлическую сферическую наночастицу в интерференционном поле двух плоских монохроматических электромагнитных волн / Л. С. Гайда, Д. В. Гузатов, А. А. Афанасьев // Вестник ГрГУ им. Я. Купалы. Сер. 2. – 2008. – № 3 (73). – С. 84–89.

2. Афанасьев, А. А. Движение серебряных наночастиц в жидкости с различной вязкостью под действием сил светового давления / А. А. Афанасьев, Л. С. Гайда, Е. В. Матук, А. Ч. Свистун // Проблемы физики, математики и техники.-2016, № 4(29). – С. 7–12.

3. Ахманов, С. А. Физическая оптика / С. А. Ахманов, С. Ю. Никитин. – Москва : Наука, 2004. – 654 с.

4. 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.

5. Матук, Е. В. Движение металлической наночастицы вблизи поверхности пузырька воздуха в жидкости под действием силы светового давления / Е. В. Матук, Л. С. Гайда, Д. В. Гузатов // Проблемы физики, математики и техники.-2015. – № 3. – С.17–20.

6. Климов, В. В. Наноплазмоника / В. В. Климов. – Москва : Физмалит, 2009. – 480 с.

7. Johnson, P. B. Optical constants of the noble metals / P. B. Johnson, R. W. Christy // Phys. Rev. B. – 1973. – V. 6, № 12. – P. 4370–4379.

The paper presents the results of theoretical studies carried out with the help of light pressure on metallic and dielectric nanoparticles in a liquid. Dependences of the gradient force, absorption and scattering forces on the shape and chemical composition of nanoparticles in the field of a focused laser beam of a Gaussian form are obtained.

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

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

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

УДК 535.36

Е. В. МАТУК

ТРАНСПОРТИРОВКА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ В ФОРМЕ ДИСКА С РАЗЛИЧНЫМ ЗНАЧЕНИЕМ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ ПОД ДЕЙСТВИЕ СИЛ СВЕТОВОГО ДАВЛЕНИЯ

Приведены результаты теоретических исследований действия сил светового давления на золотые, медные и серебряные наночастицы в форме диска с различным значением диэлектрической проницаемости находящиеся в жидкости. Получены зависимости градиентной силы, сил поглощения и рассеяния для наночастиц разного химического состава от перемещения в поле сфокусированного лазерного пучка гауссовой формы.

Одним из интересных эффектов взаимодействия лазерного излучения с суспензией наночастиц в жидкости, является движение наночастиц в световом поле. Начиная с первых работ А. Эшкина [1] по оптической левитации и перемещению малых пластмассовых частиц лазерным излучением стимулировали интерес к исследованию воздействия сил светового давления на частицы из различных материалов (как прозрачных пластмассовых, так и поглощающих металлических) [2].

В настоящей работе представлены теоретические зависимости сил светового давления, действующих на металлическую наночастицу в форме диска, находящуюся в жидкости с разным значением диэлектрической проницаемости.

Для получения явного вида выражений для компонент силы светового давления рассмотрим сфокусированный тонкой линзой пучок гауссовой формы распространяющейся вдоль оси z в декартовой системе координат (x, y, z). Выражение для интенсивности падающего электромагнитного поля, в это случаи, имеет вид [3]:

ſ

$$I(x, y, z) = \frac{I_0}{(1 - \frac{z}{f})^2 + (\frac{z}{z_0})^2} \cdot exp\left\{-\frac{x^2 + y^2}{\rho_0^2 \left[(1 - \frac{z}{f})^2 + (\frac{z}{z_0})^2\right]}\right\},$$
(1)

٦

где f – фокусное расстояние линзы, I_0 – входная интенсивность излучения в центре пучка, $z_{\partial} = k_m \rho_0^2$ – дифракционная длина пучка, ρ_0 – радиус пучка, k_m -волновое число.

В системе CGSE в приближении Рэлея, когда размеры металлической наночастицы малы по сравнению с длиной волны излучения, силы рассеяния и поглощения, и продольная компонента градиентной силы для нахождения наночастицы на оси лазерного пучка (x = y = 0) имеют вид [4, 5]:

$$F^{scat} = \frac{8}{3} \pi \frac{\sqrt{\varepsilon_m}}{c} k_m^4 \alpha^2 \frac{I_0}{(1 - \frac{z}{f})^2 + (\frac{z}{z_0})^2}$$

$$F^{grad,z} = \frac{4\pi |\alpha| I_0}{cf} \frac{1 - z/z_w}{[(1 - z/f)^2 + (z/z_0)^2]^2} , \qquad (2)$$

$$F^{abs} = \frac{\sqrt{\varepsilon_m} I(x, y, z) \sigma^{abs}}{c}$$

где $\alpha = a^3 \frac{\varepsilon_p - \varepsilon_m}{\varepsilon_p + 2\varepsilon_m}$ – поляризуемость наночастицы, σ^{scat} – сечение рассеяния для наночастицы, ε_m –

диэлектрическая проницаемость жидкости, ε_p – диэлектрическая проницаемость материала наночастицы, $z_w = \frac{f}{1 + (f/z_0)^2}$ – точка перетяжки лазерного пучка, σ^{abs} – сечение поглощения металлической наночастицы.

Для металлических наночастиц в форме диска усредненное по ориентациям сечение рассеяния и сечение поглощения имеют вид [6]:

$$\sigma_{disk}^{scat} = \frac{k_m^4 V^2}{18\pi} \left| \varepsilon_p - 1 \right|^2 \left[\frac{1}{{\varepsilon'}^2 + {\varepsilon''}^2} + 2 \right]$$

$$\sigma_{disk}^{abs} = \frac{k_m V}{3} \left[\frac{1}{{\varepsilon'}^2 + {\varepsilon''}^2} + 2 \right] \varepsilon''$$
(3)

где V – объем наночастицы, $\varepsilon_p = \varepsilon' + \varepsilon''$ – комплексная диэлектрическая проницаемость материала наночастицы.

В качестве материальных параметров, для оценки компонент сил светового давления действующих на наночастицу, возьмем следующие. Лазерное излучение на длине волны 532 нм с мощность 30мВт и радиусом пучка $0.5 \cdot 10^{-3}$ м, фокусируется на наночастицу линзой с фокусным расстоянием равным f = 0.1 м. Наночастица находиться в жидкости с диэлектрической проницаемостью $\varepsilon_m = 81$ (вода)

Исследуемыми объектами являются серебряная, золотая и медная наночастица с комплексными показателями преломления $n_{p(Ag)} = \sqrt{\varepsilon_{p(Ag)}} = 0.06 + i3.586$, $n_{p(Au)} = \sqrt{\varepsilon_{p(Au)}} = 0.43 + i2.455$ и $n_{p(Cu)} = \sqrt{\varepsilon_{p(Cu)}} = 1.02 + i2.577$ соответствующим длине волны 532 нм[7].

На рисунках 1–3 представлены зависимости силы рассеяния, поглощения и градиентной силы светового давления, действующих на металлические наначастицы, разного химического состава в форме диска, рассчитанных по формулам (3).



Рисунок 1 – Зависимость градиентной силы F^{grad} от перемещения наночастицы вдоль направления распространения



Рисунок 2 – Зависимость силы рассеяния F^{scat} от перемещения наночастицы вдоль направления распространения луча



Рисунок 3 – Зависимость силы поглощения F^{abs} от перемещения наночастицы вдоль направления распространения луча

Из рисунков 1 и 2 видно, что сила рассеяния и градиентная сила для частиц разного химического состава незначительно отличаются по величине. Из рисунка 3 видно, что сила поглощения для частиц из меди больше чем для частиц из серебра и золота, так как сила поглощения прямо пропорциональна мнимой части диэлектрической проницаемости, а у меди она принимает наибольшее значение.

Получены зависимости для трех компонент силы светового давления действующих на металлическую наночастицу в форме диска из разного химического состава от перемещения наночастицы, находящиеся на оси лазерного пучка.

Результаты работы могут стать основой для дальнейших теоретических и экспериментальных исследований по влиянию сил светового давления лазерного излучения гауссовой формы на металлические наночастицы в жидкостях.

Список литературы

1. Эшкин, А. Давление лазерного излучения / А. Эшкин // УФН. – 1973. – Т. 110, № 1. – С. 101–116.

2. Гайла Л. С. Исследование сил светового давления, действующих на сферическую металлическую наночастицу в поле лазерного излучения/ Л. С. Гайда [и др.] // Междисциплинарные исследования и технологии будущего (IDRFT'2011) : 1-ая международная конференция, Минск, 16–18 мая 2011г. – Минск : [Б. и.], 2011. – С.0.

3. Ахманов, С. А. Физическая оптика / С. А. Ахманов, С. Ю. Никитин. – Москва : Наука, 2004. – 654 с.

4. 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.

5. Матук, Е. В. Движение металлической наночастицы вблизи поверхности пузырька воздуха в жидкости под действием силы светового давления / Е. В. Матук, Л. С. Гайда, Д. В. Гузатов // Проблемы физики, математики и техники. – 2015. – № 3. – С.17–20.

6. Климов, В. В. Наноплазмоника / В. В. Климов. – Москва : Физмалит, 2009. – 480 с.

7. Johnson, P. B. Optical constants of the noble metals / P. B. Johnson, R. W. Christy // Phys. Rev. B. – 1973. – V. 6, № 12. – P. 4370–4379.

The paper presents the results of theoretical studies of the effect of light pressure forces on gold, copper and silver nanoparticles in the form of a disk with different values of the permittivity in the liquid. Dependences of the gradient force, absorption and scattering forces for nanoparticles of different chemical composition on the displacement in a field of a focused laser beam of a Gaussian form are obtained.

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

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

УДК 549.5:536.413:537.31/.32:665.654

Г. И. МИНАКОВ, А. В. КРИЩУК

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ СЛОИСТЫХ КОБАЛЬТИТОВ ВИСМУТА И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Твердофазным методом синтезирована керамика состава $\text{Bi}_2Me_2\text{Co}_{x-0,1}M_{0,1}\text{O}_y$ (Me = Ca, Sr; x = 1,7; 1,8; M = Zn, Mn), изучены ее кристаллическая структура, тепловое расширение и электрофизические свойства. Установлено, что наилучшие термоэлектрические свойства при 1000 К демонстрирует керамика $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_{1,7}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_y$ и $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,7}\text{O}_y$.

В то время как мировое энергопотребление с каждым годом возрастает, запасы основного энергоносителя (ископаемого углеводородного топлива) истощаются. В этих условиях необходимым становится разработка альтернативных источников энергии. В качестве таких источников выступают энергия солнца и атома, воды и ветра, биотоплива и др. Вместе с тем, огромным возобновляемым источником энергии является теплота, выделяющаяся в окружающую среду при работе промышленных предприятий, автотранспорта и др.

Явление термоэлектричества состоит во взаимопревращении тепловой и электрической энергии и лежит в основе разработки материалов для производства энергии из тепла, а также для охлаждения под действием электрического тока. Для достижения высоких значений термоэлектрической добротности требуется создать материал, который обладает высокой электропроводностью, большой термо-ЭДС и низкой теплопроводностью. В последние годы высокая термоэлектрическая эффективность была обнаружена у оксидных соединений различных классов: слоистых кобальтитов натрия, кальция и висмута-кальция, перовскитных кобальтитов РЗЭ (проводники *p*-типа), перовскитных титанатов и плюмбатов ЩЗЭ (проводники *n*-типа).

Целью настоящей работы являлось исследование влияния катионного состава керамики на основе слоистых кобальтитов висмута и щелочноземельных элементов (стронция, кальция) на ее кристаллическую структуру, физико-химические и функциональные (термоэлектрические) свойства. Для достижения поставленной цели керамическим методом из оксидов висмута, кобальта (II, III), марганца (III), цинка и карбонатов кальция, стронция на воздухе при температуре 1073 в течение 12 часов были синтезированы твердые растворы $Bi_2Me_2Co_{x-0,1}M_{0,1}O_y$ (Me = Ca, Sr; x = 1,7; 1,8; M = Zn, Mn), проведено спекание на воздухе в течение 12 часов при температуре 1133 К ($Bi_2Ca_2Co_{1.6}M_{0,1}O_y$) или 1113 К ($Bi_2Sr_2Co_{1.7}M_{0,1}O_y$), изучены кристаллическая структура, электропроводность, термо-ЭДС полученной керамики, рассчитан фактор мощности.

Все синтезированные образцы были однофазными в пределах погрешности РФА (исключая соединение $Bi_2Sr_2Co_{1,7}Zn_{0,1}O_y$, на дифрактограмме которого кроме пиков главной фазы слоистого кобальтита висмута-стронция наблюдаются также пики примесной фазы). Установлено, что частичное замещение кобальта марганцем или цинком в кобальтитах $Bi_2Me_2Co_xO_y$ (Me = Ca, Sr) не влияет на кристаллическую структуру образцов, а только лишь на параметры кристаллической решетки. Кажущаяся плотность спеченной керамики изменялась в диапазоне 4,19-5,00 г/см³. Величины коэффициента линейного термического расширения (КЛТР) твердых растворов $Bi_2Me_2Co_{x-0,1}M_{0,1}O_y$ (Me = Ca, Sr; x = 1,7; 1,8; M = Mn, Zn) изменялись в интервале (10,6-12,6)· 10^{-6} K⁻¹ и были существенно выше, чем для незамещенных кобальтитов $Bi_2Ca_2Co_{1,7}O_y$ ($9,68\cdot10^{-6}$ K⁻¹) и $Bi_2Sr_2Co_{1,7}O_y$ ($11,5\cdot10^{-6}$ K⁻¹). Наблюдаемое увеличение значений КЛТР твердых растворов на основе $Bi_2Me_2Co_xO_y$ в сравнении с базовыми незамещенными фазами вызвано, по нашему мнению, увеличением степени ангармоничности колебаний металл-кислород в их структуре при частичном замещении кобальта марганцем.

Все изученные образцы являлись проводниками *p*-типа, причем характер проводимости твердых растворов $Bi_2Sr_2Co_{1,6}M_{0,,1}O_y$ (M = Mn, Zn) изменялся от полупроводникового до металлического в области температур 800–900 K, в то время как для твердых растворов $Bi_2Ca_2Co_{1,6}M_{0,,1}O_y$ (M = Mn. Zn) во всем исследованном интервале температур характер проводимости был полупроводниковым. Следует отметить, что для некоторых образцов ($Bi_2Sr_2Co_{1,8}O_y$, $Bi_2Sr_2Co_{1,7}Mn_{0,1}O_y$) характер проводимости менялся еще раз от металлического к полупроводниковому вблизи 950–1000 K. Электрическая проводимость $Bi_2Ca_2Co_{1,7}O_y$ резко

уменьшалась при замещении кобальта марганцем или цинком. Для Bi₂Sr₂Co_{1,8}O_y при таком замещении величины электропроводности при низких температурах уменьшались, однако при высоких температурах – увеличивались.

Величины коэффициента термо-ЭДС всех исследованных образцов увеличивались (для $Bi_2Ca_2Co_{1,7}O_y$ уменьшались) с ростом температуры. Практически для всех образцов при относительно высоких температурах (например, вблизи 600 К для $Bi_2Ca_2Co_{1,6}Mn_{0,1}O_y$, и вблизи 900 К для $Bi_2Sr_2Co_{1,8}O_y$) величины коэффициента Зеебека уменьшались с ростом температуры. Наблюдаемые на температурных зависимостях коэффициента термо-ЭДС аномалии, также как и аномалии на температурных зависимостях электрической проводимости, очевидно, вызваны изменением кислородной стехиометрии и спинового состояния ионов кобальта в кристаллической структуре образцов. Максимальные величины коэффициента Зеебека наблюдались для твердого раствора $Bi_2Sr_2Co_{1,7}Mn_{0,1}O_y$ (порядка 160 мкВ/К в интервале температур 900–1000 К).

Фактор мощности образцов Bi₂Ca₂Co_{1,7}O_y уменьшался с ростом температуры, а для всех остальных образцов немонотонно изменялся с увеличением температуры, проходя через максимум в интервале 800–900 К в зависимости от состава. Подобный максимум на зависимостях для исследованных кобальтитов связан с максимумом на температурных зависимостях электропроводности и коэффициента термо-ЭДС. Максимальные величины фактора мощности наблюдались для твердых растворов Bi₂Ca₂Co_{1,7}O_y, Bi₂Sr₂Co_{1,7}Mn_{0,1}O_y – 18,5 и 13,5 мкВт/(м·K²) при температурах 300 и 900 К соответственно. При 1000 К наибольшие значения фактора мощности обнаружены для составов Bi₂Sr₂Co_{1,7}Mn_{0,1}O_y и Bi₂Ca₂Co_{1,7}O_y – 10,1 и 10,6 мкВт/(м·K²) соответственно.

Таким образом, наилучшими термоэлектрическими свойствами среди изученных материалов при 1000 К обладает керамика состава $Bi_2Sr_2Co_{1.7}O_v$ и $Bi_2Ca_2Co_{1.7}O_v$.

Работа выполнена в рамках ГПНИ «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии» подпрограммы «Материаловедение и технологии материалов» (задание 1.26).

By means of solid-state reactions method the $Bi_2Me_2Co_{x-0,1}M_{0,1}O_y$ (Me = Ca, Sr; x = 1,7; 1,8; M = Zn, Mn) ceramics was prepared and its crystal structure, thermal expansion and electrophysical properties were studied. It was found, that the best thermoelectric properties at 1000 K shows the ceramic samples $Bi_2Sr_2Co_{1,7}Mn_{0,1}O_y$ and $Bi_2Ca_2Co_{1,7}O_y$.

Минаков Григорий Игоревич, студент 3 курса факультета химической технологии и техники БГТУ, Минск, Беларусь, gregadres6500@mail.ru.

Крищук Анастасия Васильевна, студентка 3 курса факультета химической технологии и техники БГТУ, Минск, Беларусь, nastya.Krischuk@mail.ru.

Научные руководители – Клындюк Андрей Иванович, кандидат химических наук, доцент кафедры физической, коллоидной и аналитической химии БГТУ, Минск, Беларусь, klyndyuk@belstu.by.

Чижова Екатерина Анатольевна, кандидат химических наук, доцент кафедры физической, коллоидной и аналитической химии БГТУ, Минск, Беларусь, kato_@rambler.ru.

УДК 54-31+537.226

Г. И. МИНАКОВ

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ СЛОИСТОГО ТИТАНАТА ВИСМУТА

Твердофазным методом синтезирована керамика состава $Bi_{3.85}Ln_{0.15}Ti_3O_{12}$ (Ln - Pr, Nd), изучены ее кристаллическая и микроструктура, тепловое расширение и электрофизические свойства. Установлено, что при фазовом переходе сегнетоэлектрик — параэлектрик ТКЛР керамики скачкообразно возрастает, а энергия активации электропроводности на постоянном токе уменьшается.

Соединение $Bi_4Ti_3O_{12}$ является трехслойной (n = 3) фазой Ауривиллиуса и представляет собой сегнетоэлектрик с высокой температурой Кюри ($T_C = 948$ К [1]). Способность сохранять сегнетоэлектрические свойства в широком интервале температур позволяет рассматривать слоистый титанат висмута как перспективный материал для радио-, акусто- и оптоэлектроники, пригодный для изготовления оптических дисплеев, пьезоэлектрических преобразователей, фильтров, радиотехнических конденсаторов, а также запоминающих устройств различных типов. Так, например, в качестве материала для энергонезависимых запоминающих устройств рассматривается лантанзамещенный титанат висмута $Bi_{3.25}La_{0.75}Ti_3O_{12}$, который по ряду функциональных характеристик превосходит такие традиционный сегнетоэлектрики, как титанат–цирконат свинца PbTi_{1-x}Zr_xO₃ или танталат висмута–стронция SrBi₂Ta₂O₉ [2].

Целью настоящей работы являлось исследование влияния замещения ионов висмута ионами празеодима и неодима на кристаллическую структуру, тепловое расширение и электрофизические свойства образующихся при этом твердых растворов на основе титаната висмута. Твердофазным методом получена керамика состава Bi_{3.85}Ln_{0.15}Ti₃O₁₂ (Ln – Pr, Nd), определены параметры ее кристаллической структуры, изучены микроструктура, тепловое расширение, электропроводность, термо-ЭДС и диэлектрические свойства.

Согласно результатам ЭЗМА и РФА, керамика $Bi_{3.85}Pr_{0.15}Ti_3O_{12}$, $Bi_{3.85}Nd_{0.15}Ti_3O_{12}$ имела заданный катионный состав и была однофазной, а ее структура соответствовала структуре базового титаната висмута. Параметры кристаллической структуры изученных твердых растворов, с учетом погрешности, практически не отличались от таковых для $Bi_4Ti_3O_{12}$. Найдено, что частичное замещение висмута празеодимом в $Bi_4Ti_3O_{12}$ приводит к увеличению размера зерен керамики и ее частичному текстурированию, а замещение висмута неодимом – к уменьшению размера зерен керамики.

Установлено, что материалы на основе титаната висмута с замещением ионов висмута ионами празеодима или неодима являются полупроводниками *p*-типа, величина температуры Кюри, температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР), электропроводности и диэлектрических потерь которых ниже, а диэлектрической проницаемости – выше, чем для незамещенного титаната висмута. Коэффициент термо-ЭДС $Bi_{3.85}Pr_{0.15}Ti_3O_{12}$, $Bi_{3.85}Nd_{0.15}Ti_3O_{12}$ имеет, с учетом погрешности эксперимента, такие же значения, как и для незамещенного $Bi_4Ti_3O_{12}$. Найдено, что при фазовом переходе сегнетоэлектрик \rightarrow параэлектрик ТКЛР керамики скачкообразно возрастает (для твердого раствора $Bi_{3.85}Pr_{0.15}Ti_3O_{12}$ от $9.1\cdot10^{-6}$ K⁻¹ до $13.5\cdot10^{-6}$ K⁻¹), а энергия активации электропроводности на постоянном токе (E_A) уменьшается (для $Bi_{3.85}Pr_{0.15}Ti_3O_{12}$ от 1.56 эВ до 0.49 эВ), причем частичное замещение в $Bi_4Ti_3O_{12}$ висмута празеодимом или неодимом приводит к снижению E_A керамики как в сегнетоэлектрической, так и в параэлектрической области.

Температура Кюри керамики $Bi_{3.85}Pr_{0.15}Ti_3O_{12}$, $Bi_{3.85}Nd_{0.15}Ti_3O_{12}$ была частотно независимой, из чего следует, что эти материалы являются нормальными сегнетоэлектриками. Увеличение частоты переменного электрического тока приводило к существенному снижению диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь керамики вследствие уменьшения числа вкладов в ее поляризацию при высоких частотах. Значения констант (C, Θ) в уравнении Кюри–Вейсса ($\varepsilon = C/(T - \Theta)$) для образца $Bi_{3.85}Pr_{0.15}Ti_3O_{12}$ составили $C = 1.63 \cdot 10^5$ К и $\Theta = 821$ К, причем величина константы Кюри–Вейсса (C) полученной нами керамики имеет тот же порядок, что и для такого известного диэлектрика, как $BaTiO_3$ ($C = 1.7 \cdot 10^5$ K [3]).

Согласно результатам комплексной импедансной спектроскопии, электросопротивление керамики Ві_{3.85}Pr_{0.15}Ti₃O₁₂, Ві_{3.85}Nd_{0.15}Ti₃O₁₂ определяется, главным образом, электросопротивлением зерен, а значение энергии активации внутризеренной проводимости для образца $Bi_{3.85}Pr_{0.15}Ti_3O_{12}$ составляет 0.65 эВ. Значения энергии активации релаксации титаната $Bi_{3.85}Pr_{0.15}Ti_3O_{12}$ на межзеренных границах и внутри зерен составили 0.60 эВ и 0.44 эВ соответственно, причем первое значение близко к величине энергии активации внутризеренной проводимости керамики (0.65 эВ). Данные спектроскопических исследований указывают на то, что керамика $Bi_{3.85}Pr_{0.15}Ti_3O_{12}$, $Bi_{3.85}Nd_{0.15}Ti_3O_{12}$ является электрически негомогенной, а релаксационные процессы в ней носят недебаевский характер.

Работа выполнена в рамках ГПНИ «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии» подпрограммы «Материаловедение и технологии материалов» (задание 1.17).

Список литературы

1. Scott, J. F. Ferrolectric memories / J. F. Scott, C. A. Araujo // Science. - 1989. - V. 246. - P. 1400-1405.

2. Lanthanum-subsituted bismuth titanate for use in non-volatile memories / B. H. Park [et al] // Nature. -1999. - V.401. - P.682-684.

3. Kumar, S. Structural and dielectric properties of $Bi_4Ti_2Nb_{0.5}Fe_{0.5}O_{12}$ / S. Kumar, K. B. R. Varma // Solid State Commun. – 2008. – V. 146. – P. 137–142.

By means of solid-state reactions method the $Bi_{3.85}Ln_{0.15}Ti_3O_{12}$ (Ln - Pr, Nd) ceramics was prepared and its crystal and microstructure, thermal expansion and electrophysical properties were studied. It was found, that at the phase transition of ferroelectric phase to paraelectric phase LTEC values of ceramics increases jumpwise, but the activation energy of electrical conductivity at direct current decreases.

Минаков Григорий Игоревич, студент 3 курса факультета химической технологии и техники специальности «химическая технология неорганических веществ, материалов и изделий» БГТУ, Минск, Беларусь, gregadres6500@mail.ru.

Научный руководитель – *Клындюк Андрей Иванович*, кандидат химических наук, доцент кафедры физической, коллоидной и аналитической химии БГТУ, Минск, Беларусь, klyndyuk@belstu.by.

УДК 535.016

где

НГУЕН ФАМ КУИНЬ АНЬ

ГЕНЕРАЦИЯ БЕССЕЛЕВЫХ ПЛАЗМОН-ПОЛЯРИТОНОВ В ТОНКОМ СЛОЕ ГИПЕРБОЛИЧЕСКОГО МЕТАМАТЕРИАЛА С ЭКСТРЕМАЛЬНО БОЛЬШОЙ АНИЗОТРОПИЕЙ

Найдено условие генерации бесселевых плазмон-поляритонов в слое гиперболического метаматериала (ГММ) с экстремально большой анизотропией, созданного на основе многослойной металлодиэлектрической структуры TiO/Ag. Численно исследовано, как влияет на характеристики плазмон-поляритона изменение толщины слоя ГММ, положение и толщины окружающих его диэлектрических слоев.

В 1987 г. Дурнин предложил новый тип волн, получивших название бесселевых световых пучков (БСП). Их особенностями являются бездифракционная природа и способность к самовосстановлению волнового фронта после препятствий [1]. Одна из возможностей использования преимуществ БСП для микроскопии заключается в формировании бесселевых плазмон-поляритонов (БПП) – квазибездифракционных световых полей, формируемых на границе сред с различающимися по знаку диэлектрическими проницаемостями. Представляет интерес исследовать возможность генерации БПП в метаматериалах с экстремально большой анизотропией. Данная проблема будет решена в настоящей работе.

Рассмотрим ТМ-поляризованный бесселев световой пучок т-го порядка падает на слой гиперболического метаматериала с толщиной L_c, расположенный между двумя диэлектрическими слоями (промежуточным и защитным) с диэлектрическими проницаемостями и толщинами ε₁, L₁ и ε₂, L₂ соответственно, которые отделяют его от диэлектрической подложки и внешней диэлектрической среды (их проницаемости равны ε₀ и ε₃). Гиперболический метаматериал сформирован на основе наноструктуры, образованной чередующимися слоями металла Ag и диэлектрика ITO с проницаемостями и толщинами соответственно ϵ_m , d_m и ϵ_d , d_d Данную наноструктуру в приближении эффективной среды можно рассматривать как одноосный материал, диэлектрические свойства которого описываются диэлектрической тензором проницаемости $\hat{\varepsilon} = diag\{\varepsilon_t, \varepsilon_t, \varepsilon_t\}, \ \varepsilon_t = (1-f)\varepsilon_d + f\varepsilon_m; \varepsilon_t^{-1} = (1-f)/\varepsilon_d + f/\varepsilon_m,$ здесь $f = d_m/(d_m + d_d)$ – фактор заполнения (объемная доля металла в наноструктуре) [2]. Проницаемость металла описывается модифицированной формулой Друде: $ε_m(\omega) = ε_{\infty} - \omega_p^2 / (\omega^2 + i\omega\Gamma) = ε_{\infty} - \omega_p^2 / (\omega^2 + \Gamma^2) + i\omega_p^2 \Gamma / [\omega(\omega^2 + \Gamma^2)], \quad \text{где} \quad \omega = 2\pi c/\lambda - \text{циклическая частота},$ $\omega_{\rm p}$ –плазменная частота, $\epsilon \infty$ – константа, Γ = V_F/l – константа затухания, V_F – скорость Ферми, l – длина свободного пробега электронов в объёмном металле. Расчет показывает, что на длине волны λ_{s} = 414 нм рассматриваемый метаматериал обладает экстремально большой анизотропией, когда $Re(\varepsilon_l) \approx 0$, $Re(\varepsilon_l)^{-1} \approx 0$.

Как следует из уравнений Максвелла, продольная (z), радиальная (ρ) и азимутальная (φ) компоненты векторов электрической и магнитной напряженностей бесселева светового пучка (БСП) е-типа, распространяющегося вдоль оптической оси в одноосной среде представимы в виде:

$$E_{\rho}^{e} = i \frac{k_{ze}}{\varepsilon_{t}} J'(q\rho); E_{\varphi}^{e} = -\frac{k_{ze}}{\varepsilon_{t}} \frac{m}{q\rho} J_{m}(q\rho); E_{z}^{e} = \frac{q}{\varepsilon_{l}} J_{m}(q\rho); H_{\rho}^{e} = k_{0} \frac{m}{q\rho} J_{m}(q\rho); H_{\varphi}^{e} = ik_{0} J'(q\rho); H_{z}^{e} = 0.$$
⁽¹⁾

Здесь общий фазовый множитель $\exp[i(k_{ze}z+m\phi)]$ опущен; $k_0=2\pi/\lambda$; q и $k_{ze} = \left[k_0^2 \varepsilon_t - (\varepsilon_t/\varepsilon_l)q^2\right]^{1/2}$ соответственно поперечная и продольная компоненты волновых векторов, формирующих БСП; $J_m(q\rho), J'_m(q\rho) = \partial J_m(q\rho)/\partial (q\rho)$ — функция Бесселя m-го порядка и ее производная, m – индекс. Выражения для БСП в изотропной среде получаются из (1), если положить, что продольная и поперечная диэлектрические проницаемости равны. Используя граничные условия для векторов электрической и магнитной напряженности, можно получить уравнение, определяющее коэффициент отражения *r* данной структуры. Дисперсионное уравнение, определяющее условие существования плазмон-поляритонов в рассматриваемой структуре, находится, если положить *r*=∞:

$$F = 1 + e^{2ik_{z1}L_{1}}r_{01}^{TM}r_{1c}^{TM} + e^{2i(k_{z1}L_{1},k_{ze}L_{c},k_{z2}L_{2})}r_{01}^{TM}r_{23}^{TM} + e^{2i(k_{z2}L_{2}+k_{ze}L_{c})}r_{1c}^{TM}r_{23}^{TM} + e^{2i(k_{z1}L_{1}+k_{ze}L_{c})}r_{01}^{TM}r_{c2}^{e} + e^{2ik_{ze}L_{c}}r_{1c}^{TM}r_{23}^{e} + e^{2i(k_{z1}L_{1}+k_{z2}L_{2})}r_{01}^{TM}r_{1c}^{TM}r_{23}^{e} + e^{2i(k_{z1}L_{1}+k_{z2}L_{2})}r_{01}^{TM}r_{1c}^{TM}r_{c2}^{e} + r_{23}^{TM}r_{c2}^{e} + e^{2i(k_{z1}L_{1}+k_{z2}L_{2})}r_{01}^{TM}r_{1c}^{TM}r_{c2}^{e} + r_{23}^{TM}r_{c2}^{e} + e^{2i(k_{z1}L_{1}+k_{z2}L_{2})}r_{01}^{TM}r_{1c}^{TM}r_{c2}^{e} + r_{23}^{TM}r_{c2}^{e} + e^{2i(k_{z1}L_{1}+k_{z2}L_{2})}r_{01}^{TM}r_{1c}^{TM}r_{c2}^{e} + r_{23}^{TM}r_{c2}^{e} + r_{23}^{T}r_{c2}^{e} + r_{23}^{T}r_{c2}^{T}r_{c2}^{e} + r_{23}^{T}r_{c2}^{e} + r_{23}^{T}r_{c2}^{$$

66 ФКС XXVI: материалы конференции. – Гродно: ГрГУ, 2018

$$r_{01}^{TM} = \frac{\varepsilon_{1}k_{z0} - \varepsilon_{0}k_{z1}}{\varepsilon_{0}k_{z1} + \varepsilon_{1}k_{z0}}; r_{1c}^{TM} = \frac{\varepsilon_{o}k_{z1} - \varepsilon_{1}k_{ze}}{\varepsilon_{1}k_{ze} + \varepsilon_{o}k_{z1}}; r_{c2}^{e} = \frac{\varepsilon_{2}k_{ze} - \varepsilon_{o}k_{z2}}{\varepsilon_{o}k_{z2} + \varepsilon_{2}k_{ze}}; r_{23}^{TM} = \frac{\varepsilon_{3}k_{z2} - \varepsilon_{2}k_{z3}}{\varepsilon_{2}k_{z3} + \varepsilon_{3}k_{z2}}, k_{z0,1,2,3} = \left[k_{0}^{2}\varepsilon_{0,1,2,3} - q^{2}\right]^{1/2}$$
(3)

Введем эффективное модовое число бесселева плазмон-поляритона (БПП) $n^*=q/k_0$. Его действительная часть определяет радиус центрального максимума БПП: $R_1 = 2.4/(k_0 \text{ Re } n^*)$, а мнимая – затухание БПП в поперечном направлении. В соответствии с теорией Боде, пик производной аргумента функции F соответствует действительной части n^* , в полная ширина этого пика по уровню 0.5 – мнимой части n^* .

Рассмотрим симметричную слоистую структуру: подложка (SF10 стекло) – промежуточный диэлектрический слой (плавленый кварц) – ГММ (λ= 414нм) – защитный диэлектрический слой (плавленый кварц) - внешная диэлектрическая среда (SF10 стекло). Как показывает расчет, выполненный с использованием полученных выражений, вблизи длины волны 414 нм наблюдается уменьшение числа генерируемых бесселевых плазмон-поляритонов в структуре: если при λ= 420нм наблюдаются два пика зависимости производной аргумента функции F, соответствующих большему $n_2^* = 4,596+1,811i$ и меньшему $n_1^* = 1,992+0,024i$ эффективному модовому числу для бесселева плазмон-поляритона, то на длине волны λ= 414нм мы наблюдаем один максимум, соответствующий n*= 2,01+0,034i (рис.1). Как видно из рис.2, положение данного максимума оказывается зависящим от толщины слоя метаматериала: при увеличении L_c как действительная Re(n*), так и мнимая Im(n*) части модового числа БПП возрастают. Кроме того, из рис.26 следует, что наличие промежуточного (защитного) слоя обусловливает уменьшение Re(n*), которое тем больше, чем больше толщина дополнительного слоя. Таким образом, внесение дополнительного слоя приводит к возрастанию размера центрального максимума. При этом в присутствии промежуточных и защитных диэлектрических слоев мнимая часть модового числа БПП уменьшается. Кроме этого, когда асимметричная структура «подложка – ГММ – внешняя среда» дополняется диэлектрическим слоем, плазмонный резонанс не зависит от места его вставки в структуру, но существенно зависит от его толщины (рис. 2в).



Рисунок 1 – Зависимость производной арргумента функции F от Re(n*) для симметричной структуры "подложка (SF10 стекло) – промежуточный слой (плавленый кварц) – ГММ на основе наноструктуры ITO/Ag (f= 0,5) – защитный слой (плавленый кварц) – внешняя среда (SF10 стекло). L₁= L₂= 25нм. L_c= 70нм. λ= 414нм (a), λ= 420нм (б)



Рисунок 2 – Зависимость производной аргумента функции F от Re(n*) для структуры "подложка (стекло SF10) – промежуточный слой (плавленый кварц) – ГММ на основе структуры ITO/Ag (f=0,5) – защитный слой (плавленый кварц) - внешняя среда (стекло SF10)"; (а) для L₁= L₂= 25нм, L_c= 50нм (сплошная линия); L_c=70нм (штрихпунктирная линия); L_c= 100нм (штриховая линия); (б) L₁= L₂= 0 (сплошная линия), L₁= L₂= 15нм (пунктирная линия), L₁= L₂= 35нм (штриховая линия), L₁= L₂= 55нм (штрихпунктирная линия), L_c= 70нм; (в) L₁= 25нм, L₂= 0 (сплошная линия), L₁= 55нм, L₂= 0 (пунктирная линия), L₁= 0, L₂= 25нм (штриховая линия), L₁= 0, L₂= 55нм (штрихпунктирная линия), L₁= 414нм

Таким образом, в работе найдено дисперсионное уравнение, определяющее условие возбуждения бесселевых плазмон-поляритонов в структуре, содержащей слой одноосного метаматериала с экстремально большой анизотропией, отделенного от подложки и внешней среды дополнительными диэлектрическими слоями. Развит метод решения данного дисперсионного уравнения. Отметим, что с возрастанием толщины слоя гиперболического метаматериала радиус центрального максимума БПП нулевого порядка уменьшается. С увеличением толщины промежуточного и защитного слоев затухание БПП уменьшается. Плазмонный резонанс не зависит от места имплементации дополнительного диэлектрического слоя (промежуточного или защитного), но существенно зависит от его толщины. Полученные результаты могут быть использованы при разработке новых приборов и устройств тестирования поверхностей, основанных на использовании бесселевых плазмонполяритонов.

Список литературы

- 1. Durnin, J. Exact solutions for nondiffracting beams/ J. Durnin// J. Opt. Soc. Am. 1987. V. A4. P. 651-654.
- 2. Cai W. Optical Metamaterials: Fundamentals and Applica-tions / W. Cai, V. Shalaev // Springer. 2010. P. 11-36.

A conditions are found for the generation of Bessel plasmon polaritons in the hyperbolic metamaterial layer (HMM), based on the TiO / Ag multilayer metal-dielectric structure with an extremely large anisotropy. Numerically investigate how the thickness of the HMM layer, the position and thickness of the dielectric layers surrounding the HMM layer affect the plasmon-polariton characteristics.

Нгуен Фам Куинь Ань – аспирантка физического факультета БГУ, Минск, Беларусь, npquynhanh2010@gmail.com. Научный руководитель – *Курилкина Светлана Николаевна*, доктор физико-математических наук, профессор кафедры физической оптики и прикладной информатики, Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси, s.kurilkina@ifabel.basnet.by.

УДК 537.311.322

А. И. НИКИТИНА, А. К. ЩИТКОВЕЦ

КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА В ТВЁРДЫХ РАСТВОРАХ ГЕРМАНИЙ-КРЕМНИЙ

Структурные свойства твердых растворов $Ge_{1-x}Si_x$ (x = 0 – 0,062) изучались методом комбинационного рассеяния света (КРС). Установлено, что с увеличением доли кремния в растворе однофононный пик КРС, обусловленный колебаниями Ge-Ge, смещается в область более низких частот со скоростью $\Delta\omega_{GeGe}/\Delta x = (31,3 \pm 0,7)$ см⁻¹. В ангармоническом приближении потенциала взаимодействия атомов в кристалле из анализа смещения пика КРС найдена зависимость уменьшения постоянной решетки $Ge_{1-x}Si_x$, соответсвующая закону Вегарда $a(x) = a_{Ge} - (a_{Ge} - a_{Si})x = 5,623 - (0,25 \pm 0,3)x$ Å, с ростом содержания Si.

Исследования проводились на объемных монокристаллических образцах твердых растворов $Ge_{1-x}Si_x$ (x = 0 – 0,062) *n*-типа с удельным сопротивлением 1 Ом'єм. Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) записывались при комнатной температуре с помощью конфокального спектрометра Nanofinder HE (Lotis TII). Регистрация спектров осуществлялась по схеме обратного рассеяния, разрешение спектрометра составляло 0,3 см⁻¹. Подводимая к образцу оптическая мощность составляла 2 мВт, а диаметр возбуждающего пучка – около 1 мкм. Использовалось возбуждение излучением твердотельного лазера с длиной волны 532 нм.

На рис.1 приведены пики КРС, обусловленные колебаниями связи (Ge-Ge), при различных значениях х. Видно, что наличие примеси кремния сдвигает однофононный пик германия 1 в область более низких частот. Согласно [1], это объясняется сжатием решетки германия, при добавлении атомов кремния, что приводит к изменению силовой константы Ge-Ge связи. Зависимость максимума частоты пика от атомной доли кремния хорошо совпадает с результатами численного моделирования [1], в соответствие с которыми: $\omega_{Ge-Ge} = \omega_{Ge-Ge}^0 - 32x + 12x^2$,



Рисунок 1 – Спектр комбинационного рассеяния света в области однофононного рассеяния для Ge_{1-x}Si_x с различным содержанием кремния x: 1 – 0; 2 – 0,031; 3 – 0,062,

где ω_{Ge-Ge}^{0} (в см⁻¹) – частота оптического фонона в чистом германии, ω_{Ge-Ge} – частота оптического фонона в твердом растворе, где ω_{Ge-Ge}^{0} (в см⁻¹) – частота оптического фонона в чистом германии, ω_{Ge-Ge} – частота оптического фонона в твердом растворе.

Зависимость изменения частоты пика, обусловленного колебаниями связи Ge-Ge, от содержания кремния х (рис. 2), может быть объяснена в модели ангармонического кристалла за счет изменения длины связи между атомами при релаксации решетки в процессе образования твердого раствора. Действительно, в ангармоническом приближении следует учитывать, что возвращающая сила не подчиняются закону Гука, а нелинейно зависит от смещения [7]. Это позволяет определить зависимость параметра решетки германия от содержания неосновного компонента раствора кремния в соответствии с соотношением Грюнайзена [8] ($\omega_{Ge-Ge}^0/\omega_{Ge-Ge}$) = (V/V_0)^{*Y*Ge}, где V₀ – объем недеформированной элементарной ячейки, V – объем элементарной ячейки в твердом растворе, γ_{Ge} – параметр Грюнайзена. Для германия эти параметры имеют следующие значения: постоянная решетки a_{Ge} = 0,56579 нм, параметр Грюнайзена для связи Ge-Ge γ_{Ge} = (1,1 – 1,15) в диапазоне (0,0 < x < 0,10) [2], ω_0 = 300 см⁻¹. На основании соотношения Грюнайзена найдена зависимость постоянной решетки в твердом растворе Ge_{1-x}Si_x от x, которая представлена на рис.2.



Рисунок 2 – Зависимость постоянной решётки твёрдых растворов $Ge_{1-x}Si_x$ от x

Сплошной линией на этом рисунке приведена аппроксимация, соответствующая линейному закону Вегарда $a(x) = a_{Ge} - (a_{Ge} - a_{Si})x = 5,623 - (0,25 \pm 0,3)x$, Å [10].

Список литературы

1. Wenli, Z., Tinghui, L. Compositional dependence of Raman frequencies in SiGe alloys // J. Semicond, 2012. – V. 33, № 11, 112001–5.

2. Sui, Z., Burke, H. H., Herman, I. P. Raman scattering in germanium-silicon alloys under hydrostatic pressure // Phys. Rev. B., 1993. – V. 48. – P. 2162–2168.

The structural properties of Ge1-xSix solid solutions (x = 0–0.062) were studied by the Raman scattering method (Raman scattering). It was found that with an increase in the fraction of silicon in the solution, the single-phonon peak of Raman scattering, caused by Ge-Ge oscillations, shifts in the range of lower frequencies with the velocity $\Delta\omega$ GeGe / $\Delta x = (31.3 \pm 0.7)$ cm-1. In the anharmonic approximation of the possibility of interaction in a crystal from the analysis of the shift of the Raman peak, the dependence of the Ge1-xSix lattice constant, the corresponding Vegard $a(x) = a_{Ge} - (a_{Ge} - a_{Si})x = 5,623 - (0,25\pm0,3)x$ Å law, is found with the Si content increasing.

Никитина Александра Вячеславовна, студентка 3 курса физического факультета БГУ, Минск, Беларусь.

Щитковец Анна Константиновна, студентка физического факультета БГУ, Минск, Беларусь, alexandra.nikitsina@mail.ru.

Научные руководители – Покотило Юрий Мефодиевич, 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.

УДК 544.022, 546.03, 546.04

Е. В. ОСАКОВИЧ, С. А. БАШКИРОВ, А. В. СТАНЧИК, В. С. ГЕККЕЛЬ

ВЛИЯНИЕ ТИПА ПОДЛОЖКИ НА МИКРОСТРУКТУРУ ТОНКИХ ПЛЁНОК Cu2ZnSnS4

CZTS является четырехкомпонентным I_2 -II-IV-VI₄ прямозонным полупроводниковым материалом *p*-типа проводимости с шириной запрещенной зоны $E_g \sim 1.5$ эВ, обладающим высоким коэффициентом оптического поглощения >10⁴ см⁻¹. В настоящей работе представлено исследование влияния материала подложки на микроструктуру тонких пленок CZTS, полученных путем сульфиризации последовательно электрохимически осажденных металлов Cu/Sn/Zn.

Полупроводниковое соединение Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) вызывает повышенный интерес в качестве перспективного светопоглощающего материала для замены Cu(In, Ga)(S, Se)₂ (CIGS) и CdTe в тонкопленочных солнечных элементах. Несмотря на доказанную эффективность последних, их доля на мировом энергетическом рынке остается низкой из-за редкости и высокой стоимости In и Ga, а также токсичности Cd. В качестве альтернативы, был разработан материал CZTS, призванный преодолеть проблемы своих предшественников. CZTS является четырехкомпонентным I₂-II-IV-VI₄ прямозонным полупроводниковым материалом *p*-типа проводимости с шириной запрещенной зоны $E_g \sim 1,5$ эВ, обладающим высоким коэффициентом оптического поглощения (>10⁴ см⁻¹) в видимом диапазоне [1,2]. Каждый компонент CZTS широко распространен в природе и безвреден для окружающей среды в используемых количествах. Последний зарегистрированный рекорд эффективности преобразования для солнечного элемента на базе CZTS составляет 11 % [3] с теоретическим пределом около 32 % [4].

Среди различных вакуумных и невакуумных методов синтеза пленок CZTS наиболее перспективным из-за его низкой стоимости и масштабируемости является электрохимическое осаждение металлических прекурсоров Cu-Sn-Zn с последующим их отжигом в серосодержащих средах (сульфирация). Наивысшая эффективность преобразования для солнечных элементов на основе CZTS, полученных из электрохимически осажденных металлических прекурсоров, составляет 8 % [5]. Однако влияние побочных фаз, отклонений в стехиометрии и особенностей морфологии поверхности на функциональность пленок CZTS в качестве поглощающих слоев в солнечных элементах по-прежнему требует дальнейших систематических исследований.

Для получения тонкопленочного солнечного элемента высокой эффективности, очень важно использовать наиболее подходящие материалы для подложки и тылового контакта. Общие требования включают омический тип контакта и его химическую стабильность в условиях сульфиризации. Наиболее часто используемый материал подложки для тонкопленочных солнечных элементов CIGS и CZTS – это стекло покрытое тонким слоем Мо. Однако ряд металлов, включая Та, Ті и др. также отвечают требованиям указанным выше. Более того, использование металлических фольг в качестве гибких подложек открывает дополнительные практические преимущества. В предыдущих работах мы уже изучали влияние материала подложки на микроструктуру Cu₂ZnSnSe₄ (CZTSe) [6]. В настоящей работе представлено исследование влияния материала подложки на микроструктуру тонких пленок CZTS, полученных путем сульфиризации электрохимически осажденных прекурсоров металлов Cu / Sn / Zn.

Тонкие пленки CZTS были получены из последовательно электрохимически осажденных прекурсоров металлов Cu/Sn/Zn на подложках из фольги Mo, Ti и Ta, путем их сульфиризации при 450°C в течение 1 ч. Фазовый состав материалов исследовали методом рентгенофазового анализа (XRD) с использованием дифрактометра D8 Advance (Bruker AXS) с излучением CuK α ($\lambda = 1,5418$ Å). Анализ фазового состава проводился с использованием базы данных Crystallography Open Database (COD). Параметры решетки, размеры

зерен и значения микронапряжений для CZTS, CuS и материала подложки оценивались с использованием программного пакета «MAUD» [7]. Для подтверждения фазового анализа материалов проводились измерения комбинационного рассеяния с использованием конфокального рамановского спектрометра Nanofinder HE (LOTIS TII) со спектральным разрешением более 3 см⁻¹. Морфологию поверхности пленок CZTS исследовали с помощью сканирующей электронной микроскопии (SEM) с использованием электронного микроскопа Helios Nanolab 650 (компания FEI). Химический состав пленок был определен методом энергодисперсионного рентгеновского микроанализа (EDX) с помощью спектрометра Oxford Instruments.

На каждой подложке были сформированы поликристаллические пленки CZTS со структурой кестерита. Параметры решетки CZTS в пленках составляют $a = 5,414 \pm 0,003$ Å, $c = 10,85 \pm 0,02$ Å для подложки Мо, $a = 5,415 \pm 0,001$ Å, $c = 10,78 \pm 0,01$ Å для подложки Ті и $a = 5,420 \pm 0,003$ Å, $c = 10,84 \pm 0,01$ Å для подложки Та. CZTS имеет средний размер зерна около 53, 80 и 68 нм для подложек из Мо, Ті и Та соответственно. На снимках поверхности пленок можно наблюдать два типа кристаллитов, соответствующих фазам CZTS и CuS. В составе наблюдается повышенное содержание Си и присутствие побочных фаз CuS и ZnS. Бинарные сульфиды MoS₂ и TaS₂ также были найдены в пленках, нанесенных на фольги Мо и Та соответственно.

Было выявлено, что избыток Cu в пленках уменьшается в зависимости от используемого материала подложки: от Mo к Ta и Ti соответственно, что приводит к меньшему образованию вторичной фазы CuS. Наибольшие значения размера зерна наблюдаются для пленок с самым низким отклонением от стехиометрии. Разницу в среднем размере кристаллитов CZTS можно объяснить отклонениями от стехиометрии, приводящими к образованию побочных фаз, которые, в свою очередь, вызывают остаточные напряжения в кристаллической решетке, мешающие нормальному росту CZTS.

Результаты этого исследования будут использованы для дальнейшего развития технологии производства тонкопленочных пленок CZTS.

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (Ф17РМ-089) и в рамках Белорусской государственной программы научных исследований «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии» (МАТТЕХ 1.06).

Список литературы

1. H. Katagiri, M. Nishimura, T. Onozawa, S. Maruyama, M. Fujita, T. Sega, T. Watanabe. PCC-Nagaoka'97, IEEE, p. 1003 (1997).

2. Fernandes, P. A., Salomé, P. M. P. and da Cunha, A. F. Cu_xSnS_{x+1} (x = 2, 3) thin films grown by sulfurization of metallic precursors deposited by dc magnetron sputtering. Phys. Status Solidi (c), Vol. 7, pp. 901–904. doi:10.1002/pssc.200982746 (2010).

3. K. Sun, C. Yan, F. Liu, J. Huang, F. Zhou, J. A. Stride, M. Green, X. Hao. Over 9% efficient kesterite Cu_2ZnSnS_4 solar cell fabricated by using Zn_{1-x} Cd_xS Buffer Layer. Adv. Energy Mater. 6, 1600049 (2016).

4. M. P. Paranthaman, W. Wong-Ng, R.N. Bhattacharya. Semiconductor Materials for Solar Photovoltaic Cells. Springer International Publishing, Switzerland (2016).

5. Jiang, F., Ikeda, S., Harada, T., Matsumura, M. Pure Sulfide Cu₂ZnSnS₄ Thin Film Solar Cells Fabricated by Preheating an Electrodeposited Metallic Stack. Adv. Energy Mater., 4: 1301381. doi: 10.1002/aenm.201301381 (2014).

6. A.V. Stanchik, V. F. Gremenok, S. A. Bashkirov, M. S. Tivanov, R. L. Juskenas, G. F. Novikov, R. Giraitis, and A. M. Saad. Microstructure and Raman scattering of Cu₂ZnSnSe₄ thin films deposited onto flexible metal substrates. Semiconductors Vol. 52, pp. 215–220 (2018).

7. MAUD (Material Analysis Using Diffraction): a user friendly Java program for Rietveld Texture Analysis and more. L. Lutterotti, S. Matthies and H.R. Wenk. Proceeding of the Twelfth International Conference on Textures of Materials (ICOTOM-12). Vol. 1, p. 1599 (1999).

CZTS is a I₂-II-IV-VI₄ quaternary p-type semiconductor material with a kesterite/stannite structure. CZTS posses direct band gap of about 1.5 eV and a large absorption coefficient (> 10^4 cm^{-1}) in the visible spectral range. This paper presents the investigation of substrate material effect on the microstructure of CZTS thin films obtained by sulfurization of electrochemically deposited Cu/Sn/Zn stack precursors.

Осакович Евгений Викторович, аспирант лаборатории физики твёрдого тела, Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению, Минск, Беларусь, eugene.osakovich@gmail.com.

Станчик Алёна Викторовна, аспирант лаборатории физики твёрдого тела, Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению, Минск, Беларусь.

Геккель Владимир Сергеевич, аспирант лаборатории физики твёрдого тела, Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению, Минск, Беларусь.

Научный руководитель – *Башкиров Семен Александрович*, кандидат физико-математических наук, Научнопрактический центр НАН Беларуси по материаловедению, Минск, Беларусь. УДК 621.315.592

Ш. Н. ПАНЦУЛАЯ, В. А. МАКАРСКИЙ

КОНДЕНСАТОРНЫЕ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ ПЛЁНОК НАНОСТРУКТУРИОВАННОГО ДИОКСИДА ТИТАНА

Представлены результаты исследования электрических свойств пленок диоксида титана, в зависимости от температуры, времени и размеров зерен. Были исследованы электрические свойства пленок диоксида титана также как и их зависимость от структуры диоксида титана, температуры. По результатам исследований рассматривается целесообразность использование диоксида титана в качестве конденсаторных структур.

Диоксид титана (TiO₂) является важным коммерческим материалом и широко используется во многих сферах жизни. Чаще всего диоксид титана используют при фотокатализе, в солнечной энергетике и газовых сенсорах.

Получаемые пленки диоксида титана различаются по физическим и химическим свойствам в зависимости от структуры пленки, химической композиции и присутствия допантов.

В литературе указывается на несколько способов получения тонких пленок диоксида титана: ультразвуковой распылительный пиролиз, химическое осаждение, жидкофазное осаждение и золь-гель метод [1]. При этом золь-гель метод показывает хорошие результаты при формировании пленок диоксида титана. Благодаря прямой зависимости между диэлектрической проницаемостью и коэффициентом отражения, диоксид титана представляет интерес при использовании в электронике. В данном докладе обсуждается возможность создания конденсаторных структур на основе пленок диоксида титана для улучшения эффективности фотокатализа.

Образцы диоксида титана создавались по золь-гель методу.

Для создания золя использовался этанол (C_2H_5OH) и бутанол-1 (C_4H_9OH), которые смешивались в соотношении 1:1. После этого в раствор добавлялся ацетилацетон ($C_5H_8O_2$). Далее, раствор перемешивался и в процессе перемешивания, путем пипетирования добавлялись тетраизопропоксид титана ($C_{12}H_{28}O_4Ti$) и дистиллированная вода. После 20 минут перемешивания в золь засыпался порошок TiO₂. Было подготовлено 3 раствора золей с микроструктурированным, наноструктурированным и смесью (1:1) порошков TiO₂.

В качестве подложки использовался предварительно очищенный алюминий. Алюминий погружался в раствор соответствующего золя на 1 минуту, после чего подвергался сушке в печи в воздушной атмосфере при температуре 200 °C течении 3 минут. Таким образом было нанесено 3 слоя общей толщиной около $1,5 \square 10^{-7}$ м, после чего проводился отжиг образцов в муфельной печи при 500 °C в течении 30 в воздушной атмосфере.

При погружении в золь на поверхности алюминия происходят следующие последовательные реакции:

$$\equiv Ti - OR + H_2 O \Leftrightarrow \equiv Ti - OH + ROH;$$
$$\equiv Ti - OR + Ti - OH \Leftrightarrow \equiv Ti - O - Ti \equiv +ROH;$$

 \equiv Ti – OH+ \equiv Ti – OH $\Leftrightarrow \equiv$ Ti – O – Ti \equiv + H₂O, где R – C₃H₇. В процессе отжига из золя формировался гель. Для создания конденсаторной структуры использовался контактол – проводящая серебросодержащая паста. Для повышения достоверности результатов

на каждом образце было создано по несколько конденсаторных структур. Измерения емкостных характеристик проводились на приборе Е7-24 на различных контактах образцов. Измерения проводились при частоте 10 кГц, измерительном напряжении 40 мВ. Результаты измерений представлены в таблице 1.

	Номер структуры	С _р , пФ	С _s , пФ	R _s , кОм	R _p , МОм	Q
L X	1	208	210	5	1,2	15,5
уук Ный	2	133	132	8,3	1,61	15
crp	3	253	253	2,9	1,27	21
ров	4	309	308	3,27	78	15,5
ии риј	5	156	157	7,19	1,4	14
N X	6	264	267	4	950	15
Нанострук турирован ный	7	150	179	385	2,73	2,3
	8	173	210	353	1,86	2
	9	154	187	370	2,37	2,27
	10	99	112	513	4,5	2,71
	11	123	143	467	2,99	2,31
Смесь микро- и наностр уктурир	12	400	490	119	1,28	2,7
	13	422	510	121	1	2,5
	14	233	270	200	2,16	2,9
	15	227	259	190	2,4	3,7

Таблица 1 – Емкостные характеристики конденсаторных структур диоксида титана

72 ФКС XXVI: материалы конференции. – Гродно: ГрГУ, 2018

16	342	298	158	1,7	2,86
17	269	311	167	1,9	2,9

В данной таблице С_{р.} R_р и С_s, R_s – соответственно, емкость и сопротивление при параллельной и последовательной эквивалентных схемах замещения, Q – добротность.

Как видно из таблицы 1, добротность данных образцов довольно низкая для использования в качестве конденсаторов, соответственно, необходимо улучшение технологии производства образцов и дополнительные исследования. Следует обратить внимание на значительное увеличение в добротности в образцах, сформированных с использованием микроструктурированного диоксида титана. Подобное различие объясняется крупной пористостью данных образцов и наличием воздуха в порах между гранулами диоксида титана.

С целью выяснения причин невысоких значений добротности были проведены исследования по поведению добротности в диапазоне температур при нагреве и охлаждении.



Рисунок 1 – Зависимость добротности образца от температуры

Из рисунка видно различие результатов при нагреве и охлаждении – это, предположительно, объясняется десорбцией воды и релаксацией на греницах раздела «TiO₂/Al» и «TiO₂/контактол». Учитывая, что при нагреве происходит десорбция воды, разумно предполагать, что кривая добротности при охлаждении (большее значение Q) и отсутствие максимума при 70 °C связано с окончанием процесса десорбции и стабилизацией свойств поверхностных состояний.

После температурных измерений на образце с микроструктурированным диоксидом титана путем постепенного повышения напряжения вплоть до пробоя конденсаторной структуры было оценено пробивное напряжение которое находится в пределах 6-8 В. Рассчитанная электрическая прочность *Е*проб составила 53 кВ/мм.

Список литературы

1. Гапоненко, Н. В. Пленки, сформированные золь-гель методом на полупроводниках и мезопористых матрицах / Н. В. Гапоненко. – Минск. : Бел. Наука, 2003. – 136с

The project presents research results of electrical properties of titanium dioxide films as a function of temperature, time and grain structure. Electrical properties of titanium dioxide films were researched, as well as their dependence on the structure of titanium dioxide, temperature and time. According to the results of the study, possible usage of titanium dioxide films as conductors is considered.

Панцулая Шота Нукриевич, магистрант факультета радиоэлектроники БГУИР, Минск, Беларусь, ShotaPantsulaya@gmail.com.

Макарский Владимир Алексеевич, магистрант факультета радиотехники и электроники БГУИР, Минск, Беларусь, 55685568b@gmail.com.

Научный руководитель – *Петрович Владимир Алексеевич*, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры микро- и наноэлектроники БГУИР, Минск, Беларусь, kafme@bsuir.by.

УДК 541.15

Д. А. ПАРАФИНЮК

КИНЕТИКА ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ

Представлены результаты исследования кинетики электроосаждения композиционных покрытий на основе Ni из водных электролитов с концентрацией наночастиц SiO₂ в растворах 0,05 и 0,1 г/дм³и размерами наночастиц 7–15 нм. Рассчитаны основные параметры кинетики электроосаждения: потенциал полуволны, максимальный ток насыщения. Обнаружено влияние рентгеновского излучения на параметры кинетики электроосаждения.

Композиционные покрытия используют в противокоррозионной практике для изоляции металла от агрессивной среды. Чтобы обеспечить хорошую защиту от коррозии покрытие должно быть сплошным, иметь хорошую адгезию, быть непроницаемым для агрессивной среды, а также равномерно распределятся по поверхности [1].

Защитные покрытия осаждались на подложках из низкоуглеродистой стали 08 кп в течение 20 мин из электролита следующего состава: $NiSO_4 \cdot 7H_2O - 240$ г/л, $MgSO_4 \cdot 7H_2O - 30$ г/л; $H_3BO_3 - 25$ г/л; NaCl - 15 г/л; $NaSO_4 - 50$ г/л. Исследование





катоде на что указывает смещение в электроположительную область потенциала полуволны вольтамперной кривой. Так, потенциал полуволны для контрольного осаждения составляет -955мB, а для образцов, осаждаемых в поле рентгеновского излучения, -917,5 мВ.



кинетики электроосаждения покрытий на основе Ni проводилось в трехэлектродной электрохимической ячейке, представленной на рисунке 1. Кинетика электроосаждения никелевого покрытия из сульфатного изучалась электролита заданного состава потенциостатическим методом на полярографе ПУ-1.

Потенциостатические кривые снимались от потенциала погружения электрода в электролите никелирования диапазоне потенциалов в рабочего электрода от -0,98 В до -1,20 со скоростью развертки 2 мВ/с при 25°С, рН в исследуемых электролитах равен 5. На рисунках вольтамперные 2. 3 показаны кривые, характеризующие кинетику электроосаждения осаждения Ni покрытий (рисунок 2) и композиционных покрытий на основе Ni. Как видно из рисунка 2, действие рентгеновского в процессе электроосаждения приводит к увеличению скорости кристаллизации Ni на



Рисунок 3 – Вольтамперные кривые электроосаждения Ni/SiO₂ с концентрацией наночастиц в растворе 0,05 г/дм³. 1 – электроосажадение без воздействия рентгеновского излучения; 2 – электроосаждение в поле рентгеновского излучения



Как видно из рисунков 3 и 4, при добавлении в электролит, используемый для электролитического осаждения Ni покрытий, частиц твердой фазы SiO₂, потенциал полуволны возрастает до -885 мВ и -860 мВ, соответственно для концентраций наночастиц в растворах $0,05 \text{ г/дм}^3$ и 1 г/дм³. Обнаружено, увеличение концентрации наночастиц приводит к смещению вольтамперных характеристик в более электроположительную область и соответствующее увеличение потенциала полуволны, что указывает на интенсификацию процесса электрокристаллизации. Анализ кинетических кривых, полученных при воздействии рентгеновского излучения в процессе электроосаждения композиционных покрытий, также показал их смещение и соответствующее увеличение, действующее в процессе электроосаждения композиционных покрытий, действующее в процессе электроосаждения композиционных соответствующее и в исследуемых растворов, то следует заключить, что рентгеновское излучение, действующее в процессе электроосаждения композиционных способствует интенсификации их осаждения.

Список литературы

1. Гамбург, Ю. Д. Гальванические покрытия. Справочник по применению // Москва: Техносфера, 2006. – 216 с.

2. Гусев, М. С. Кинетические закономерности электроосаждения сплавов и композиционных электрохимических покрытий на основе цинка, полученных из малоконцентрированных кислых электролитов. Автореф. Дис. ... канд. хим. наук: 02.00.05 – Электрохимия // Саратов, 2008. – 21 с.

3. Abd EL Halim A.M., Abd El Rehim S.S., Abd El Wahaa, S.M., Abd El Meguid E.A. Elektrodeposition of Cd - Ni alloys from acetate baths using a superimposed alternatung current // J. Appl. Elektrochem. – 1987, V. 17, No 4. – P. 664–674.

4. Плэмбек Дж. Электрохимические методы анализа. Пер. с англ. – М.: Мир, 1985. – 496 с., ил.

5. Феттер К. Электрохимическая кинетика. М. : Химия, 1967. - 849 с.

The results of the study the kinetics of electrodeposition coating in the x-ray field potentiostatic curves. It is found that the halfwave potential characterizing the deposition rate passes into the region of less electronegative values, which indicates an increase in the rate of electrocrystallization.

Парафинюк Дарья Александровна – студентка 4 курса физико-технического факультета ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь, dasha123parafinuk@mail.ru.

Научный руководитель – Валько Наталья Георгиевна, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры общей физики ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь, n.valko@grsu.by.
УДК (539.25+548.74)669.7

В. О. ПЕТРУШЕНКО

МИКРОСТРУКТУРА БЫСТРОЗАТВЕРДЕВШИХ СПЛАВОВ Al-Sn

Обсуждаются результат исследований микроструктуры быстрозатвердевших сплавов Sn-Al. Определены: средний диаметр зерна и удельная поверхность границы зерен.

Сплавы на основе олова находят широкое применение в различных отраслях промышленности (машиностроение, приборостроение, электротехника и др.). Для улучшения их механических свойств проводят легирование, а также разрабатывают новые технологии их получения. В последние десятилетия активно развиваются нетрадиционные методы получения сплавов, к которым относится высокоскоростное затвердевание [1]. Высокоскоростное затвердевание относится к ресурсо- и энергосберегающим технологиям. Скорость охлаждения жидкости при данном методе получения превышает 10⁵ К/с, что приводит к формированию структуры сплавов, существенно отличающейся от структуры сплавов, полученных традиционными технологиями [2]. В связи с этим актуальным является исследование микроструктуры быстрозатвердевших фольг сплавов олова, содержащих алюминий.

Сплавы олова с концентрацией алюминия до 2,4 мас. % изготовлены сплавлением компонентов в кварцевой ампуле. Расплав растекался по поверхности кристаллизатора и закристаллизовывался в виде фольг длиной и шириной до 10 см и 1 см соответственно. При исследовании использовались фольги толщиной 40...80 мкм. Исследование микроструктуры сплава проводилось с помощью растрового электронного микроскопа LEO 1455. Изображение микроструктуры фазы исследовалось стереометрическим анализом. Использовался метод случайных секущих, погрешность измерения параметров микроструктуры ≈10% [3].

На рисунке 1 показана микроструктура фольги сплава Sn-Al. Черные точки – частицы Al. На рисунке 1а можно увидеть, что частиц алюминия меньше, чем на рисунке 1б. Частиц алюминия становится больше из-за того, что происходит распад твердого раствора на основе олова.



На рисунке 2 представлено изображение зеренной структуры поверхности фольги, контактирующей с кристаллизатором. Зерна вытянуты вдоль направления перемещения расплава. Поэтому приведены измерения длин хорд, расположенных вдоль направления расплава и в направлении, перпендикулярном к движению расплава. Средний размер зерна данных направлениях составил 21 и 15 мкм. Средняя величина удельной поверхности границы зерен составила 0,21 и 0,14 мкм⁻¹. Построены гистограммы распределения длин хорд по размерным группам (рисунок 3). Самое большое количество хорд предлежит первой размерной группе 1...4 мкм. С увеличением размера групп доля хорд уменьшается.



Рисунок 2 – Изображение зеренной структуры фольги сплава Sn – 0,6 мас. %Al



Рисунок 2 – Распределение хорд случайных секущих по размерным группам вдоль направления движения расплава сплава Sn – 0,6 мас. %Al



Рисунок 3 – Распределение хорд случайных секущих по размерным группам перпендикулярно движения расплава сплава Sn – 0,6 мас. %Al

Построены гистограммы распределения длин хорд по размерным группам. Самое большое количество хорд предлежит первой размерной группе 1...4 мкм. С увеличением размера групп длина хорд уменьшается.

В результате установлено: 1) средний размер зерен, расположенных вдоль направления расплава и в направлении, перпендикулярном к движению расплава – 21 и 15 мкм; 2) величина удельной межфазной границы в двух направлениях – 0,21 и 0,14 мкм⁻¹; 3) построены гистограммы распределения хорд случайных секущих по размерным группам.

Список литературы

1. Васильев, В. А. Высокоскоростное затвердевание расплава (теория, технология и материалы) / В. А. Васильев, Б. С. Митин, И. Н. Пашков, М. М. Серов, А. А. Скудрилин, А. А. Лукин, В. Б. Яковлев ; под ред. Б. С. Митина. – М. : «СП ИНТЕРМЕТ ИНЖИНИРИНГ», 1998. – 400 с.

2. 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.

3. Гусакова, О. В. Быстрозатвердевшие сплавы олова / О. В. Гусакова, В. Г. Шепелевич. – Минск, РИВШ, 2012. – 150 с.

Results of investigation of rapidly solidified Sn-Al microstructure are discussed. The average grain size and the specific surface area of the grain boundary are calculated. Chord length distribution diagrams are constructed for dimensional groups.

Петрушенко Виктор Олегович, студент 4 курса физического факультета БГУ, Минск, Беларусь, vitiasport@gmail.com.

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

УДК 537.31

А. Ю. ПОДОБЕД

ВЛИЯНИЕ ВАКУУМНОГО ОТЖИГА НА ИМПЕДАНС ПЛЁНОК ДИОКСИДА ОЛОВА

Методом импедансной спектроскопии исследовано влияние температуры отжига в вакууме тонкопленочных образцов диоксида олова на их электрические характеристики. На основании анализа частотных зависимостей действительной и мнимой частей импеданса показано, что при помощи отжига в вакууме можно управлять проводимостью пленок в результате варьирования их кристаллической структуры и концентрации кислородных вакансий в них.

Тонкие пленки диоксида олова находят широкое практическое применение для изготовления прозрачных электропроводящих покрытий, в качестве чувствительных слоев в датчиках газов для экологического мониторинга, контроля концентрации токсичных и взрывоопасных газов в воздухе [1, 2]. Такое широкое применение в практических целях пленок диоксида олова связано с уникальным сочетанием их оптических и электрофизических характеристик. Тонкие пленки диоксида олова прозрачны в видимой и ближней ультрафиолетовой области электромагнитного спектра и при этом могут обладать высокой электропроводностью. Подобное сочетание свойств обуславливается большим значением ширины запрещенной зоны (~3.6 эВ), что обеспечивает оптическую прозрачность, и наличием собственных дефектов (в диоксиде олова – это в основном вакансии в подрешетке кислорода), обеспечивающих электронный тип проводимости. Следовательно, функциональные свойства подобных материалов обеспечиваются различной степенью нестехиометричности по кислороду, которая зависит от технологии изготовления оксида.

Целью данной работы является изучение влияния технологии получения, которая обуславливает структуру получаемых пленок, на электрофизические характеристики нестехиометрических пленок диоксида олова.

Плёнки диоксида олова нестехиометрического состава получали двухступенчатым окислением нанесенного на подложки поликристаллического Al_2O_3 методом магнетронного напыления на постоянном токе металлического олова. Окисление проходило в результате отжига пленок на воздухе при температуре 200 °C в течение 2 часов с последующим подъемом температуры до 500 °C и отжигом в течение 1 часа. Для модификации стехиометрического состава полученных пленок диоксида олова проводился отжиг в вакууме в интервале температуре 300–700 °C. Измерения импеданса полученных пленок диоксида олова проводились при комнатной температуре на воздухе в диапазоне частот 20 Гц – 2 МГц при помощи измерителя импеданса Agilent E4980 и в диапазоне частот 75кГц – 30МГц при помощи измерителя импеданса HP 4285.

Ниже на графиках 1 и 2 представлены частотные зависимости действительной и мнимой частей импеданса пленок диоксида олова.







График 2 – Частотная зависимость мнимой части импеданса плёнок диоксида олова (подвергнутых отжигу в вакууме при различных температурах)

Из графика 1 видно, что минимальным сопротивлением на низких частотах обладает пленка, полученная при отжиге в вакууме при температуре 400 С. Дальнейшее увеличение температуры вакуумного отжига приводит к увеличению действительной части импеданса, что объясняется уменьшением концентрации кислородных вакансий в пленке. Из графика 2 видно, что пленки полученные вакуумным отжиг в течение 1 ч при температурах 300–600 С характеризуются немонотонными зависимостями мнимой части импеданса от

частоты, типичными для электронных процессов с двумя различными временами релаксации. Такой вид зависимостей мнимой части импеданса от частоты может быть связан с проводимостью образцов по кристаллитам и туннелированием носителей заряда через барьеры между ними [3]. При повышении температуры отжига в вакууме до 700°С преобладают процессы туннелирования в силу перераспределения кислородных вакансий. При этом на зависимости мнимой части импеданса от частоты наблюдается только один максимум.

Таким образом, в результате исследований пленок диоксида олова методом импедансной спектроскопии было показано, что отжиг в вакууме при температурах до 400°С приводит к увеличению проводимости пленок. Отжиг при более высоких температурах (500–700°С) приводит к доокислению нестехиометрических фаз, уменьшению концентрации кислородных вакансий и увеличению сопротивления пленки.

Список литературы

1. Якушова, Н. Д. Методы синтеза пленок модифицированного диоксида олова и их сенсорные свойства / Н. Д. Якушова // Молодой ученый. – 2013. – № 2. – С. 9–14.

2. Пронин, И. А. Управляемый синтез газочувствительных пленок диоксида олова, полученных методом золь-гельтехнологии / И. А. Пронин // Молодой ученый. – 2012 – № 5. – С. 57–60.

3. Адамчук, Д. В. Проводимость на переменном токе пленок диоксида олова / Д. В. Адамчук, В. К. Ксеневич, Н. И. Горбачук. // Вестник БГУ. Сер. 1. – 2015. – № 3. – С. 39–44.

The influence of annealing in a vacuum of thin tin dioxide films on their electrical characteristics was investigated by impedance spectroscopy method. Possibility to control of electrical properties of tin dioxide films as a result of annealing in vacuum due to variation of their crystalline structure and concentration of oxygen vacancies was demonstrated by means of analysis of real and imaginary parts of films' impedance.

Подобед Александра Юрьевна, студентка 3 курса физического факультета кафедры полупроводников и наноэлектроники физического факультета БГУ, Минск, Беларусь, SandraM@inbox.ru.

Научный руководитель – *Ксеневич Виталий Казимирович*, кандидат физико-математических наук, заведующий НИЛ физики электронных материалов физического факультета БГУ, Минск, Беларусь, Ksenevich@bsu.by.

УДК 535.33+544.52

А. Д. ПУЗАНОВА, Н. В. БЕЛЬКО

ФОТОХИМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ИНДОТРИКАРБОЦИАНИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ С ОБЪЁМНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ

Исследовано влияние объемных заместителей в молекулах индотрикарбоцианиновых красителей на их фотохимическую стабильность. Показано, что присоединение цепочек полиэтиленгликоля к хромофору и введение в полиметиновую цепь ортофениленового мостика приводят к значительному уменьшению квантового выхода фотодеструкции.

Полиметиновые красители (ПК) обладают уникальными спектральными свойствами и находят применения в различных областях науки и техники [1]. В частности, некоторые ПК являются эффективными фотосенсибилизаторами для лечения онкологических заболеваний методом фотодинамической терапии (ФДТ)[2]. В спектрах поглощения ПК существуют полосы, которые расположены в области наибольшей прозрачности биологических тканей (так называемое терапевтическое окно в спектральной области 700-1000 нм), причем коэффициент экстинкции в этих полосах поглощения может достигать 3*10⁵ М⁻¹ см⁻¹. ПК с определенной структурой молекул накапливаются преимущественно в опухолевых клетках. Перечисленные особенности объясняют высокую фотодинамическую активность некоторых красителей данного класса [3].

Для совершенствования существующих фотосенсибилизаторов необходимо глубокое понимание механизмов повреждения опухолевых клеток в сеансах ФДТ. Таким образом, изучение фотохимических процессов, происходящих с молекулами ПК после их возбуждения, является важным этапом в разработке препаратов для ФДТ.

В НИИПФП им. А.Н. Севченко Белорусского государственного университета разработаны водорастворимые ПК, которые предполагается применять в качестве фотосенсибилизаторов. В полиметиновой цепи соединений 1 и 2 отсутствуют заместители (рис. 1), в то время как у красителей 2 и 4 в полиметиновой цепи присутствуют хлорзамещенные ортофениленовые мостики. Для красителя 2 выявлена высокая фотодинамическую активность *in vivo* [4]. Вследствие наличия в структуре молекул красителей 1 и 2 заместителей – цепочек полиэтиленгликоля – они характеризуются высокой растворимостью в воде (более 1 г/л).



Рисунок 1 – Структурные формулы исследуемых соединений

В данной работе определяются квантовые выходы фотодеструкции описанных красителей. С целью изучения влияния структуры молекулы фотосенсибилизатора на процесс фотодеструкции измерения производились не только для водорастворимых фотосенсиблизаторов 1 и 2, но и для их нерастворимых в воде аналогов 3 и 4 соответственно.

Молекулы красителей в растворах возбуждали излучением полупроводникового лазера с длиной волны 750 нм. Для обеспечения равномерной плотности мощности по сечению лазерного пучка засветку растворов осуществляли через растровый рассеиватель. Измерение концентрации красителей в растворах осуществлялось путем регистрации их спектров поглощения.

Для измеренных значений квантовых выходов фотодеструкции красителей 1–4 проявляется определенная корреляция со структурными особенностями исследованных соединений (Таблица 1). Так, в парах красителей 1–3 и 2–4 значения квантового выхода фотодеструкции заметно меньше для водорастворимых соединений 1 и 2. Основным механизмом фотодеструкции исследованного класса красителей является самосенсибилизированное окисление их молекул синглетным кислородом. Наличие цепочек полиэтиленгликоля в структуре молекул красителей 1 и 2 затрудняет подход молекул кислорода, так как эти заместители обволакивают хромофоры.

Значение квантовых выходов фотодеструкции меньше для красителей с ортофениленовым мостиком в полиметиновой цепи (в парах соединений 1–2 и 3–4). С одной стороны, наличие мостиковой структуры делает полиметиновую цепь более жесткой, что приводит к уменьшению квантового выхода интеркомбинационной конверсии и генерации синглетного кислорода. С другой стороны, ортофениленовый мостик препятствует приближению молекул синглетного кислорода к полиметиновой цепи и таким образом защищает хромофор от окисления.

Гаолица I – Квантовые выходы (ротодеструкции исследуемы	іх красителей в этаноле; с	 с – концентрация красителя 	і в растворе,
Ф – квантовый выход фотодестру	укции			

--

Краситель	с, мкМ	$\Phi^{*}10^{7}$
1	3,6	4,8
2	3,6	0,8
3	3,6	8,4
4	3,7	2,1

При облучении оптическая плотность в полосе поглощения соответствующего красителя убывает. При этом увеличивается поглощение в коротковолновой области (Рисунок 2), что обусловлено возникновением фотопродуктов красителя.



Рисунок 2 – Изменение спектра поглощения раствора красителя 1 в этаноле в зависимости от времени облучения; концентрация красителя 4,5 мкМ, плотность мощности излучения 100 мВт/см²

Таким образом, модификация структуры молекулы фотосенсибилизатора приводит к изменению его фотохимических свойств. Присоединение цепочек полиэтиленгликоля к хромофору делает краситель не только водорастворимым, но и более устойчивым к фотодеструкции. Замещение полиметиновой цепи ортофениленовым мостиком также заметно снижает значение квантового выхода фотодеструкции. Лекарственные препараты для ФДТ должны обладать высокой стабильностью и при этом эффективно повреждать опухолевые клетки. Балансом между стабильностью и эффективностью фотосенсибилизатора можно управлять, изменяя структуру его молекул.

Список литературы

1. Cyanines during the 1990s: a review / A. R. Mishra [et al.] // Chem. Rev. – 2004. – Vol. 100, № 6. – P. 1973–2012.

2. The effect of hypoxia on photocytotoxicity of TICS tricarbocyanine dye in vitro / Y. P. Istomin [et al.] // Exper.Oncology.-2008. – Vol. 28, № 1. – P. 80–82.

3. Novel indotricarbocyanine dyes covalently bonded to polyethylene glycol for theranostics / A. A. Lugovski [et al.] // J. Photochem. Photobiol.A: Chem. -2016. - Vol. 316. - P. 31-36.

4. Модифицированный полиэтиленгликолем водорастворимый фотосенсибилизатор для фотодинамической терапии злокачественных опухолей: пат. ВУ 21252 / М. П.Самцов, А. П. Луговский, А. А. Луговский, П. Т. Петров, Е. С. Воропай, Ю. П. Истомин, К. Н. Каплевский, Д. И. Демид, Д. С. Тарасов – Опубл. 30.08.2017.

The effect of large substituents in molecules of indotricarbocyanine dyes on their photochemical stability was investigated. Covalent attachment of polyethylene glycol to the chromophore as well as orthopenylene substitution in the polymethine chain were shown to decrease the photodestruction quantum yield substantially.

Пузанова Анна Дмитриевна, студентка 4 курса физического факультета БГУ, Минск, Беларусь, annapuzanava@gmail.com.

Белько Никита Викторович, аспирант физического факультета БГУ, Минск, Беларусь, nikita.belko@gmail.com.

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

УДК 535.15

Я. С. ПУЙДАК

СПЕКТРАЛЬНАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ ГЕНЕРАЦИИ РОДАМИНА 6Ж ПРИ НАНОСЕКУНДНОЙ КОГЕРЕНТНОЙ НАКАЧКЕ

Изучена зависимость эффективности генерации этанольного раствора родамина 6Ж от спектрального состава излучения накачки при возбуждении импульсами наносекундной длительности. Обнаружена аномальная зависимость эффективности генерации, а также спектральных характеристик от длины волны накачки.

Анализ литературных источников показывает, что исследования спектральной эффективности генерации проводились при возбуждении импульсами наносекундной длительности [1,2]. Для этого использовалась 2-я гармоника лазера на Al₂O₃:Ti³⁺. Правда, при этом спектральный диапазон накачки был ограничен в пределах 350-450 нм. Авторами [3] 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 высокодобротных резонаторах. Одни авторы отмечают, что значительное влияние на наблюдаемые в экспериментах эффекты оказывают, что влияние поглощения накачки в системе возбужденных 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.

Для исследования генерационных характеристик красителей использовалась оптическая схема лазера на красителях с трехступенчатым возбуждением и система измерения энергетических и спектральных характеристик генерируемого излучения, которая показана на рисунке 1.



Рисунок 1 – Схема трехступенчатого лазера-преобразователя красителях на наносекундной длительности: Α лазер накачки с ЭО модуляцией добротности на АИГ:Nd³⁺ (3 rd); Б – 1-й лазер на красителях; В – 2-й лазер на красителях: 1 – «глухое» зеркало резонатора 1-го лазера на красителях, 2, 10 - кювета с раствором красителя, 3 - стопа – выходное зеркало 1-го лазера на красителях, 4, 6, 12 - стеклянная поворотная пластинка, 5, 7, – 13 – измеритель ИМО-2Н, 8цилиндрическая линза, 9 - «глухое» зеркало резонатора 2-го лазера на красителях, 11 выходное зеркало 2-го лазера на красителях, 14 световод, 15 – дифракционный спектрограф ДФС-8



Рисунок 2 – Спектральная эффективность генерации гибридного нанокомпозита, активированного родамином 6Ж, для различных плотностей энергии накачки: 1 – P= 2,5 Дж/см²; 2 – P= 2,0 Дж/см²; 3 – P= 1,8 Дж/см²

В качестве источника наносекундной когерентной накачки использовалась третья гармоника твердотельного импульсного гранатового (Nd:YAG) лазера фирмы СОЛАР-ТИИ (модель LF117). Максимальная энергия генерации на λ = 532 нм составляла 200 мДж при длительности импульса 10–14 нс. Лазер LF117 (ступень А) использовался как источник накачки лазера на красителях 2-й ступени Б, который, в свою очередь возбуждал раствор исследуемого красителя в 3-й ступени В. Такая схема накачки использовалась для максимального согласования длины волны возбуждающего излучения и спектров поглощения испытываемых соединений.

Резонатор второй ступени лазера-преобразователя (ступень Б) на красителях был образован плоским «глухим» зеркалом, а в качестве выходного использовалась стопа. Возбуждение генерации производилось по почти продольной схеме под углом 5–7° к оси резонатора. В качестве активных сред в ступени Б (рисунок 1), с целью перекрытия спектрального диапазона (в пределах основной полосы поглощения исследуемых красителей), в зависимости от решаемой задачи можно использовать этанольные растворы эффективных лазерных красителей при концентрации $1,2\cdot10^{-4}$ моль/л: кумарина 120 ($\lambda_{zen}^{макc} = 440$ нм), кумарина 1 ($\lambda_{zen}^{мakc} = 460$ нм), кумарина 102 ($\lambda_{zen}^{makc} = 485$ нм), кумарина 30 ($\lambda_{zen}^{makc} = 505$ нм), кумарина 334 ($\lambda_{zen}^{makc} = 520$ нм), 3-карбамидоюлолидин-2-иминокумарина ($\lambda_{zen}^{makc} = 525$ нм), кумарина 6 ($\lambda_{zen}^{makc} = 535$ нм), 2-(7-диэтиламинокумарин-3-ил) бензимидазолий хлорида ($\lambda_{zen}^{makc} = 550$ нм).

Концентрация исследуемых красителей выбирается так, чтобы обеспечить на длине волны накачки коэффициент поглощения K~15–25 см⁻¹. Такое поглощение в типичных красителях соответствует концентрации $5 \cdot 10^{16}$ см⁻³ (10⁻⁴ моль/л) [5]. Излучение накачки фокусируется на кювету в пятно размером ~4 мм, а требуемый уровень интенсивности возбуждения задавался с помощью нейтральных светофильтров.

В третьей ступени В лазера-преобразователя использовалась строго поперечная накачка. Здесь резонатор был образован «глухим» зеркалом и выходным с коэффициентом отражения в области генерации исследуемых красителей R= 40 %. Излучение лазера на красителях ступени Б фокусировалось посредством цилиндрической

линзы в полоску и направлялось на кювету с раствором красителя. Энергия генерации во всех ступенях лазерапреобразователя регистрировалась измерителем ИМО-2Н. Спектры генерации регистрировались при помощи дифракционного спектрографа ДФС-8. Здесь использовалась световодная транспортировка излучения.

Экспериментальные результаты представлены на рисунке 2. Как видно из представленных зависимостей, для всех использовавшихся в эксперименте плотностей энергии накачки была обнаружена аномальная зависимость эффективности генерации, а также спектральных характеристик родамина 6Ж в гибридном нанокомпозите 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 смещение, а в области максимального «провала» наблюдается двухполосная генерация.

Сравнение спектрального хода потерь в канале возбуждённых синглетных уровней с зависимостью КПД генерации указанных соединений от длины волны возбуждения позволяет предположить, что при наносекундной накачке в результате поглощения излучения в канале возбуждённых синглетных уровней образуются обратимые фотопродукты, которые имеют сильное поглощение в определённой спектральной области усиления, что вызывает падение эффективности генерации [6].

Список литературы

1. Наведенное поглощение накачки, порог генерации и кпд лазеров на растворах органических соединений / Г. А. Абакумов и [и др.] // Optica Acta. – 1977. – V. 23. – N 1. – Р. 71–76.

2. Тихонов, Е. А. Нелинейные оптические явления в органических соединениях / Е. А. Тихонов, М. Т. Шпак // Киев : Наук. Думка. – 1979. – 383 с.

3. 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.

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. Рубинов, А. Н. Оптические квантовые генераторы на красителях и их применение / А. Н. Рубинов, В. И. Томин // Радиотехника. Итоги науки и техники, 9, М. : ВИНИТИ, 1976. – 175 с.

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.

The dependence of the efficiency of generation of an ethanol solution of rhodamine 6G on the spectral composition of pump radiation during excitation by pulses of nanosecond duration was studied. Anomalous dependence of the generation efficiency, as well as spectral characteristics on the pump wavelength.

Пуйдак Яна Станиславовна – студентка 4 курса физико-технического факультета ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь, puydak97@mail.ru.

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

УДК 535.015;53.044

Ю. Н. САВКО

ПРОЯВЛЕНИЕ ФОТОХРОМИЗМА У СПИРОПИРАНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Рассмотрены спектры поглощения спиропиранового соединения в разных растворителях в процессе облучения УФ светом и выявление их основных особенностей. Получены ИК спектры поглощения облученной и не облученной формы спиропиранового соединения, выявлены основные характеристические полосы.

Среди различных органических фотохромных соединений спиропираны выделяются высокой светочувствительностью, удобными спектральными характеристиками и, что важно для практических задач, относительной легкостью их получения и структурной модификации, обеспечивающей возможность тонкого варьирования их характеристик. Замечательным свойством спиропиранов является их способность к фотоизомеризации. В спектрах растворов спиропиранов, как правило, бесцветных или слабоокрашенных ($\lambda_{\text{мах}}$ в диапазоне 250-350 нм), при УФ облучении появляется полоса поглощения в видимой области. В

результате разрыва связи C_{cnupo} —O образуется изомер открытой, так называемой мероцианиновой формы спиропирана. Эта форма уже ярко окрашена (λ_{max} в диапазоне 450—700 нм) и получила свое название из-за сходства строения с мероцианиновым красителем [1].

Целью данной работы является изучение спектральных особенностей спиропиранового соединения в разных растворителях под действием УФ света.

В данной работе использовано спиропирановое соединение $C_{33}H_{35}N_2O_5Cl$, молярная масса которого равна 575,1 г/моль. В дальнейшем, для удобства будем использовать условное названия данного соединения СП.

Спектры поглощения растворов спиропирана регистрировались на спектрофотометре SOLAR CM2203 (Минск, Беларусь). Для получения спектров ИК поглощения был использован 3D-сканирующий конфокальный микроскоп со спектрометром Nanofinder S (SOL Instruments, Беларусь).

На рис. 1, 2 и 3 приведены спектры поглощения СП в водно-спиртовом растворе, ацетонитриле и спиртовом растворе до и в процессе облучения УФ. Спектры поглощения СП регистрировались с интервалом 3 минуты, в течение которого растворы облучались УФ-светом.



Рисунок 1 – Спектры поглощения СП в водноспиртовом растворе до и в процессе УФ облучения (С = 0,3*10⁻³ моль/л)

Рисунок 2 – Спектры поглощения СП в ацетонитриле до и в процессе УФ облучения (С = $0.67*10^{-4}$ моль/л)

В спектре поглощения водно-спиртового раствора СП (рис.1) присутствуют две ярко выраженные полосы на 363 и 640 нм и слабая полоса, которая проявляется в виде плеча на 464 нм. При облучении УФ-светом спектр поглощения претерпевает некоторые изменения: интенсивность коротковолновой полосы заметно уменьшается и полоса смещается в длинноволновую область на несколько нанометров; интенсивность полосы на 464 нм заметно увеличивается и полоса также смещается в длинноволновую область; длинноволновая полоса на 640 нм испытывает гипсохромный сдвиг.

В спектре поглощения раствора СП в ацетонитриле (рис. 2) не происходит значительных изменений в области 350–500нм., но в области 730 нм. проявляется еле заметная полоса. Эта полоса связана с π - π^* переходом. Закрытая форма спиропирана является неплоской: две ее части хроменовая и пирановая практически перпендикулярны друг другу (отсутствует π сопряжение). При облучении УФ С_{спиро}-О связь разрывается и две эти части располагаются в одной плоскости. Это характерно для всех спиропирановых соединений [2].

В этанольном растворе (рис. 3) под воздействием УФ в области 460–480 нм интенсивность полосы поглощения возрастает, и полоса смещается в длинноволновую область, а коротковолновая полоса претерпевает батохромный сдвиг.

Если рассмотреть все спектры поглощения СП в закрытой форме в растворителях разной полярности, то можно отметить, что коротковолновая полоса в видимой области (в области 400 нм) сдвигается в длинноволновую область. Такой эффект характерен для всех спиропирановых соединений [3].



Рисунок 3 – Спектры поглощения СП в спиртовом растворе до и в процессе УФ облучения (С = 1,2*10⁻⁴ моль/л)



Рисунок 4 – Спектры ИК поглощения закрытой (1) и открытой (2) формы СП

В спектре ИК необлученного СП можно выделить две группы полос, которые претерпевают изменения при облучении. Первая группа полос – это полосы, которые не проявляются в спектре ИК облученной формы. Это полосы с частотами 624, 760, 921, 979, 1302 и 2980 см⁻¹ (рис.4). Вторая группа полос – это полосы, которые не претерпевают никаких изменений.

В спектре ИК поглощения необлученной формы СП присутствуют две полосы средней интенсивности с частотами 921 и 1302 см⁻¹, для них характерны колебания с участием пиранового фрагмента, а именно колебания с участием связи $C_{спиро}$ -О. Основной вклад в колебания при частоте 921 см⁻¹ вносят валентные колебания С-О и С-С пиранового кольца. Кроме этого при этой частоте происходят валентные колебания С-С и С-N связей хроменовой части. На частоте 1302 см⁻¹ происходят также валентные колебания С-О и С-С связей в пирановом фрагменте и валентные колебания С-С и С-N связей бокового заместителя. В спектре ИК поглощения СП, облученного УФ, нет полосы с частотой 979 см⁻¹, которая есть в спектре ИК облученной формы СП. При этой частоте осуществляются валентные колебания С-О и С-С связей пиранового кольца и незначительные валентные колебания С-С связи бензольного кольца бокового заместителя.

Список литературы

1. Научно-технический отчёт [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.icp.ac.ru. – Дата доступа: 30.11.2017

2. JOURNAL OF MACROMOLECULAR SCIENCE_Part C—Polymer Reviews Vol. C43, No. 4, pp. 547–579, 2003 Factors Influencing Photochromism of Spiro-Compounds Within Polymeric Matrices Georgina Such,1,2,3 Richard A. Evans,1,3,* Lachlan H. Yee,1,2 and Thomas P. Davis1,2

3.Guglielmetti, R. Spiropyrans and related compounds / R. Guglielmetti // In: Photochromism. Molecules and Systems. Eds. H. Dürr, H. Bouas-Laurent. Amsterdam: Elsevier, 1990. – P. 855–878.

The spectra of absorption spiropyran compound in different solvent in the process of UV radiation are considered. and identification of the main features. The spectra IR absorption of open and closed forms of spiropyran are received. The main characteristic bands are considered.

Савко Юлия Николаевна, студентка 4 курса физико-технического факультета ГрГУ им. Я.Купалы, Гродно, Беларусь, yulenka.savko@mail.ru

Научный руководитель – Мотевич Инна Григорьевна, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры общей физики ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь, i.motevich@grsu.by.

УДК 541.8

Р. О. САЕНКО, Ю. Ю. ПУЧКОВ

АДИАБАТИЧЕСКАЯ СЖИМАЕМОСТЬ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ КСИЛИТА

Проанализирована зависимость температурного коэффициента молярной адиабатической сжимаемости от температуры. Установлены предельные концентрации неводного компонента в растворе, допускающие существования каркаса кооперативных водородных связей.

Одним из параметров, дающих ценную информацию, связанную со структурой и ее изменениями в жидкостях и жидкостных систем, является адиабатическая сжимаемость β_s . Рассчитать эту величину можно по известному уравнению [1, 2] $\beta_s = 1/\rho \cdot c^2$. Значения плотности (ρ) и скорости распространения звука (c) мы получили экспериментально, используя методики, описанные в [3, 4]. Скорость звука измерялась на частоте 15 МГц. Измерения проводились в интервале температур 283–353 К. Погрешности измерения плотности и скорости распространения звука составляли соответственно 0,05 %, и 0,5 %.

Анализируя температурные и концентрационные зависимости адиабатической сжимаемости водных растворов ксилита, было установлено, что как зависимости $\beta_S(T(K))$, так и $\beta_S(x(\text{мол.}\%))$ являются подобными к аналогичным зависимостям других водных растворов. Например, температурные зависимости адиабатической сжимаемости растворов с концентрациями (0,62÷7,32) мол. % проходят через минимумы, которые постепенно смещаются в область более низких температур, а растворы более высоких концентраций таких минимумов не имеют, для них $\beta_S(T(K))$ возрастают при увеличении температуры. Концентрационные зависимости $\beta_S(x(\text{мол.}\%))$ имеют точки пересечения, которые постепенно смещаются в область меньшего содержания неводного компонента. Постепенное смещение точек пересечения соседних изотерм, становится более наглядным при исследовании концентрационных зависимостей молярной адиабатической сжимаемости [5, 6] $\beta_{Sмол} = \beta_S V_m$, где V_m – мольный объем. Описанные особенности поведения адиабатической сжимаемости при изменении температуры и концентрации указывают на изменения, происходящие в структуре исследованных растворов, точнее в каркасе кооперативных водородных связей.



Рассчитанные значения β_{SMOR} использовались нами для исследования температурного коэффициента мольной адиабатической сжимаемости от температуры. На рисунке 1 представлены зависимости $\partial \beta_{SMOR} / \partial T = f(T)$

Из рисунка 1 следует, что температурный коэффициент мольной адиабатической сжимаемости может быть больше нуля и меньше нуля. Область, в которой $\partial \beta_{S_{MOR}}/\partial T < 0$ может интерпретироваться как область существования целостного каркаса водородных кооперативных связей, а область где $\partial \beta_{S_{MOR}}/\partial T > 0$ как область – где такой целостный каркас отсутствует. Из приведенных данных следует, что в водных растворах ксилита начиная с концентрации 7,316 мол.% и выше, целостный каркас водородных кооперативных связей, таких как в воде, отсутствует.

Список литературы

1. Михайлов, И. Г. Основы молекулярной акустики / И. Г. Михайлов, В. А. Соловьев, Ю. П. Сырников. – М. : Наука, 1964. – 516 с.

2. Шахпаронов, М. И. Механизмы быстрых процессов в жидкостях / М. И. Шахпаронов. – М. : Высш. шк., 1980. – 352с.

3. Основы реологии : Лабораторный практикум для студентов физического факультета по специальности «Молекулярная физика» / Состав. Л. А. Булавин, И. И. Адаменко, Г. Н. Вербинская, Д. А. Гаврюшенко, Ю. Ф. Забашта. – К. : Издательско-полиграфический центр «Киевский университет», 2001. – 56 с.

4. Руденко, О. П. Экспериментальные методы определения поглощения звука в жидкостях : метод. рекоменд. [для студентов физических специальностей] / О. П. Руденко, В. С. Сперкач. – Полтава, 1992. – 68 с.

5. Афанасьева В. Н. Адиабатическая сжимаемость и структурные характеристики водных растворов неэлектролитов / В. Н. Афанасьева, В. А. Голубев // Журнал структурной химии. – 2010. – № 6 (51). – С. 1134–1146.

6. Гринева О. В. Строение близких к насыщению водных растворов глицина по данным о сжимаемости / О. В. Гринева, Е. В. Беляева // Журнал структурной химии. – 2011. – № 6 (52). – С. 1176–1180.

Саенко Роман Олегович, аспирант кафедры общей физики и математики Полтавского национального педагогического университета имени В. Г. Короленко, Полтава, Украина.

Пучков Юрий Юрьевич, магистрант кафедры общей физики и математики Полтавского национального педагогического университета имени В. Г. Короленко, Полтава, Украина.

Научный руководитель – *Руденко Александр Пантелеймонович*, доктор физико-математических наук, профессор, академик АНВО Украины, заведующий кафедрой общей физики и математики Полтавского национального педагогического университета имени В. Г. Короленко, Полтава, Украина.

УДК 538.9

В. И. САРАТОКИНА, Д. В. МИР, Н. С. ПИСАРЕНКО

МЕТОДЫ СЕЛЕКТИВНОГО ОСАЖДЕНИЯ МЕДИ ДЛЯ МЕЖСОЕДИНЕНИЙ В ИМС

Проведен анализ существующих методов формирования межсоединений интегральных микросхем (ИМС) на основе пленок меди; предложена маршрутная технология блока металлизации ИМС с использованием метода селективного осаждения меди; показаны преимущества данного метода при изготовлении блока металлизации ИМС.

Для металлизации ИМС с субмикронными размерами элементов применение алюминия становится проблематичным, из-за больших ограничений, связанных со свойствами металла и технологией его осаждения. Одной из наиболее важных проблем при использовании алюминиевой металлизации становятся деградационные процессы, обусловленные электромиграцией и вызывающие катастрофические отказы в межсоединениях. В этом случае наиболее перспективным решенияем является использование меди. Основными преимуществами меди по сравнению с алюминием являются более низкое удельное сопротивление, стойкость к электромиграции и увеличение скорости переключения элементов ИМС.

Основные проблемы создания ИМС с межсоединениями на основе меди:

1) необходимость введения барьерных металлических слоев для улучшения адгезии и исключения диффузии меди в активные слои элементов ИМС;

2) заполнение металлом контактных окон с малыми геометрическими размерами;

3) планаризация металлических слоев при создании многоуровневой системы межсоединений;

4) выбор метода и практическая реализация нанесения пленок меди.

В настоящее время известны две концепции создания медных межсоединений в ИМС. При первой – методы основаны на сплошном осаждении металлических пленок с последующей химико-механической полировкой поверхности кристалла. В результате этих методов получают встроенные металлические соединения ИМС (заполненные сквозные отверстия и канавки в диэлектрике). При второй – металлизация создается путем селективного осаждения металла в сквозные отверстия и канавки без дополнительного процесса планаризации.

Медь может быть осаждена PVD, CVD, электролизным осаждением и электроосаждением. Такие методы осаждения, как электролизное осаждение и электроосаждение, имеют преимущества – низкую стоимость оборудования и низкую температуру процесса, а также высокое качество осадков и хорошую способность заполнения отверстий между слоями и канавок. [1] Однако для электроосаждения требуется внешний источник тока, однородный сплошной толстый слой-затравка и низкорезистивный контакт к слою-затравке. Более того, электрическая однородность электроосажденных пленок и способность заполнения отверстий между слоями и канавок зависит от распределения тока. Электроосаждение имеет также более низкую производительность по сравнению с процессом кассетным электролизным осаждением. Метод электролизного осаждения особенно привлекателен из-за низкой стоимости и хорошей способностью заполнения отверстий между слоями.

Применение литографических процессов для медных пленок затруднено из-за сложности их травления. Анизотропное сухое травление для получения мелких элементов с высокими отношениями в меди не является тривиальным. Так как хлориды и флуориды меди не очень летучи при комнатной температуре, температура подложки должна быть поднята до довольно высоких температур (> 150-250 °C) во время травления. Это усложняет формирование маскирующего слоя. [2] Процесс сухого травления может быть причиной коррозии меди. Поэтому, как альтернатива сухому травлению пленок меди, используется селективное осаждение меди при формировании межсоединений ИМС.

Есть несколько критических требований, которые должны быть решены, чтобы электролизное осаждение меди могло стать общей технологией металлизации ИМС. Это следующие требования: 1) электролизное осаждение меди с высокой скоростью осаждения при низком удельном сопротивлении осадков; 2) защита каталитического слоя от пассивации; 3) заполнение без дефектов субмикронных канавок и отверстий между слоями с высокими отношениями; 4) электролизная система осаждения меди для пластин большого диаметра.

В результате анализа метода селективного осаждения медных пленок разработан технологический маршрут блока металлизации ИМС. Учтены технические характеристики метода, его ограничения и электрофизические свойства пленок меди; рассмотрены особенности травления окисла для создания сквозных отверстий и канавок при формировании межсоединений ИС. В качестве диффузионного барьера и слоязатравки применялись пленки нитрида титана. Характерная особенность технологического маршрута заключается в том, что не требуется планаризация пластин химико-механической полировкой.



Рисунок 1 – а) внешний вид канавки заполненной медью; б) спектр обраного резерфордского рассеяния

Технологический маршрут блока металлизации апробирован на тестовых структурах ИМС (рис. 1). Стехиометрический состав образца получен методом обратного резерфордского рассеяния. В основе метода лежит зондирование поверхности образца пучком легких ионов и изучение распределения по энергии ионов, рассеянных в обратном направлении за счет взаимодействия с атомами облучаемой мишени. [3] Поскольку энергия рассеянного иона зависит как от природы атома, на котором произошло рассеяние, так и от пути, пройденного вначале налетающим, а затем рассеянным ионом, то появляется возможность получить информацию как об абсолютном составе образца, так и об изменении состава по глубине. Полученные результаты позволяют считать, что метод селективного осаждения пленок меди является весьма перспективным для формирования металлизации малосерийных ИМС и сенсорных устройств.

Список литературы

1. Беленький, М. А., Иванов, А. Ф. Электроосаждение металлических покрытий. / М. А. Беленький, А. Ф. Иванов // Справ. изд. М. : «Металлургия», 1985.

2. Свиридов В. В. Химическое осаждение металлов / В. В. Свиридов, Т. Н. Воробьева, Т. В. Гаевская, Л. И. Степанова. Минск : БГУ, 1987. – 270 с.

3. Оджаев В. Б., Современные методы исследования конденсированных материалов / В. Б. Оджаев, Д. В. Свиридов, И. А. Карпович, В. В. Понарядов. – Минск : БГУ, 2003. – 82 с.

The ways of creating copper interconnects are considered. Advantages and disadvantages of methods are given. Specify the requirements that must be taken into account in the electrolytic deposition of copper. The technological process of creation of copper metallization of integrated microcircuits is developed.

Саратокина Виктория Игоревна, магистрант факультета радиотехники и электроники БГУИР, Минск, Беларусь, hamsterchik20@gmail.com

Писаренко Никита Сергеевич, магистрант факультета радиотехники и электроники БГУИР, Минск, Беларусь, crstianomantd@inbox.ru

Мир Дмитрий Владимирович, магистрант факультет радиотехники и электроники БГУИР, Минск, Беларусь, dmitriy.mir@tut.by

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

УДК 537.9:537.622

В. С. СЕРГЕЕНКО

ВЛИЯНИЕ ОБМЕННОГО СМЕЩЕНИЯ НА МАГНИТОСОПРОТИВЛЕННИЕ СПИНОВОГО ВЕНТИЛЯ

Рассмотрены закономерности магнетосопротивления спиновых вентилей, содержащих антиферромагнитные слои. Проведенное моделирование показало, что эффект обменного смещения между антиферромагнитным и ферромагнитным слоями может приводить к росту величины магнитосопротивления почти в три раза.

В настоящее время наноструктуры для спинтронных элементов, содержащих ферромагнитные и антиферромагнитные слои активно изучаются в ведущих научных центрах. Основными активными компонентами спинтронных элементов являются ферромагнетики. Их поведение широко изучено и подробно описанных в литературе. Существенные успехи достигнуты в технологии формирования наноразмерных спиновых вентилей, содержащих ферромагнитные слои, разделенные металлическими или диэлектрическими немагнитными прослойками с высокими структурное совершенством. Их электрические и структурные свойства, магнитосопротивление и эффект переноса спина при прохождении тока были детально изучены. Часть полученных результатов успешно внедрена в промышленности и используется при изготовлении датчиков магнитного поля и элементов памяти. В последнее время интерес проявляется и к другим магнитным материалам, таким как антиферромагнетики, которые рассматриваются как потенциальные носители информации [1]. С точки зрения приложений у них есть преимущества над ферромагнетиками. Во-первых, высокая восприимчивость к внешним полям. Антиферромагнитные материалы имеют нулевую или малую намагниченность, это означает, что они не создают внешних магнитных полей и, как результат, слабо взаимодействуют друг с другом. Во-вторых, характерные частоты переключения между различными состояниями превышают аналогичные значения для типичных ферромагнитных материалов на несколько порядков [2]. Это означает возможность создания высокоскоростных устройств, работающих не в гигагерцах, а в терагерцовом диапазоне. Наконец, антиферромагнитный порядок в магнитных полупроводниках наблюдается гораздо чаще и в гораздо более мягких условиях, чем ферромагнитное упорядочение [3], что позволяет комбинировать в одном устройстве преимущества как электроники (производительность, простота управления) и спинтроника (высокая чувствительность, низкое энергопотребление). Однако антиферромагнитная спинтроника все еще находится в зачаточном состоянии. Целью настоящей работы является изучение особенностей магнитосопротивления спинового вентиля с антиферромагнитным фиксирующим слоем, с учетом Эффект обменного смещения, кроме температуры Нееля для влияния обменного смещения. антиферромагнетика, также характеризуется блокировкой температурой блокировки и значением сдвига петли (поле обменного смещения, H_{EB}).

В работе рассматривается модель магнитосопротивления спинового вентиля, содержащего фиксирующий антиферромагнитный слой, которая учитывает обменное смещение. Полная энергия системы спинового вентиля описывается уравнение [4]

$$E_{TOT}(H) = -\mu_0 M_1 t_1 H \cos \vartheta_1 - \mu_0 M_2 t_2 H \cos \vartheta_2 - E_{ED} \cos \vartheta_2 - J \cos (\vartheta_1 - \vartheta_2) \tag{1}$$

Первые два члена представляют собой зеемановскую энергию магнитных слоев с намагниченностью M и толщиной t в магнитном поле H. Третий член соответствует энергии одноосной анизотропии E_{EB} в обменносмещенном слое ферромагнетика, возникающий в результате обменного взаимодействия ферромагнетиков и антиферромагнетиков. Четвертый член учитывает обменную связь между ферромагнитными слоями через немагнитный слой с параметром обменной связи J. Направления векторов намагниченности ферромагнитных слоев M_1 и M_2 в зависимости от приложенного поля определяются путем минимизации полной энергии системы по отношению к углам ϑ_1 и ϑ_2

$$\left(\frac{\partial E_{TOT}}{\partial \vartheta_1}\right)_{\vartheta_2,H} = 0, \qquad \left(\frac{\partial E_{TOT}}{\partial \vartheta_2}\right)_{\vartheta_1,H} = 0, \quad (2)$$

Чтобы упростить обозначение, введем теперь следующие безразмерные величины:

$$j = \frac{J}{E_{EB}}, \qquad h = \frac{\mu_0 M_2 t_2 H}{E_{EB}} = \frac{H}{H_{EB}}$$
 (3)

$$x = \frac{M_1 t_1}{M_2 t_2} = \frac{t_1}{t_2} \qquad (M_1 = M_2). \tag{4}$$

Определенные наборы углов $\mathcal{G}_{1}(h)$ и $\mathcal{G}_{2}(h)$ удовлетворяют уравнениям (2). Решение для минимальной полной энергии, $\mathcal{G}_{1,min}(h)$ и $\mathcal{G}_{2,min}(h)$ можно найти, учтя все возможные решения в уравнении (1). Величина магнетосопротивления может быть рассчитана как:

$$r(h) = 1 + \frac{1}{2} \left\{ 1 - \cos\left[\theta_{1,\min}(h) - \theta_{2,\min}(h)\right] \right\}$$
(5)



Рисунок 1 – (а) Зависимости *r*(*h*) для *x* = 1 при изменении безразмерного параметра связи *j*: 1 – *j*= 0.2; 2 – *j*= 0.8; 3 – *j*= 1. Критический параметр связи *j_{crit}* = 1/4. Максимум в магнитосопротивлении находится при *h* = -0.5. (б) Зависимости *r*(*h*) для *x* = 4/3 при изменении *j*. Критический параметр связи *j_{crit}* = 0.287, максимум магнитосопротивления находится при *h* = - 0,427

Таким образом, в рамках данной работы было проведено исследование влияния межслойной обменной связи между ферромагнитными слоями на магниторезистивное поведение спинового вентиля с учетом эффекта обменного смещения между слоями ферромагнетиков и антиферромагнетиков. Проведенное моделирование магнитосопротивления спинового вентиля, содержащего антиферромагнитный фиксирующий слой, показано, что эффект обменного смещения, возникающий при контакте ферромагнитного и антиферромагнитного слоев с некоторыми комбинациями параметров спинового вентиля, может приводить к увеличению магнитосопротивления почти в три раза из-за наличия поля обменного смещения.

Список литературы

1. Brataas, A. Current-induced torques in magnetic materials // A. Brataas, A. D. Kent, H. Ohno // Nature Mater. - 2012 - V. 11(5) - P. 372-381.

2. Máca, F. Room-temperature antiferromagnetism in CuMnAs / F. Máca, J.Mašek, O.Stelmakhovych et al. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials – 2012. – V. 324 – P. 1606–1612.

3. Grzybowski, M. J. Imaging current-induced switching of antiferromagnetic domains in CuMnAs / M. J. Grzybowski, P. Wadley, K. W. Edmonds // Physical Review Letters. – 2017. – V. 118(5) – P. 057701.

4. Rijks, Th. G. S. M. Interplay between exchange biasing and interlayer exchange coupling in $Ni_{80}Fe_{20}/Cu/Ni_{80}Fe_{20}/Fe_{50}Mn_{50}$ layered systems / Th. G. S. M. Rijks, R. Coehoorn, J. T. F. Daemen // Journal of Applied Physics – 1994. – V. 76 (2) – P. 1092–1099.

The magnetoresistance laws of spin valves, which contain antiferromagnetic layers, have been considered in this paper. The simulation showed that the effect of bias exchange between the antiferromagnetic and ferromagnetic layers could lead to an increase of the magnetoresistance by almost three times.

Сергеенко Всеволод Сергеевич, аспирант БГУИР, Минск, Беларусь, vsevolodars@mail.ru.

Научный руководитель – Данилюк Александр Леонидович, кандидат физико-математических наук, доцент БГУИР, Минск, Беларусь, danilyuk@nano-center.org.

УДК 621.382

Н. А. СИДОРЕНКО, К. Е. МАЛИНОВСКИЙ

МОДИФИЦИРУЮЩЕЕ ВЛИЯНИЕ ГОЛЬМИЯ НА АЛЮМИНИЕВУЮ МЕТАЛЛИЗАЦИЮ ИНТЕГРАЛЬНЫХ МИКРОСХЕМ

Рассматривается особенности травления кремния в области контакта алюминий-кремний в зависимости от различных технологических факторов. Проведены исследования модифицирующего влияния гольмия на характер взаимодействия тонкой пленки алюминия с кремниевой подложкой.

Растворения кремниевой подложки в области контакта алюминий-кремний представляет собой серьезную технологическую проблему, поскольку возникающие на поверхности кремниевой подложки локальные ямки, заполняются алюминием и могут привести к отказу ИМС в результате вертикального или бокового замыкания металлизации с мелкозалегающими p-n переходами. Кремний растворяется в алюминии по площади контакта неравномерно образуя локальные ямки травления, формирование которых определяется кристаллографическими особенностями кремниевой подложи [1].

Введение добавок редкоземельного металла (P3M), в частности гольмия, в тонкие пленки алюминия приводит к уменьшению геометрических размеров ямок травления в кремниевой подложке при одновременном увеличении их плотности. Добавка P3M, обладая повышенной химической активностью, способствует более равномерному взаимодействию тонкой пленки алюминия с кремниевой подложкой по всей площади контакта. В результате растворения кремниевой подложки начинается практически одновременно на многих участках контакта. А поскольку общее количество растворенного кремния остается прежним, то увеличение очагов взаимодействия пленки алюминия с кремниевой подложкой приводит к увеличению плотности ямок травления и уменьшению их геометрических размеров, что и наблюдается экспериментально. Такой характер распределения ямок травления в кремниевой подложке при образовании омического контакта с тонкой пленкой алюминия, содержащей добавки гольмия, представляет собой меньшую угрозу для отказа интегральных микросхем за счет короткого замыкания расположенных близко к поверхности кремниевой подложки р-п переходов.

Модифицирующее влияние добавок гольмия на состояние границы раздела контактной системы было подтверждено результатами следующего эксперимента. Пластины кремния после химических обработок преднамеренно подвергались некачественной отмывке, после чего на одни из них наносились монометаллические пленки алюминия, на другие – пленки сплава *AI* и 0.8%*Ho*, далее проводилась последующая термообработка всех образцов в одном процессе. Проведенные исследования показали, что повышенное количество неконтролируемых примесей на поверхности кремниевой подножки значительно усиливает неоднородность твердофазного растворения кремния в алюминии, однако присутствие гольмия уменьшает этот эффект свидетельствуя о его модифицирующем влиянии на межфазную границу раздела.

Характерно, что образование ямок происходит преимущественно по периферии окна (рисунок 1а). Изменение конфигурации контактного окна от квадратного к прямоугольному, за счет увеличения одной из сторон (рисунок 1б) не приводит к заметным изменениям в характере взаимодействия алюминия и кремния. Определяющим фактором по-прежнему остается образование ямок по краю контактного окна.



Рисунок 1 – Ямки травления на поверхности кремния: а) квадратное окно, б) прямоугольное окно, в) алюминиевая плёнка с добавление гольмия

Введение в пленки алюминия добавок гольмия (0,8 % по массе) оказывает модифицирующее действие на состояние границы раздела (рисунок 1 в); способствуя более равномерному зарождению ямок по всему периметру окна. При этом максимальные размеры ямок в основании уменьшаются до 1,5 – 2,0 мкм², а глубина их не превышает 0,5 мкм.

Также, введение гольмия, в тонкие пленки алюминия приводит к уменьшению геометрических размеров микроструктур, образующихся в области контакта при взаимодействии алюминия с ионнолегированными слоями кремния, в результате чего взаимодействие пленки алюминия с кремниевой подложкой становится более однородным [2].

Во всех исследованиях пленка алюминия полностью покрывала всю поверхности образца, и размер ямок травления соответствовал экстремальному случаю растворения кремния в бесконечном слое алюминия.

Реальные приборы имеют тонкопленочные проводящие дорожки конечной ширины и контактные окна конечных размеров, для которых результат взаимодействия алюминия и кремния может сильно зависеть от их топологических размеров.

На основании результатов проведенных исследований, очевидно, что при образовании омических контактов добавки гольмия в тонкую пленку алюминия играют положительную роль. Тем не менее сохраняющийся анизотропный характер растворения кремния в области контакта и образование по периферии окна достаточно глубоких ямок травления может вызывать отказ приборов с мелкими p-n переходами. Кроме того, есть основания предполагать, что в любом случае наличие ямок травления будет приводить к понижению напряжения пробоя из-за повышения напряженности электрического поля на заостренном дне таких ямок. Проведенный сравнительный анализ структурных свойств металлизации на основе тонких пленок различных сплавов алюминия показал, что добавки гольмия оказывают модифицирующие действия в пленках алюминия, проявляющиеся как в уменьшении среднего размера зерна пленок алюминия и уменьшения их разброса по величине.

Список литературы

1. Черных, А. Г., Ригольд, С. В. Особенности использования гольмия в металлизации ИС. / А. Г. Черных, С. В. Ригольд // Материалы МНТК «Новые технологии изготовления многокристальных модулей», 25.09.–29.09., Минск – Нарочь, 2006.

2. Черных, А. Г. Структурные и электрофизические свойства бинарных и тройных сплавов алюминия для металлизации микродисплеев типа LED-ON-SILICON / А. Г. Черных, С. А. Павлюковец, А. Г. Смирнов, С. В. Ригольд // Доклады БГУИР, 2008. – № 5 – с. 97–103.

The article deals with the depths of dissolved silicon in the contact region depending on various technological factors, the study of the modifying effect of holmium on the interaction of a thin aluminum film with a silicon substrate is given.

Сидоренко Никита Андреевич, магистрант БГУИР, Минск, Беларусь, nickitadjt@gmail.com.

Малиновский Константин Евгеньевич, магистрант БГУИР, Минск, Беларусь, mke1@tut.by.

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

УДК 535.391

Е. Г. СЛАБЫШ

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ ФОНОВОГО ГАЗА НА КАЧЕСТВО ЛАЗЕРНОЙ ОБРАБОТКИ МЕТАЛЛОВ

С помощью оптических методов исследован рельеф и поверхностная структура кратеров, образующихся в металлах при миллисекундном лазерном воздействии при давлении окружающего образец газа 10⁻¹ – 10⁵ Па.

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

Для изучения развития необратимо изменённой зоны в твердых телах, подвергшихся лазерному воздействию, были выбраны теневые и интерференционные методы исследования оптических неоднородностей.

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

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

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

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

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

При пониженном давлении окружающего образец газа, из-за отсутствия противодавления воздуха скорость разлета плазменного факела в направлении лазерного луча существенно больше, плазма менее плотная и она оказывает гораздо меньшее давление на ванну расплава, практически не выдавливая оттуда металл. Отсюда различие кратера, и в его глубине.

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

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

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

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

УДК 541.15

Н. Е. СМИРНОВ

ХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ ЗАЩИТНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ЦИНКА

Методом потенциостатических кривых исследована коррозионная стойкость защитных полимерных покрытий, а также преобразователя ржавчины на основе цинка, осажденных из растворов промышленных составов, а также из растворов промышленных составов с наночастицами SiO₂. Обнаружено смещение вольтамперных кривых в электроотрицательную область относительно вольтамперных кривых для контрольных растворов, что указывает на повышение антикоррозионных свойств исследуемых растворов при добавлении наночастиц SiO₂. Выявлены зависимости коррозионной стойкости исследуемых растворов от концентрации наночастиц SiO₂ в электролите.

Ежегодно коррозия наносит существенный ущерб экономике каждого государства. Поэтому проблему антикоррозионной защиты можно считать одной из наиболее актуальных.

Существует огромное количество методов и средств по борьбе с коррозией. Одними из наиболее действенных методов, которые значительно уменьшают коррозионные процессы или полностью ликвидируют их, является использование коррозионных материалов, нанесение защитных покрытий или введение в подверженную коррозии среду ингибиторов.

В настоящее время для защиты металлических изделий от коррозии используются как металлические, так и неметаллические покрытия. Одними из наиболее распространённых покрытий являются полимерные покрытия и преобразователи ржавчины. Преимуществами данных покрытий считается относительно легкое нанесения. Главным недостатком считается уровень эффективности. Поэтому основной задачей работы было повышение антикоррозионных свойств таких покрытий.

С этой целью в растворы промышленного состава (преобразователь ржавчины и раствор для получения полимерного покрытия) вводились наночастицы SiO₂. Концентрация наночастиц составляла 0,5 г/л и 1г/л. Исследование коррозионной стойкости проводилось на полярографе универсальном ПУ-1.0. Результаты коррозионных испытаний покрытий, полученных из растворов с добавлением наночастиц и без представлены на рисунках 1,2.



1 – сталь 08кп, 2 – полимерное покрытие, 3 – полимерное покрытие с наночастицами 0.5 г/л, 4 – полимерное покрытие с наночастицами 1 г/л



Анализ представленных вольтамперных характеристик показывает, что при добавлении в раствор для нанесения полимерных покрытий наночастиц SiO₂ потенциостатические кривые смещаются в электроотрицательную область, что указывает на повышение антикоррозионных свойств раствора. При этом увеличение концентрации наночастиц в растворе до 1г/дм³ приводит к возрастанию коррозионной стойкости покрытий.



1 – сталь 08кп, 2 – покрытие на основе преобразователя ржавчины, 3 – покрытие на основе преобразователя ржавчины с наночастицами 0.5 г/л, 4 – покрытие на основе преобразователя ржавчины с наночастицами 1 г/л Рисунок 2 – Вольтамперные характеристики – покрытий на основе преобразователя ржавчины

На рисунке 2 изображены вольтамперные характеристики покрытий на основе преобразователя ржавчины. Видно, что потенциостатическая кривая с покрытием на основе преобразователя ржавчины смещена в

электроотрицательную область, что свидетельствует о повышении коррозионной стойкости стали с нанесенным покрытием на основе преобразователя ржавчины. Следует отметить, что добавление наночастиц SiO₂ в преобразователь ржавчины в исследуемом диапазоне концентраций, практически, никак не влияет на положение вольтамперной кривой относительно контрольной, полученный при исследовании стали 08 кп. Полученные данные указывают на то, что добавление наночастиц SiO₂ в преобразователь ржавчины незначительно влияет на коррозионную стойкость получаемых покрытий.

The corrosion resistance of protective polymer coatings and a rust-converter zinc-based coatings deposited from solutions of industrial compounds, and from solutions of industrial compounds with SiO_2 nanoparticles has been studied by potentiostatic curves. It was obtained shifting of the current–voltage curves to the electronegative region relative to the current-voltage curves for control solutions. That indicates increasing protective properties of the solutions with SiO_2 nanoparticles. The dependences of the corrosion resistance of the solutions studied on the concentration of SiO_2 nanoparticles in the electrolyte for polymer coatings are revealed.

Смирнов Никита Евгеньевич – студент 4 курса физико-технического факультета ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь. izen5@mail.ru.

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

УДК 532.133

С. А. СТЕЦЕНКО, А. Н. ГЕТАЛО, А. В. ХОРОЛЬСКИЙ

МЕХАНИЗМ ВЯЗКОГО ТЕЧЕНИЯ П-ХЛОРБЕНЗОТРИФТОРИДА

Целью работы является определение реологических свойств п-хлорбензотрифторида, в частности механизма вязкого течения и его параметров.

П-хлорбензотрифторид $(C_6H_4ClCF_3)$ не растворяется в воде, но растворяется в эфирах, бензоле, ацетоне. Получается в результате взаимодействия хлорбензотрхлоридов с SbF_3 или HF под давлением (реакция Свартса). Хлорбензотрифториды находят широкое применение в практике. П-хлорбензотрифторид используется в производстве фторсодержащих соединений (азоаминов, хлорнитробензотрифторидов, хлораминобензотрифторидов), лекарственных средств, диэлектриков [1].

Нами проведены измерения плотности (ρ), скорости распространения звука (c) и коэффициента кинематической вязкости (ν) п-хлорбензотрифторида. Исследования проводились в интервале температур (293÷373) К. Плотность измеряли пикнометрическим методом с погрешностью 0,05 %, вязкость – капиллярным вискозиметром с погрешностью 0,5 %, скорость распространения звука – импульсным методом переменного расстояния на частоте 27,5 МГц с погрешностью 0,1 %. [2] Результаты измерений занесены в таблицу 1.

Т, К	293	303	313	323	333	343	353	363	373
$\eta_s \cdot 10^3$, $\Pi \mathbf{a} \cdot \mathbf{c}$	0,908	0,802	0,718	0,644	0,581	0,534	0,486	0,450	0,441
$ ho$, КГ/ M^3	1344,2	1329,4	1314,8	1300,4	1285,7	1271,2	1256,7	1242,3	1227,8
ν·10 ⁶ , м ² /с	0,675	0,603	0,546	0,495	0,452	0,420	0,387	0,362	0,359
$\tau_{\eta} \cdot 10^{11}$, c	5,00	4,32	3,79	3,33	2,95	2,66	2,38	2,17	2,09
с, м/с	1031	998	967	936	903	873	841	809	777
$\overline{R} \cdot 10^{10}$, м	7,477	7,505	7,533	7,560	7,589	7,618	7,647	7,676	7,706

Результаты измерений, расчетов и анализа данных свидетельствуют о том, что характер температурной зависимости величин (ρ) и (c) носят линейный характер. С ростом температуры плотность и скорость распространения звука исследуемой жидкости уменьшается.

Убедившись в линейности зависимости $\ln v = f(T^{-1})$, мы использовали для описания температурной зависимости коэффициента кинематической вязкости теорию Френкеля-Эйринга [3], согласно которой:

$$\nu = \frac{hN_A}{M} \exp\left(\frac{\Delta G_{\eta}^{\neq}}{RT}\right) = \frac{hN_A}{M} \exp\left(\frac{\Delta H_{\eta}^{\neq}}{RT} - \frac{\Delta S_{\eta}^{\neq}}{R}\right),\tag{1}$$

где M – молярная масса, ΔG_{η}^{\pm} , ΔH_{η}^{\pm} , ΔS_{η}^{\pm} – потенциал Гиббса, энтальпия и энтропия активации вязкого течения.

Использовав полученные нами данные температурной зависимости коэффициента кинематической вязкости п-хлорбензотрифторида, мы рассчитали энтальпию вязкого течения ΔH_{η}^{\neq} как тангенс угла наклона зависимости $\ln v$ от обратной температуры $(\ln v = f(T^{-1}))$.

При этом ΔH_{η}^{\neq} не должна зависеть от температуры:

$$\Delta H_{\eta}^{\neq} = R \frac{\partial (\ln \nu)}{\partial (T^{-1})}.$$
(2)

Для расчета величины ΔS_n^{\neq} использовали соотношение:

$$\Delta S_{\eta}^{\neq} = \frac{\Delta H_{\eta}^{\neq}}{T_{\kappa}^{\ast}},\tag{3}$$

где T_{κ}^{*} – температура колебательного центра активного комплекса.

Активированные молекулы в процессе вязкого течения делают перемещения от одного временного положения равновесия к другому за промежуток времени:

$$\tau_{\eta} = \frac{h}{kT} \exp\left(\frac{\Delta H_{\eta}^{*}}{RT} - \frac{\Delta S_{\eta}^{*}}{R}\right). \tag{4}$$

Согласно уравнению (4), время релаксации τ_{η} изменяется по экспоненциальному закону, что подтверждается графиком, построенным по расчетам данных эксперимента (рис. 1).



Рисунок 1— Температурная зависимость времени релаксации вязкого течения п-хлорбензотрифторида

Среднее расстояние между центрами соседних молекул рассчитывали по формуле [4]:

$$\bar{R} = \frac{31}{8\pi} \left(\frac{M}{\rho N_A} \right)^{\gamma_3}.$$
(5)

Результаты расчетов ΔH_{η}^{\neq} , ΔS_{η}^{\neq} , τ_{η} , \overline{R} и некоторые характеристики п-хлорбензотрифторида поданы в таблицах 1 и 2.

Таблица 2 – Результаты расчетов

М, кг/моль	<i>Т</i> _{кип} , К	<i>Т</i> _{пл} , К	n_D^{20}	$\Delta H^{st}_{\eta},$ кДж/моль	$\Delta S^{ eq}_{\eta},$ Дж/(моль · К)
0,18056	412	237	1,446	9,22	38,57

Как видно из таблицы 1, кинематическая вязкость постепенно убывает з возрастанием температуры. При плавлении происходит резкая смена механизма релаксации разрыва, перераспределение межмолекулярных связей. Температуру плавления можно рассматривать как колебательную температуру процессов распределения и смены количества межмолекулярных связей между молекулами в активном состоянии. Получив значения ΔH_n^{z} и ΔS_n^{z} , можно рассчитать коэффициент кинематической вязкости по формуле (1).

Список литературы

1. Химическая энциклопедия: в 5 т. / Гл. ред. И. Л. Кнунянц [до 1992 г.], Н. С. Зефиров [с 1995 г.]. – М. : Сов. энцикл.; Большая Рос. энцикл., 1988 – 1998. – 5 т.

2. Руденко О. П. Експериментальні методи визначення поглинання звуку в рідинах. Методичні рекомендації для студентів фізичних спеціальностей / О. П. Руденко, В. С. Сперкач. – Полтава, 1992. – 68 с.

3. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей / Я. И. Френкель. – Л. : Наука, 1975. – 375 с.

4. Шахпаронов М. И. Механизмы быстрых процессов в жидкостях / М. И. Шахпаронов. – М. : Высшая школа, 1985. – 352 с.

The purpose of this work is to determine the rheological properties of parachlorobenzotrifluoride, in particular the mechanism of viscous flow and its parameters.

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

имени В. Г. Короленко, Полтава, Украина. *Хорольский Алексей Викторович*, аспирант Полтавского национального педагогического университета

имени В. Г. Короленко, Полтава, Украина.

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 546.26

А. А. ТАБОЛИЧ

СТАБИЛЬНОСТЬ СПЕКТРАЛЬНЫХ СВОЙСТВ ВОДНЫХ СУСПЕНЗИЙ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ АЛМАЗОВ ПРИ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОБРАБОТКЕ

Исследованы водные суспензии ультрадисперсных алмазов в воде, приготовленные с помощью ультразвукового излучения. С помощью спектров оптической плотности изучена седиментационная устойчивость суспензий и определены размеры частиц.

Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза (УДА) обладают комплексом уникальных физикохимических свойств, которые обусловливают высокий интерес к ним как к промышленно важным материалам [1]. Большая активная поверхность частиц УДА и потенциальная возможность управления ее функциональным составом делают этот материал привлекательным для создания на его основе различных катализаторов, сорбентов и биосенсоров. Особое внимание уделяется перспективам применения УДА в современной медицине для адресной доставки лекарств, внутриклеточной хирургии, изготовления полностью биосовместимых имплантантов и др. Необходимо отметить, что для медицинских применении наибольшее значение имеют формы наноалмазов, способные образовывать стабильные водные суспензии. Именно поэтому внимание исследователей в последние годы сосредоточено на изучении свойств суспензий УДА [1–3]. В процессе этих исследований решена проблема деагломерации ультрадисперсных алмазов. Показано, что путем предварительного отжига порошков УДА на воздухе или в атмосфере водорода в интервале температур 430–500 0 С и последующего диспергирования полученного продукта в воде под воздействием ультразвука удается расщепить агломераты УДА промышленного синтеза со средним размером 100–200 нм, на составляющие их кристаллиты со средним размером 3–5 нм [2,3]. Полученные суспензии не изменяют своих свойств в течение длительного времени.

Вместе с тем, существующая в настоящее время технология получения УДА не обеспечивает необходимую однородность состава и воспроизводимость характеристик данного материала. Основной

проблемой является полифункциональность поверхности, приводящая к неселективности протекающих на ней реакций. В этой связи, актуальной является задача получения наноалмазов, поверхностный слой которых содержит функциональные группы преимущественно одного типа. Одним из возможных путей решения этой задачи является термообработка УДА в вакууме. Согласно данным [4] десорбция основных примесей с поверхности УДА происходит при температурах 700–900 °C. Для полной очистки поверхности УДА требуется вакуумный отжиг при T ~ 1100 °C. В [5] было показано, что вакуумный отжиг при T \leq 750 °C не влияет на структуру алмазных наночастиц. При более высоких температурах отжига на поверхности частиц начинается активное образование аморфного sp²-связанного углерода. При T \geq 1050 °C на поверхности УДА наблюдается минимальное количество функциональных групп. Таким образом, исследование характеристик суспензий, изготовленных на основе отожженных в вакууме порошков УДА, представляется перспективным с точки зрения возможности их последующей обработки и функциональния.

В настоящей работе исследовались образцы наноалмазов марки УДА-СП (производство ЗАО «Синта», г. Минск). Образец № 1 представлял собой исходный порошок в состоянии поставки. Образцы № 2-4 были подвергнуты вакуумному отжигу в течение 1 часа при температурах 500, 750 и 1100 ^оС, соответственно. Суспензии изготавливались в концентрации от 0.2 до 0.4 мг/мл с использованием деионизованной воды. Диспергирование порошков производилось в ультразвуковой ванне (частота ультразвука 35 кГц, мощность 30 Вт) при комнатной температуре. Время обработки варьировалось от 5 до 60 минут. Степень деагломерации ультрадисперсных алмазов оценивалась путем анализа спектральной зависимости оптической плотности суспензий с использованием методики [3]. Седиментационная устойчивость полученных суспензий определялась с использованием той же методики. Регистрация спектров поглощения осуществлялась на протяжении 2 часов с интервалом в 5 мин в первые сутки, далее на протяжении часа через 24 и 72 часа с момента последнего воздействия ультразвуком и проведено повторное 30 мин диспергирование порошков в ультразвуковой ванне.



Рисунок 1 – Спектры поглощения водного раствора УДА с температурной обработкой 1100⁰ С при концентрации 0,208 мг/мл, где (1) – после 5 мин. воздействия ультразвуком, (2) –после 10 мин., (3) –после 15 мин., (4) –после 20 мин., (5) – после 25 мин., (6) после 30 мин., (6') – при повторной 30 мин. обработке ультразвуком, (7) – спустя 30 мин. после повторной обработки, (8) спустя 60 мин. после повторной обработки, (9) спустя 90 мин. повторной обработки

Установлено, что при воздействии ультразвуком в течение более чем 25 мин не происходит изменения спектра поглощения суспензии. В течение 120 мин после воздействия оптические свойства суспензии изменялись слабо. Путем применения уравнения Геллера определены размеры частиц в суспензии.

Список литературы

1. Vul', A. Detonation Nanodiamonds: Science and Applications / A. Vul', O. Shenderova. – Boca Raton: Pan Stanford Publishing, 2013. – 346 p.

2. Size-Dependent Reactivity of Diamond Nanoparticles / O. A. Williams [et al.] // ACS Nano. - 2010. - Vol. 4, № 8. - P. 4824-4830.

3. Оптические свойства гидрозолей детонационных наноалмазов / А. Е. Алексенский [и др.] // Физ. тв. тела. – 2012. – Т. 54, вып. 3. – С. 541–548.

4. Кощеев, А. П. Термодесорбционная масс-спектрометрия в свете решения проблемы паспортизации и унификации поверхностных свойств детонационных наноалмазов / А. П. Кощеев // Рос. хим. ж. – 2008. – Т. 52, № 3. – С. 88–96.

5. Гусаков, Г. А. Влияние вакуумного отжига на структуру ультрадисперсных алмазов детонационного синтеза / Г. А. Гусаков, М. П. Самцов, А. А. Луговский, А. П. Луговский // Прикладные проблемы оптики, радиофизики и физики конденсированного состояния: материалы четвертой междунар. науч.-практ. конф., Минск, 11–12 мая 2017 г. / Мин. обр. РБ,

Науч.-исслед. ин-т прикладных физических проблем им. А. Н. Севченко Белорус. гос. ун-та ; редкол. В. И. Попечиц [и др.]. – Минск, 2017. – С. 237–239.

Suspensions of ultradispersed diamonds were examined. Sedimentation stability of the suspensions was investigated and particle sizes were determined using absorption spectra.

Таболич Анастасия Александровна, студентка физического факультета БГУ, Минск, Беларусь, tabolich.nastya@gmail.com.

Научные руководители – Самцов Михаил Петрович, доктор физико-математических наук, доцент НИИПФП им. А. Н. Севченко БГУ, Минск, Беларусь, samtsov@bsu.by.

Гусаков Григорий Анатольевич, кандидат физико-математических наук, доцент НИИПФП им. А. Н. Севченко БГУ, Минск, Беларусь, gga68@rambler.ru.

УДК 535.33+667.28

А. А. ТАБОЛИЧ, Н. В. БЕЛЬКО, И. А. ЗУЕВ, А. Д. ПУЗАНОВА

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ВОДНОГО РАСТВОРА НА СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ИНДОТРИКАРБОЦИАНИНОВОГО КРАСИТЕЛЯ

Исследован процесс агрегации индотрикарбоцианинового красителя в водных средах. Показано, что при введении дополнительной соли существенно меняются спектральные свойства растворов красителя. В воде–этаноле краситель образует Н*-агрегаты, в то время как в фосфатно-солевом буфере–этаноле наблюдаются J-агрегаты.

Полиметиновые красители имеют большой потенциал в качестве основы биосенсоров различного назначения [1]. Одной из особенностей красителей этого класса является их способность образовывать молекулярные агрегаты, которые могут найти разнообразные применения [2].

В данной работе исследуются процессы агрегации симметричного катионного индотрикарбоцианинового красителя (рисунок 1), который синтезирован в НИИПФП им. А.Н. Севченко Белорусского государственного университета. Данное соединение является нерастворимым в воде, но хорошо растворяется во многих органических растворителях.



Рисунок 1 – Структурная формула индотрикарбоцианинового красителя

Агрегацию красителя изучали в растворах вода-этанол и фосфатно-солевой буфер-этанол (ФСБ-этанол). Концентрированный раствор красителя в этаноле вводили в воду или ФСБ (концентрация этанола в водной среде 5 % об.).

Как было показано ранее, после введения этанольного раствора красителя в воду в спектре поглощения возникает новая узкая коротковолновая полоса [3]. Максимум полосы поглощения расположен на 515 нм, а ее полуширина составляет всего 22 нм (Рисунок 2). Максимум поглощения для мономеров наблюдается на 706 нм. Рост оптической плотности в новой полосе поглощения с течением времени происходит постепенно, стабильность положения и формы спектра наблюдается через 60–120 мин. после приготовления раствора. Гипсохромный сдвиг данной полосы поглощения относительно спектра мономеров красителя, ее малая полуширина, а также отсутствие люминесценции соответствующих поглощающих центров позволяют сделать вывод о том, что в растворах этанол-вода краситель образует H*-агрегаты [2].



Рисунок 2 – Спектры поглощения растворов красителя в воде–этаноле (пунктирная линия) и ФСБ–этаноле (сплошная линия); концентрация красителя 25 мкМ, концентрация этанола 5 % об.

В ФСБ-этаноле у красителя проявляются иные спектральные свойства растворов. При введении этанольного раствора красителя в ФСБ в спектре возникает новая узкая длинноволновая полоса поглощения, максимум которой расположен на 776 нм, а полуширина составляет 28 нм (рисунок 2). Форма спектра не изменяется после приготовления раствора. Батохромный спектральный сдвиг новой полосы поглощения относительно спектра мономеров и ее малая полуширина позволяют отнести ее на счет J-агрегатов красителя [2]. Поглощение в области 515 нм, характерное для растворов красителя в воде-этаноле, в ФСБ не проявляется.

При повышении концентрации красителя в ФСБ-этаноле вклад полосы J-агрегатов в спектр поглощения увеличивается (рисунок 3).



Рисунок 3 – Нормированные спектры поглощения растворов красителя в ФСБ–этаноле при высокой (25 мкМ, пунктирная линия) и низкой (5 мкМ, сплошная линия) концентрациях красителя; концентрация этанола 5 % об.

Таким образом, характер процесса агрегации индотрикарбоцианинового красителя существенно меняется в зависимости от состава водной среды. Путем введения соли в водную среду можно управлять агрегацией молекул красителя и получать агрегаты нужного типа. На следующем этапе исследований будет определено, какая соль в ФСБ приводит к образованию J-агрегатов красителя, исследованы спектральные свойства Jагрегатов красителя на подложках, а также их морфология. Список литературы

1. Behera, G. B. Cyanine dyes : Self aggregation and behaviour in surfactants / G. B. Behera, P. K. Behera, B. K. Mishra // J. Surface Sci. Technol. - 2007. - Vol. 23, № 1-2. - P. 1-31.

2. Herz, A. H. Aggregation of sensitizing dyes in solution and their adsorption onto silver halides / A. H. Herz // Adv. Coll. Interface Sci. - 1977. - Vol. 8, № 4. - P. 237-298.

3. Morphology and Optical Properties of Self-Assembled Nanostructures of a Novel Indotricarbocyanine Dye / N. V. Belko [et al.] // Журнал прикладной спектроскопии. – 2016. – Т. 83, № 6–16. – С. 458–459.

Aggregation process of an indotricarbocyanine dye in aqueous media was studied. Addition of salts was shown to change dramatically spectral properties of the dye solutions. In water-ethanol the dye was found to form H*-aggregates, whereas, in phosphate buffered saline-ethanol J-aggregates were observed.

Таболич Анастасия Александровна, БГУ, студентка физического факультета Минск. Беларусь, tabolich.nastya@gmail.com.

Белько Никита Викторович, аспирант физического факультета БГУ, Минск, Беларусь, nikita.belko@gmail.com. Зуев Иван Анатольевич, студент физического факультета БГУ, Минск, Беларусь, ivanzueu@tut.by.

Пузанова Анна Дмитриевна, студентка физического факультета БГУ, Минск, Беларусь, annapuzanava@gmail.com.

Научный руководитель - Самцов Михаил Петрович, доктор физико-математических наук, доцент НИИПФП им. А. Н. Севченко БГУ, Минск, Беларусь, samtsov@bsu.by.

УДК 535.15

Э.С. ТЕРЕБЕЙ

ТРЁХСТУПЕНЧАТЫЙ ЛАЗЕР-ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЬ НА КРАСИТЕЛЯХ МИКРОСЕКУНДНОЙ ДЛИТЕЛЬНОСТИ

Создан трёхступенчатый лазер-преобразователь на красителях наносекундной длительности для исследования спектральной эффективности генерации активных сред на основе сложных органических соединений.

В [1] предложен двухступенчатый лазер-преобразователь на красителях с микросекундной когерентной накачкой. КПД генерации красителей при длительности импульса накачки ~1,0 мкс достигает 36 %, а при увеличении длительности до ~5 мкс падает до ~20 %. Как известно из литературы, максимальный КПД $(65\div68~\%)$ на этанольном растворе родамина 6Ж при возбуждении наносекундными импульсами излучения с λ =530 нм достигается при плотности мощности излучения 20-40 Мвт/см², при этом в оптимальных условиях КПД определяется потерями излучения накачки и генерации в канале возбужденных синглетных уровней [2]. Сравнение экспериментальных данных, полученных при микросекундном возбуждении, с результатами для наносекундного возбуждения показывает, что при оптимальных плотностях энергии накачки при возбуждении импульсами длительностью ~1мкс реализуются практически такие же КПД, как при наносекундном возбуждении при соответствующих плотностях мощности накачки. Эти данные, а также равенство порогов начала и окончания генерации в лазере-преобразователе на родамине 6Ж при оптимальных условиях накачки показывает, что за время генерации не появляется дополнительных, зависящих от времени потерь и это позволяет предположить, что в оптимальных условиях возбуждения генерации импульсами длительностью ~1мкс потери, связанные с поглощением молекулами в канале возбужденных триплетных уровней, играют второстепенную роль по сравнению с потерями в канале возбужденных синглетных уровней.

Двухступенчатая схема возбуждения в случае когерентной микросекундной накачки позволяет провести исследования зависимости КПД генерации красителей во 2-й ступени от длины волны накачки. Это достигается благодаря тому, что в 1-й ступени находится лазер на красителях с ламповой накачкой и путем подбора эффективных лазерных красителей в ней можно обеспечить изменение длины волны накачки в диапазоне контура поглощения накачиваемого красителя. В случае наносекундной накачки двухступенчатой схемы недостаточно, т.к. в 1-й ступени находится, например, гранатовый лазер только с несколькими фиксированными длинами волн генерации. Выход может быть найден в использовании 3-й ступени, в которой находится исследуемый краситель. Лазер 2-й ступени, накачиваемый лазером 1-й ступени обеспечивает, в данном случае, необходимые длины волн накачки в пределах контура поглощения исследуемого красителя и позволяет, таким образом, измерить спектральную эффективность его генерации.

Для исследования генерационных характеристик красителей, предложена оптическая схема лазера на красителях с трехступенчатым возбуждением и система измерения энергетических и спектральных характеристик генерируемого излучения, которая показана на рисунке 1.



Рисунок 1 – Схема трехступенчатого лазера-преобразователя на красителях наносекундной длительности: А-лазер накачки с ЭО модуляцией добротности на АИГ:Nd³⁺ (3 rd); Б-1-й лазер на красителях; В-2-й лазер на красителях: 1-«глухое» зеркало резонатора 1-го лазера на красителях, 2,10-кювета с раствором красителя, 3-стопа – выходное зеркало 1-го лазера на красителях, 4, 6, 12 – стеклянная поворотная пластинка, 5, 7, 13-измеритель ИМО-2H, 8цилиндрическая линза, 9 – «глухое» зеркало резонатора 2-го лазера на красителях, 11 – выходное зеркало 2-го лазера на красителях, 14 – световод, 15 – дифракционный спектрограф ДФС-8

В качестве источника наносекундной когерентной накачки использовалась третья гармоника твердотельного импульсного гранатового (Nd:YAG) лазера фирмы СОЛАР-ТИИ (модель LF117). Максимальная энергия генерации на λ = 532 нм составляла 200 мДж при длительности импульса 10–14 нс. Лазер LF117 (ступень А) использовался как источник накачки лазера на красителях 2-й ступени Б, который, в свою очередь возбуждал раствор исследуемого красителя в 3-й ступени В. Такая схема накачки использовалась для максимального согласования длины волны возбуждающего излучения и спектров поглощения испытываемых соединений.

Резонатор второй ступени лазера-преобразователя (ступень Б) на красителях был образован плоским «глухим» зеркалом, а в качестве выходного использовалась стопа. Возбуждение генерации производилось по почти продольной схеме под углом 5–7° к оси резонатора. В качестве активных сред в ступени Б (рисунок 1), с целью перекрытия спектрального диапазона (в пределах основной полосы поглощения исследуемых красителей), в зависимости от решаемой задачи можно использовать этанольные растворы эффективных лазерных красителей при концентрации $1,2\cdot10^{-4}$ моль/л (таблица 1). Концентрация исследуемых красителей выбирается так, чтобы обеспечить на длине волны накачки коэффициент поглощения К~15–25 см⁻¹. Такое поглощение в типичных красителях соответствует концентрации $5\cdot10^{16}$ см⁻³ (10^{-4} моль/л) [3]. Излучение накачки фокусируется на кювету в пятно размером ~4 мм, а требуемый уровень интенсивности возбуждения задавался с помощью нейтральных светофильтров.

В третьей ступени В лазера-преобразователя использовалась строго поперечная накачка. Здесь резонатор был образован «глухим» зеркалом и выходным с коэффициентом отражения в области генерации исследуемых красителей R=40 %. Излучение лазера на красителях ступени Б фокусировалось посредством цилиндрической линзы в полоску и направлялось на кювету с раствором красителя. Энергия генерации во всех ступенях лазера-преобразователя регистрировалась измерителем ИМО-2Н. Спектры генерации регистрировались при помощи дифракционного спектрографа ДФС-8. Здесь использовалась световодная транспортировка излучения.

Указанные в таблице 1 длины волн накачки, позволяют проводить исследование спектральной эффективности генерации у таких красителей как: 3-бензмидазолил-7-юлолидин иминокумарин, 3-(2-бензимидазо [4, 5 v]-пиридил)-7-юлолидино кумари гидрохлорид, 2-(юлолидинкумарин-3ил) бензимидазолий перхлорат, незамещенный родамин, DCM.

Таблица 1 – Активные среды на основе растворов красителей, использовавшиеся в ступени Б

Активная среда лазера накачки	$\lambda_{_{ m \it ceh}}^{_{_{ m \it Makc}}}$,нм
Кумарин 120	440
Кумарин 1	460
Кумарин 102	480
Кумарин 152	520
Кумарин 307	530

Список литературы

 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.
 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. Рубинов, А.Н. Оптические квантовые генераторы на красителях и их применение / А. Н. Рубинов, В. И. Томин //

Радиотехника. Итоги науки и техники, 9, М. : ВИНИТИ, 1976. – 175 с.

A three-step laser transducer based on nanosecond dyes was developed to study the spectral efficiency of generation of active media based on complex organic compounds.

Теребей Эдгар Сергеевич, студент 4 курса физико-технического факультета ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь, mudger@mail.ru.

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

УДК 577.3+538.958

М. С. ТЕРЕХОВА, А. Ю. КОХАН, Д. В. ГРИГОРЬЕВА

АНАЛИЗ СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ ЛАКТОФЕРРИНА В УСЛОВИЯХ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО И ГАЛОГЕНИРУЮЩЕГО СТРЕССА

В данной работе флуоресцентными методами (по изменение собственной триптофановой флуоресценции белка, а также с использованием зондов флуорескамина и АНС) выявлено изменение аминокислотного состава (снижение количества триптофанилов и первичных аминов в составе лизина и аргинина) рекомбинантного лактоферрина человека, а также изменение конформации молекулы, а именно развертывание белковой глобулы.

Одной из актуальных задач современной науки в области медицины является разработка лекарственных препаратов и терапевтических стратегий, направленных на увеличение продолжительности жизни человека. В этом плане лактоферрин (Лф), содержащийся в секрете экзокринных желез, молоке некоторых животных и во вторичных гранулах нейтрофилов, является одним из перспективных белков [1-3]. Лф обладает рядом полезных свойств (антимикробное, антиоксидантное, фунгицидное, противоопухолевое и др.). В Беларуси было выведено стадо трансгенных коз-продуцентов рекомбинантного Лф человека (рЛф), по биохимическим и биологическим характеристикам неотличимым от характеристик эндогенного Лф, выделенного из грудного молока человека. Ранее нами было показано [1], что рЛф способен вызывать дегрануляцию нейтрофилов и инициировать увеличение внутриклеточной концентрации свободных ионов кальция.

Нейтрофилы являются высокоспециализированными клетками, осуществляющими защиту организмахозяина от патогенов. В присутствии активирующих агентов нейтрофилы, благодаря функционированию высокоспециализированной НАДФН-оксидазы, продуцируют активные формы кислорода (АФК). В результате функционирования фермента азурофильных гранул нейтрофилов – миелопероксидазы (МПО) в присутствии пероксида водорода (H₂O₂) и галогенидов образуется хлорноватистая кислота (HOCl) – одна из основных активных форм галогенов (АФГ), благодаря которой осуществляются антимикробные свойства нейтрофилов. При снижении функционального состояния антиоксидатной системы АФК и АФГ индуцируют развитие окислительного и галогенирующего стресса, в ходе которого различные биомолекулы – липиды, белки, нуклеиновые кислоты, претерпевают изменения своих физико-химических свойств и биологической активности. Поскольку рЛф, находясь в очагах воспаления вблизи активированных нейтрофилов, может подвергаться действию АФК и АФГ, остается открытым вопрос, изменяются ли его структурнофункциональные свойства.

Целью данной работы явилось выявление структурных изменений (аминокислотного состава, конформации) рЛф с помощью методов флуоресцентного анализа после модификации HOCl и H₂O₂.

Структурные изменения рЛф оценивали по изменению собственной флуоресценции белка, обусловленной триптофановыми остатками ($\lambda_{возб.} = 285$ нм, $\lambda_{perистр.} = 340$ нм). Изучение конформационных перестроек молекулы рЛф детектировали с использованием зонда АНС ($\lambda_{возб.} = 350$ нм, $\lambda_{perистр.} = 475$ нм), поскольку параметры флуоресценции АНС высокочувствительны к микроокружению хромофора. Изменение аминокислотного состава изучали с помощью зонда флуорескамина ($\lambda_{возб.} = 390$ нм, $\lambda_{perистр.} = 490$ нм), связывающегося с концевыми первичными аминогруппами, входящими в состав Lys и Arg. Условия возникновения галогенирующего и окислительного стресса моделировали путем воздействия на раствор рЛф HOCl в мольном соотношении белок:HOCl равном 1:100 и H₂O₂ в соотношении, равном 1:125, что соотносится с концентрациями данных окислителей, возможными в очагах воспаления. Модификацию белка проводили при комнатной температуре (23 °C) в течение 1,5–2 ч при умеренном перемешивании – один раз в начале и раз в конце модификации. Флуоресцентные исследования проводили в фосфатно-солевом буфере (ФСБ), содержащим 10 мМ Na₂HPO/KH₂PO₄, 123 мМ NaCl и 2,7 мМ KCl (pH 7,35) при 23 C и постоянном перемешивании с использованием компьютеризованного флуориметра CM2203 («СОЛАР», Минск, Беларусь).

Как показано на рисунке 1, после обработки рЛф HOCl, происходит значительная модификация остатков триптофана в белковой молекуле (снижение интенсивности собственной флуоресценции рЛф, обусловленной флуоресценцией триптофанилов, на 95 %), уменьшение числа первичных аминов за счет образования хлораминов (снижение интенсивности флуоресценции зонда флуорескамина на 60 %) и изменение третичной структуры рЛф (снижение интенсивности флуоресценции зонда АНС на 67 %). Обработка рЛф H₂O₂ не вызывала какой-либо модификации белковой молекулы.



Рисунок 1 – Интенсивность флуоресценции триптофановых остатков и зондов флуорескамина и АНС, связанных с рЛф, после модификации белка НОСІ и H₂O₂ и в нативном состоянии (контроль). За 100 % принята интенсивность флуоресценции в контроле. *p<0,05 по сравнению с контролем

Ранее было показано [3], что в растворе человеческого сывороточного альбумина (ЧСА) в присутствии НОСІ происходит уменьшение инентенсивности флуоресценции АНС и разворачивание белковой глобулы [4]. Действие НОСІ на лизоцим сопровождалось увеличением интенсивности флуоресценции АНС, что связано с агрегацией молекул белка и также согласуется с литературными данными [5]. Исходя из вышесказанного, при действии НОСІ на рЛф происходит развертывание белковой молекулы аналогично тому, как это показано для ЧСА.

Таким образом, нами было показано, что в условиях галогенирующего и окислительного стресса молекула рЛф будет претерпевать значительные конформационные перестройки и модификацию аминокислотного состава преимущественно при действии HOCl.

Работа поддержана грантами РФФИ 17-04-00530 и БРФФИ Б16Р-015.

Список литературы

1. Терехова, М. С. Действие лактоферрина из разных источников на высвобождение эластазы из нейтрофилов в процессе дегрануляции/ М. С. Терехова, И. В. Горудко // Сборник лауреатов республиканского конкурса научных работ студентов. – 2016. – С. 52.

2. Expression of active recombinant human lactoferrin in the milk of transgenic goats/ J. Zhang, L. Li, Y. Cai [et al.]//Protein Expression and Purification. – 2008. – Vol. 57. – P. 127–135.

3. Терехова, М. С. Флуоресцентный анализ структуры белков плазмы крови, модифицированных в условиях галогенирующего стресса/ М. С. Терехова, А. Ю. Кохан, Д. В. Григорьева [и др.] // VI Конгресс физиков Беларуси (20–23 ноября 2017). – 2017. – С. 362–363.

4. Giudice A. D. Structural response of human serum albumin to oxidation: biological buffer to local formation of hypochlorite / A. D. Giudice, C. Dicko, L. Galantini, N. V. Pavel // JPCB. – 2016. – V. 120 (48). – P. 12261–12271.

5. Hawkins C. L. Inactivation of protease inhibitors and lysozyme by hypochlorous acid: role of side-chain oxidation and protein unfolding in loss of biological function / C. L. Hawkins, M. J. Davies // Chem. Res. Toxicol. – 2005. – V. 18. – P. 1600-1610.

In this work we found out the changes in amino acid composition (reduction in the amount of tryptophanyls and primary amines of lysine and arginine) of recombinant human lactoferrin and conformational changes of molecule (protein unfolding) via fluorescence analysis (intrinsic tryptophan fluorescence, using the fluorescamine and ANS method).

Терехова Мария Сергеевна, студентка 5 курса физического факультета БГУ, Минск, Беларусь. autumn_frost@mail.ru.

Кохан Анатолий Юрьевич, БГУ, Минск, Беларусь. rrchypp@gmail.com.

Григорьева Дарья Владимировна, БГУ, Минск, Беларусь. dargr@tut.by.

Научный руководитель – Горудко Ирина Владимировна, кандидат биологических наук, доцент кафедры биофизики физического факультета БГУ, Минск, Беларусь, irinagorudko@gmail.com.

УДК 621.315.592

С. Э. ТИКОТО

СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЁНОК In₂S₃

Представлены результаты анализа структурных параметров тонких пленок сульфида индия, полученных методом термического испарения при температуре подложки 300 °C. Установлено влияние температуры отжига на фазовый состав тонких пленок сульфида индия и их структурных параметров.

Сульфид кадмиевые (CdS) тонкие пленки широко используются в качестве буферного слоя в гетеропереходах тонкопленочных солнечных элементов, основанных на Cu(In,Ga)Se₂ и CdTe, и играют основную роль в повышении их эффективности до 20 % [1]. Однако Cd является токсичным материалом и может нанести серьезный ущерб окружающей среде при широкомасштабном производстве, альтернативные материалы для этой цели представляют большой интерес для исследователей. В этом плане прямозонный полупроводник n-типа In₂S₃ более предпочтительный материал для тонкопленочных солнечных элементов на основе Cu(In,Ga)Se₂ или Cu₂ZnSnSe₄ [2,3] благодаря своей экологичности, большей ширине запрещенной зоны и фотопроводящим свойствам [4,5]. В солнечных элементах с In₂S₃ в качестве буферного слоя достигнута эффективность фотоэлектрического преобразования в 16,4 %, что сопоставимо со значением эффективности для солнечных элементов с использованием CdS в качестве буферного слоя [6]

При использовании различных методик осаждения тонких пленок In_2S_3 получаются пленки с различными характеристиками, в частности варьируется ширина запрещенной зоны. В данной работе тонкие пленки In_2S_3 были получены методом термического испарения при температуре подложки 300 °C. В качестве подложки использовалось натриевое известковое стекло. Полученные пленки подвергались термическому отжигу при температурах 200 °C до 300 °C на протяжении 1 часа при давлении $1,2*10^{-3}$ Торр.

Структурные характеристики тонких пленок In_2S_3 были установлены методом рентгено-фазового анализа. Дифрактограммы получены на рентгеновском дифрактометре Ultima IV при падении излучения под углом 1° (GIXD-геометрия) с источником излучения CuK_a ($\lambda = 1,5406$ Å). Анализ дифракционных пиков производился по картотеке JCPDS.

Как следует из рис.1., полученные тонкие пленки In_2S_3 характеризуются наличием двух фаз (JCPDS # 650459 для кубической гранецентрированной фазы и JCPDS # 731366 для тетрагональной объемно-центрированной фазы). Пики не отожженного и отожженного при температуре 200 °C образцов демонстрируют наличие рефлексов, двум фазам. Для первого образца рефлексы кубической фазы проявляются слабо. Присутствуют рефлексы тетрагональной фазы (112), (204), (220), (219), (314). Для отожженного при температуре 200 °C образца проявляются пики (111), (311), (222), (400), (331), (422), (511), (440), (444), (533), (711), (731) соответствующие кубической фазе и пики (103), (112), (008), (109), (206), (220), (219), (314) соответствующие тетрагональной фазе. Тонкие пленки In_2S_3 , отожженные при температурах 250 °C и 300 °C, проявляют поликристаллическую структуру с кубической фазой.



Рисунок 1 – Дифрактограммы тонких пленок In₂S₃, осажденных при температуре подложки 300 °C

Были рассчитаны такие параметры, как атомное межплоскостное расстояние d, величина областей когерентного рассеяния D [7], плотность дислокаций δ [8] и величина деформации решетки ε [9].

Таблица 1	- F	езультаты	расчета	стр	укт	урныхпа	раметр	OB 1	гонких	плёнок	In ₂ S	33
		-										

Температура отжига, °С	d, Å	$\epsilon^{*10^{-3}}$	D, nm	δ*10 ¹⁴ м ⁻²
без отжига	3,56			
200	3,26	13,25	11,58	74,60
250	3,26	10,04	15,25	43,00
300	3,26	9,15	16,73	35,70

С увеличением температуры отжига наблюдается улучшение качества пленок, что следует из увеличения размеров областей когерентного рассеяния и уменьшения величины деформации кристаллической решетки. Для двух образцов не отожженного и отожженного при температуре 200 °С наблюдается наличие двух фаз кубической и тетрагональной, однако при повышении температуры отжига кубическая фаза вытесняет тетрагональную.

Список литературы

1. Olivier Poncelet, Ratan Kotipalli, Bart Vermang, Angus Macleod, Laurent A. Francis, Denis Flandre, "Optimization of rear reflectance in ultra-thin CIGS solar cells towards >20 % efficiency", Solar Energy, 146 (2017) 443.

2. S.Buecheler, D.Corica, D.Guettler, A.Chirila, R.Verma, U.Muller, T.P.Niesen, J.Palm, A.N.Tiwari, Ultrasonically sprayed indium sulfide buffer layers for Cu(In,Ga)(S,Se)₂ thin film solar cells, Thin Solid Films, 517(2009)2312.

3. L. Lin, J. Yu, S. Cheng et al., "Band alignment at the In_2S_3/Cu_2ZnSnS_4 heterojunction interface investigated by X-ray photoemission spectroscopy", Applied Physics A, 116 (2014) 2173.

4. Y. J. Hsiao, C. H. Lu, L. W. Ji, T. H. Meen, Y. L. Chen and H. P. Chi, "Characterization of photovoltaics with In₂S₃ nano flakes/p-Si heterojunction", Nanoscale. Lett. 9 (2014) 32.

5. C.D. Lokhande, A. Ennoui, P.S. Patil, M. Giersig, K. Diesner, M. Muller, H. Tributsch, "Chemical bath deposition of indium sulfide thin films: preparation and characterization", Thin Solid Films, 340 (1999) 18.

6. D. Abou-Ras, G. Kostorz, D. Hariskos, R. Menner, M. Powalla, S. Schorr, A.N. Tiwari, "Structural and chemical analyses of sputtered In_xS_y buffer layers in Cu(In,Ga)Se₂ thin-film solar cells", Thin Solid Films, 517 (2009) 2792.

7. B.E. Warren, "X-ray Diffraction", Dover, New York, 1990, pp. 253.

8. G.K. Williamson and R.E. Smallman, III. "Dislocation densities in some annealed and cold-worked metals from measurements on the X-ray Debye-Scherrer spectrum", Philos. Mag., 1 (1956), 34.

9. Nanda Shakti and P.S. Gupta, "Structural and optical properties of sol-gel prepared ZnO thin films", Applied Physics Research, 2 (2010) 19.

The results of an analysis of the structural parameters of thin In_2S_3 films obtained by thermal evaporation at a substrate temperature of 300 °C are presented. The influence of the annealing temperature on the phase composition of In_2S_3 thin films and their structural parameters has been determined.

Тикото Сергей Эдуардович, аспирант физического факультета БГУ, Минск, Беларусь, sergeytikoto@gmail.com.

Научный руководитель – *Тиванов Михаил Сергеевич*, кандидат физико-математических наук, доцент физического факультета БГУ, Минск, Беларусь, tivanov@bsu.by.

УДК 533.9.082.5; 543.423; 621.373.826

А. С. ТРУБЕЦКАЯ, А. В. ТИТОВА, Г. Т. МАСЛОВА

ЛАЗЕРНАЯ АТОМНО-ЭМИССИОННАЯ СПЕКТРОМЕТРИЯ ЛОКАЛЬНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ КАЛЬЦИЯ В ОБРАЗЦАХ ПЛАЗМЫ КРОВИ, ВЫСОХШИХ НА ТВЁРДОЙ ПОВЕРХНОСТИ

Рассмотрены вопросы разработки методик количественной оценки локального пространственного распределения жизненно необходимых элементов в высохших каплях плазмы крови человека методом локальной атомно-эмиссионной многоканальной спектрометрии. Результаты таких оценок могли бы служить основой при проведении диагностических исследований различных заболеваний человека.

В последние годы биологические жидкости (БЖ) стали одним из основных объектов исследования с применением инструментальных, в том числе и спектральных методов анализа. Такие исследования актуальны при диагностике врожденных патологий, экологически обусловленных заболеваний, профессиональных заболеваний, связанных со спецификой промышленного производства, и др.

Патологическое состояние организма тесно связано с изменениями содержания химических элементов в биологических жидкостях. Хорошо известно влияние макроэлементов (кальций, калий, натрий, магний и др.) и микроэлементов (цинк, медь, железо, алюминий и др.) на функциональную работу организма. В связи с этим особое значение приобретает разработка методов ранней диагностики накопления и распределения некоторых химических элементов в БЖ человека.

Относительно недавно в медицинской диагностике нашел применение метод клиновидной дегидратации. Метод позволяет на основании визуального анализа структур, образовавшихся при высыхании капли БЖ, выявлять различные заболевания человека даже на доклинической стадии. Исследования ведутся по качественным особенностям на феноменологическом уровне. Хотя проблема требует и более глубокого изучения, выявленные эмпирические закономерности активно используются в медицинской практике.

Механизмы переноса коллоидных частиц в высыхающих каплях в настоящее время достаточно хорошо изучены как теоретически, так и экспериментально. Однако влияние диффузии на перемещение молекул малого размера (соли) внутри капли изучено еще недостаточно. В настоящей работе анализируется пространственное распределение (по объему капли) кальция при высыхании капель плазмы крови пациентов с опухолями головного мозга.

Суть метода диагностики на основе дегидратации капли плазмы (БЖ) состоит в том, что капля в норме имеет однородную структуру, и при ее дегидратации возникают регулярные структуры (радиальное растрескивание). При малейшем нарушении структуры белков начинаются процессы агрегации молекул, возникают аномальные и нерегулярные структуры. Основным физическим механизмом, отвечающим за формирование структур в капле, является уменьшение объема БЖ при гелеобразовании (высыхании). При уменьшении объема в геле возникают напряжения, которые вызывают различного вида растрескивания и разрывов в структуре геля. Микронарушения белков на молекулярном уровне вызывают нарушение структур на макроуровне. Если у здорового человека всего 2 % белков имеют аномальную структуру (третичная или четвертичная), то при патологии до 50 % белков имеют нарушения в структуре [1].

Образцы готовили по следующей методике. Каплю плазмы крови пациентов с опухолью головного мозга (ОГМ) объемом 10 мкл наносили на поверхность тщательно промытой подложки из ПММА, высушивали при температуре 20-25 ⁰C и относительной влажности воздуха 60-65 % в течение примерно 90–100 минут. Диаметр высохшей капели – примерно 6 мм, средняя толщина – примерно 0,07 мм. Использование предметного стекла в лазерном атомно-эмиссионном методе исключается из-за наличия в самом стекле большинства исследуемых элементов.

Для получения снимков высыхающих и высохших капель использовали оптический микроскоп Биолам со светодиодной подсветкой (на пропускание) и веб-камерой, работающий с компьютером по USB-2 порту.

Морфология центральной части высохшей через 90 минут капли плазмы крови пациентов приведена на рисунке 1 (увеличение 120 раз).



Рисунок 1 – Снимки высохших капель плазмы пациентов с диагнозом опухоль головного мозга: 1 – прогрессирование одиночные Mts в левой височной доле ГМ; 2 - Сг яичников 4 стадия Mts, поражение обеих полушарий ТМ; 3 – опухоль глубоких отделов верхнего полушария ГМ; 4 – новообразование в области левого таламуса, боковых и третьего желудочков ГМ

На всех приведенных снимках картина структурирования, пусть в разной степени, но отличается от нормы, что является признаком наличия патологии.

Оценку локального пространственного распределения макро- и микроэлементов в высушенных каплях плазмы крови экспериментально проводили с помощью лазерной многоканальной спектрометрии. При проведении исследований использовали лазерный многоканальный атомно-эмиссионный спектрометр LSS-1. Лазерное излучение фокусируется на образец с помощью ахроматического конденсора с фокусным расстоянием 100 мм. Размер пятна фокусировки примерно 50 мкм. Все эксперименты проводили в атмосфере воздуха при нормальном атмосферном давлении. На рис. 2 представлена зависимость интенсивности линий кальция в спектрах высушенных капель плазмы пациентов с диагнозом ОГМ.



Рисунок 2 – Интенсивность линии Са II (393,239 нм) в атомно-эмиссионных спектрах плазмы крови пациентов

Очевидны существенные различия в характере распределения кальция в высохшей капле плазмы крови пациентов. Хорошо известно, что у здорового человека кальций распределен только по поверхности высохшей капли, в центральной части капли оценивается доля ионизированного кальция. При равномерной диффузии БЖ к краям в процессе испарения жидкости максимальная концентрация связанного кальция приходится на краевой белковый валик.

Приведенные данные показывают, что у больных с ОГМ концентрация кальция ниже, чем у здорового человека. Кроме того, в процессе высыхания капель происходит хаотичное образование центров коагуляции, наблюдается разброс концентрации кальция, как по поверхности, так и слоям. Налицо – изменение связывающей способности альбумина при патологии. Это приводит к аномальной коагуляции белка и увеличению концентрации кальция в более глубоких слоях, что совершенно не характерно для здорового человека.

Из полученных данных следует, что в наиболее критическом состоянии находятся пациенты 3, 4. У этих больных именно на нижние, четвертый и пятый, слои капли приходится самое высокое содержание кальция, т.е. процесс свертывания белка начинается в самых глубоких слоях сразу с момента начала высыхания капли. Транспортная функция альбумина ограничена, что также проявляется в образовании комплексов в третьем и четвертом слое.

У пациентов 1 и 2 структурирование белка в значительной мере происходит в верхних слоях высыхающей капли плазмы крови. Наименьшие отклонения характерны для пациента 1. Максимальные интенсивности кальция наблюдаются в двух верхних слоях, довольно энергично сформирован краевой белковый валик, что наиболее приближено к распределению интенсивностей в высохшей капле здорового человека. В итоге, по характеру локального послойного распределения кальция в высохшей капле с привлечением картины ее морфологии можно оценить степень патологии пациента.

Настоящее исследование с использованием метода ЛАЭМС показало, что анализируя поверхность высохшей капли БЖ по структурным проявлениям и изменению концентрации кальция по поверхности и слоям

можно дать достоверную оценку патологических изменений, что может быть использовано для поиска маркеров заболеваний.

Результаты таких оценок могут также служить основой при проведении диагностических исследований, поскольку известно, что на начальных стадиях развития болезни общее содержание макроэлементов в БЖ организма, как правило, лежит в пределах нормы.

Список литературы

1. Максимов, С. А. Морфология твердой фазы биологических жидкостей как метод диагностики в медицине / С. А. Максимов // Бюллетень сибирской медицины. – 2007. – № 4. – С. 80–85.

This work presents the development of the methods intended for quantitative estimation of the local spatial distribution of vitally important elements in dried drops of human blood plasma with the use of multichannel local atomic-emission spectrometry. The results of these estimates may form the basis for diagnostication of different diseases.

Трубецкая Антонина Сергеевна, студентка 2 курса кафедры физиологии человека и животных биологического факультета БГУ, Минск, Беларусь.

Титова Анастасия Владимировна, студентка 2 курса кафедры физиологии человека и животных биологического факультета БГУ, Минск, Беларусь.

Научные руководители – Маслова Галина Трофимовна, кандидат биологических наук, доцент кафедры физиологии человека и животных биологического факультета БГУ, Минск, Беларусь.

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

УДК 533.9.082.5; 543.423; 621.373.826

А. С. ТРУБЕЦКАЯ, А. В. ТИТОВА, Г. Т. МАСЛОВА

ОСОБЕННОСТИ МОРФОСТРУКТУР, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ САМООРГАНИЗАЦИИ ВЫСЫХАЮЩИХ БИОЛОГИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ ПРИ ПАТОЛОГИИ ГОЛОВНОГО МОЗГА

Исследование фазового состояния белка и факторов, влияющих на его организацию при физиологических и патологических процессах, представляет перспективное направление, как для фундаментальной науки, так и для практической медицины. В работе рассмотрены процессы, происходящие при высыхании капель крови и плазмы крови пациентов с патологией головного мозга.

В механизме патогенеза раковых образований главнейшим звеном процесса является нарушение самоорганизации белка на клеточном уровне. Фацию (высохшая капля) можно рассматривать как стабильное отображение многоэтапной и многоуровневой модификации состава биосреды по компонентам, что позволяет при визуализации отличий использовать метод сравнительной морфологической картины высохших капель биологической жидкости (БЖ) в диагностических целях заболеваний различного рода [1].

Хотя при раковой патологии самоорганизацию белка рассматривают в основном на молекулярном и атомном уровне, тем не менее изучение феноменологических исследований дает убедительные качественные результаты. При сравнении морфологической картины высыхающих капель БЖ больных с онкопатологией обнаруживается ряд отличий в симметрии, характерной для здорового человека. Рост клеток происходит с появлением асимметричных дефектов, сущностным нарушением упорядочности в высыхающей капле за счет неравномерного деления белка на блоки. Фацию (высохшую каплю) можно рассматривать как стабильное отображение многоэтапной и многоуровневой модификации состава биосреды по компонентам, что позволяет при визуализации отличий использовать метод сравнительной морфологической картины высохших капель биологической жидкости (БЖ) в диагностических целях заболеваний различного рода [1].

Биологическая жидкость имеет сложный солевой и органический состав. Кровь наиболее быстро и тонко реагирует на любые физические и химические воздействия со стороны внешней и внутренней среды организма. Вместе с тем базисные исследования проводятся с использованием и других БЖ (лимфа, сыворотка и плазма крови), тем более что в плане практического применения, в частности, в новом направлении последних лет (тезиография и кристаллостаз) принципиальным являются исследования не менее двух БЖ [1].

Первичные опухоли центральной нервной системы (ЦНС) составляют 1.4 % всех злокачественных опухолей, а онкологическая летальность – 2.4 %. Это объясняется тем, что на ранних стадиях развития болезни явные признаки заболевания отсутствуют и пациенты своевременно не получают лечение. Лечение таких больных – одна из сложных проблем нейроонкологии, что продиктовано, прежде всего, неоднородностью тканевого генеза и структурно-биологических свойств новообразований.

Большинство онкозаболеваний могут быть замечены при анализе крови. Исключением является рак головного мозга, который диагностируется только при осмотре специалистом врачом – неврологом. При

онкологии необходим специальный биохимический анализ крови. Составить представление о течении процесса только по одному маркеру практически невозможно, что диктует комплексный подход в диагностических исследованиях.

К моделирующим элементам, которые обеспечивают комплексообразование, присутствуют во всех биотопах организма человека и представляют совокупность мономерных и полимерных форм солей, в первую очередь относится кальций, что позволяет оценить процесс структурирования высыхающей капли БЖ.

В настоящей работе проведены исследования крови и плазмы крови пациентов с опухолями головного мозга (ОГМ), включающие изучение морфологии структурирования высыхающей капли БЖ. Каплю крови или плазмы крови пациента (10 мкл) наносили на обезжиренную пластинку из оргстекла, высушивали при комнатной температуре 18–20 ^оС. Динамику временно-структурных изменений высыхающей капли проводили примерно с 40 минуты, когда структурирование становится заметным, изменения фиксировали каждые 10 минут до полного высыхания капли.

Снимки получали, используя оптический микроскоп Webbers, совмещенный с цифровой камерой (отраженный свет), и микроскоп Биолам со светодиодной подсветкой (на пропускание) и веб-камерой. Оба микроскопа имеют видеонасадки, работающие с компьютером по USB-2 порту (увеличение 120 раз).

Картина морфологии центральной части высохшей через 90 минут капли крови пациентов приведена на рисунке 1 в верхнем ряду, плазмы крови – в нижнем ряду. Диагноз пациентов: а – новообразование в области левого таламуса, боковых и третьего желудочков ГМ; б – астроцитома базальных отделов левой височной доли головного мозга; в – опухоль (глиобластома) левой ножки мозжечка с поражением ствола ГМ; г – злокачественная кистозно-солидная опухоль левого полушария, теменно-височная область.

В исследованных образцах видны изменения характера растрескивания как периферической, так и центральной зоны фации плазмы, появление структур, не встречающиеся у здоровых людей. Радиальные трещины теряют элементы симметрии или отсутствуют вообще, меняется характер трещин (жгутовые, широкие), т. е. формируются признаки, свидетельствующие о нарушении системной регуляции процесса структуризации. Хаотическое растрескивание капель при патологии связано с нарушением процессов комплексообразования, влияющих на гомогенность полимерной пленки. Различия в степени нарушения самоорганизации высыхающих капель крови и плазмы крови зависят от фенотипа опухоли (новообразование, астроцитома, глиобластома). Именно доброкачественный характер менингиомы, астроцитомы, отсутствие метастазирования, способности к перерождению обусловливает незначительные изменения морфоструктурной организации высыхающих капель БЖ в этих случаях. Внутримозговые опухоли полушарий мозга (доброкачественные или злокачественные новообразования) локализуются в тканях головного мозга. Опасность представляют и те, и другие, поскольку следствие роста сдавливают головной мозг, разрастаясь до размеров, несовместимых с жизнью человека.



Рисунок 1 – Структура высохших капель крови и плазмы крови пациентов: а – новообразование в области левого таламуса, боковых и третьего желудочков ГМ; б – астроцитома базальных отделов левой височной доли головного мозга; в – опухоль (глиобластома) левой ножки мозжечка с поражением ствола ГМ; г – злокачественная кистозносолидная опухоль левого полушария, теменно-височная область

Наибольшее сходство морфологической картины можно отметить для плазмы пациентов «а» и «г». Это частичное сходство по видимому связано с тем, что нутримозговые опухоли полушарий мозга – это доброкачественные или же злокачественные новообразования, которые локализуются в тканях головного мозга. Опасность представляют не только злокачественные опухоли, которые угрожают организму распространением метастаз, но и доброкачественные, которые вследствие своего роста сдавливают структуры головного мозга и разрастаются до размеров, несовместимых с жизнью человека. Вместе с тем, у пациента с глиобластомой «в»

(злокачественное образование) нарушение структурирования выражено значительно и проявляется образованием псевдотрещин, скоплением коацерватов в центре капли. В центральной области фации плазмы крови сконцентрировано большое количество завитков и широких трещин, выражена бугристость, яркая зернистая структура, параллельные трещины в виде гребней. Считается, что появление таких аморфных включений, кристаллов в виде зерен в центральной зоне фации связано с нарушением микроэлементного гомеостаза плазмы крови, играющего существенную роль в развитии онкопатологии, и является маркером канцерогенеза.

Таким образом, выявленные специфические особенности топографии трещин, определяемые состоянием гомеостаза организма, могут привлекаться как диагностические маркеры патологических процессов в организме.

Список литературы

1. Максимов, С. А. Морфология твердой фазы биологических жидкостей как метод диагностики в медицине / С. А. Максимов // Бюллетень сибирской медицины. – 2007. – № 4. – С. 80–85.

Studies of the phase state of albumin and of the factors influencing its organization in the case of physiological and pathological processes offer much promise for the fundamental research and for the applied medicine. The paper presents a study of the processes associated with drying drops of blood and blood plasma from patients with the brain pathologies.

Трубецкая Антонина Сергеевна, студентка 2 курса кафедры физиологии человека и животных биологического факультета БГУ, Минск, Беларусь.

Титова Анастасия Владимировна, студентка 2 курса кафедры физиологии человека и животных биологического факультета БГУ, Минск, Беларусь.

Научные руководители – *Маслова Галина Трофимовна*, кандидат биологических наук, доцент кафедры физиологии человека и животных биологического факультета БГУ, Минск, Беларусь.

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

УДК 553.6.08.(047.1)(476)

И. И. ХАЛУПА

СТРУКТУРА НАНОКОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДВУХСЛОЙНЫХ СЛОИСТЫХ СИЛИКАТОВ

Исследована структура двухслойных слоистых силикатов с точки зрения использования их в качестве наполнителей модификаторов в полимерах. Было выяснено, что двухслойные силикаты отличные модификаторы для полимеров в связи с наличием активных зарядовых центров.

На современном этапе развития материаловедения приоритетным направлением является создание новых материалов и композитов с использованием микро и нанокомпонентов. Постоянная потребность человечества в этих полимерных материалах способствует интенсивным разработкам в области химии, физики и технологии переработки полимеров и лежит в основе роста их промышленного производства.

Двухслойные слоистые силикаты используются в качестве полуфабрикатов при создании строительных материалов, так как являются важнейшими компонентами глин. Кроме этого эти минералы используются в качестве композитов на полимерной основе.

Двуслойными называются такие силикаты, основной блок которых состоит из октаэдрических и тетраэдрических слоёв. Внешнее основание тетраэдров образуют гексагональную сетку (рисунок 1).[1]



Рисунок 1 - Сетка из внешних оснований тетраэдров
Схема структурного тетраэдра полиэдра приведена на рисунке 2. В вершинах находятся атомы кислорода в центре ионы метала.



Рисунок 2 - Схема структуры полиэдра

Кроме тетраэдрического слоя в силикатах рассматриваемого типа имеется два плотно упакованных кислородных слоя в октаэдрических пустотах которого размещаются ионы метала. Тетраэдрическая и октаэдрическая сетки образованы так что атомы кислорода в вершинах тетраэдров являются одновременно и вершинами октаэдров. Внутри этого двойного тетра-октаэдрической слоя между анионами вершин структурных полиэдров взаимодействие между атомами обусловлена валентной связью. Схема структуры двухслойного силиката приведена на рисунке 3 [2].

В октаэдрическом слое кислороды находящееся под центрами гексогональных сеток из внешних оснований тетраэдров замещены гидгоаксилами, которые обладают дипольным моментом. Это диполи характеризуются однонаправленными дипольными моментами. На внешней поверхности двухслойного блока возникают электрически заряженные ячейки электростатической мозаики. Эта ячейка вызывает поляризацию в прилегающей к данному другого двухслойного блока и кристалл в целом. Именно поэтому эти кристаллы приобретают электретные свойства. Такие природные минералы являются своеобразными электрическими аналогами магнитных минералов.



Рисунок 3 - Структурная схема двухслойного силиката

Для структурных полиэдров двухслойных силикатов характерен изоморфизм металлических ионов, что приводит к наличию большого числа кристаллов этого типа. Двухслойные структурные блоки связаны друг с другом слабыми Ван-Дер-Вальсовыми силами. Это позволяет сравнительно просто получать нано объекты с одной наноразмерностью, а во вторых объясняет склонность таких кристаллов к поглощению воды (гидротации) [3].

Среди двухслойных слоистых силикатов чаше всего встречаются и активно используются такие минералы как тальк, дикиит и галлуазит.

Тальк. Структурно химическая формула Mg₃Si₄O₁₀(OH)₂, признанный эталон мягкости.

Тальк это минерал с формулой $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$, Качество талька определяется его белизной. Стоит отметить, что тальк это минерал, который почти не растворяется в воде и кислотах. Необходимые условия для образования талька это температура около 400°C, достаточное количество воды. Он образуется в результате взаимодействия доломитов и вод из горячих источников.

Диккит Al₂Si₂O₅(OH)₂, часто встречается в глинистых месторождениях Белоруссии.

Галлуазит – Al₂Si₂O₅(OH)₄, характеризуются смешено слойной структурой с различной гидратацией межслоевых промежутков и с изменяющейся взаимоориентацией прилегающих друг к другу блоков.

Эти минералы исспользуюстя в качестве модификаторов при создании полимерных композитов.

Анализ их структуры позволяет из большого числа различных двухслойных силикатов выбрать те которые исходя из их структурной формулы обладают электретными свойствами, что повышает модифицирующую активность при создании композитов.

Список литературы

1. Халупа, И. И. Систематизация двухслойных слоистых силикатов / И. И. Халупа // Физика конденсированного состояния 2017. – С. 105–107.

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. Бетехтин, А. Г. "Курс минералогии", под научн. ред. Б. И. Пирогова и Б. Б. Шкурского. М. : "Высшая школа" – 2008. – 79 с.

In this article was analysed the strukture of double-layer silicates. It is described the appearing of their electronical properties. And it gives possibility to take more effective material as modifier of composites.

Халупа Игорь Иванович, магистрант физико-технического факультета ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь.

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

УДК 544.777:532.133

А. В. ХОРОЛЬСКИЙ

КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ И ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ЭФФЕКТИВНЫХ РАДИУСОВ МАКРОМОЛЕКУЛ В РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРАХ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

На основе экспериментальных данных вязкости разбавленных растворов поливинилового спирта в диметилсульфоксиде и воде с помощью теории вязкости растворов макромолекул Маломужа-Орлова исследуются температурные и концентрационные зависимости эффективных радиусов макромолекул поливинилового спирта.

Проведены экспериментальные исследования температурных зависимостей кинематической вязкости и плотности растворов поливинилового спирта (ПВС) в диметилсульфоксиде (ДМСО) и воде в интервале температур (293÷353) К для концентраций 0.3; 0.5; 0.7; 1, 1.65; 2.32; 3, 5 масс.%. Плотность измерялась пикнометрическим методом с погрешностью 0.05%, кинематическая вязкость получена с помощью капиллярных вискозиметров типа ВПЖ-2 с погрешностью 2 % с помощью стандартных методик. Для исследований использован ПВС марки Mowiol 6–98 (Kuraray) со степенью гидролиза (98.4±0.4) мол. % без дополнительной очистки. В качестве растворителей использованы дважды дистиллированная вода и диметилсульфоксид ((CH₃)₂SO) марки «фарм».

С определенными оговорками макромолекулярные клубки можно считать сферическими частицами, которые состоят из относительно твердого ядра и разреженной опушки [1]. Такая структура распределения вещества в макромолекуле проявляется в поведении вязкости растворов макромолекул. В работе [2] показано, что для согласования концентрационной зависимости вязкости раствора по формуле Маломужа-Орлова необходимо принять, что эффективный радиус макромолекулы существенно меньше величины $R = R_0 \sqrt{N}$, где

 $R_0=2,5$ Å – размер мономера поливинилового спирта, а N – число мономеров в макромолекуле.



Рисунок 1 – Поверхности эффективных радиусов макромолекул поливинилового спирта в диметилсульфоксиде (*слева*) и воде (*справа*) как функции температуры и концентрации

Показано, что температурные зависимости эффективных радиусов макромолекул ПВС в ДМСО в пределах погрешностей эксперимента носят линейный характер. В водных растворах ПВС подобные температурные зависимости эффективных радиусов макромолекул являются более сложными: в области относительно низких температур и концентраций величины эффективных радиусов макромолекул остаются неизменными; при более высоких концентрациях в водных растворах ПВС наблюдается их нелинейное уменьшение с ростом температуры (рис. 1). Концентрационные зависимости эффективных радиусов макромолекул в обоих растворителях носят нелинейный нисходящий характер.

Список литературы

1. Лифшиц, И. М. Объемные взаимодействия в статистической физике полимерной макромолекулы / И. М. Лифшиц, А. Ю. Гросберг, А. Р. Хохлов // Успехи физических наук. – 1979. – Т. 127, № 3. – С. 353–389.

2. Хорольський, О. В. Природа в'язкості розчинів полівінілового спирту у диметилсульфоксиді та воді / О. В. Хорольський // Український фізичний журнал. – 2017. – Т. 62, № 10. – С. 852–858.

On the basis of experimental data on the viscosity of dilute solutions of polyvinyl alcohol in dimethyl sulfoxide and water, using the Malomuzh-Orlov theory, the temperature and concentration dependences of radii of macromolecules are studied.

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

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

УДК 532.133

А. М. ХЛОПОВ, С. А. СТЕЦЕНКО

СРАВНЕНИЕ МЕХАНИЗМА ВЯЗКОГО ТЕЧЕНИЯ ПОЛТАВСКОГО БИШОФИТА И ВОДНОГО РАСТВОРА ХЛОРИДА МАГНИЯ

На основе экспериментальных данных по плотности, вязкости и скорости распространения ультразвука сравниваются свойства полтавского бишофита и водного раствора хлорида магния с концентрацией 3,0 моль/л.

В 1992 году было открыто месторождение бишофита под Полтавой, где началась его добыча и переработка, которое отличается от существующих глубиной залегания (более 2,5 км), большим процентом йодо-бромистих солей и микроэлементов, способом добычи и технологией переработки. Количественный состав основных компонентов при общей минерализации до 400 г/л полтавского бишофита: магний (до 100 г/л), калий (5 г/л), кальций (до 3 г/л), бром (до 3000 мг/л), йод (до 50 мг/л) [1].

Бишофитотерапия показала себя мощным противовоспалительным фактором, который имеет тонизирующее, иммуностимулирующее, адаптогенное действие для нормализации обменных и нейровегетативных функций организма. За счет имеющихся в составе микро- и макроэлементов предполагается наличие биологически обусловленной действия на ферментативную деятельность и иммунную систему, а за счет высокого содержания магния – специфической антагонистической для кальция активности, защиты сердечно-сосудистой системы, улучшения мозгового кровообращения, активизации обменных процессов. Высокое содержание йода и брома расширяет показания к применению бишофита для лечения болезней щитовидной железы и нервной системы, атеросклероза. Также обладает четко выраженным антибактериальным и спазмолитическим действием [1].

Поскольку бишофит является водным раствором многих солей с преобладанием MgCl₂, то в первом приближении его можно рассматривать как раствор хлорида магния. Экспериментальные исследования бишофита и водного раствора хлорида магния (с концентрацией 3,0 моль/л) проводились в интервале температур 293–363 К. Плотность измеряли пикнометрическим методом (ρ) с погрешностью 0,01 %, кинематическая вязкость (v) измеряли капиллярным вискозиметром с погрешностью ~ 2 %, скорость звука (c) исследовали импульсно-фазовым методом с погрешностью ~ 0,1 %. Результаты исследований представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Результаты исследований

T, K	ho,	$\eta_s \cdot 10^3$,	С,	ρ,	$\eta_s \cdot 10^3$,	С,	
	$\kappa \epsilon / M^3$	Па · с	м / с	$\kappa z / M^3$	Па•с	м/с	
		Бишофит		3M paствор MgCl ₂			
293	1264,4	3,458	1815	1264,8	2,924	1730	
303	1242,4	2,851	1822	1258,4	2,316	1736	
313	1238,4	2,248	1827	1251,9	1,834	1737	
323	1234,4	1,782	1831	1245,5	1,453	1735	
333	1230,4	1,559	1834	1239,1	1,151	1729	
343	1226,4	1,386	1835	1232,6	0,911	1720	
353	1222,3	1,214	1835	1226,2	0,722	1708	
363	1218,3	1,085	1833	1219,7	0,572	1692	

Анализ экспериментальных данных показывает, что плотность и температурный градиент плотности хлорида магния несколько больше, чем бишофита, температурная зависимость вязкости обоих веществ имеет экспоненциальный характер, вязкость бишофита больше, учитывая сложный химический состав. Скорость распространения звука в бишофите выше, а с ростом температуры, как и в воде, проходит через максимум. Такая температурная зависимость скорости звука характерна для многих водных растворов электролитов и обусловлена изменением структуры растворов под влиянием ионов растворенного вещества [2].

Список литературы

1. Казаков, Ю. М. Клиническая медицинская реабилитация и физиотерапия / Ю. М. Казаков, О. В. Катюхин. – Полтава: Интерграфика, 2008. – 76 с.

2. Шахпаронов, М. И. Механизмы быстрых процессов в жидкостях / М. И. Шахпаронов. – М. : Высшая школа, 1985. – 352 с.

Хлопов Андрей Михайлович, Полтавский национальный педагогический университет им. В. Г. Короленко, Полтава, Украина.

Стеценко Сергей Анатольевич, Полтавский национальный педагогический университет им. В. Г. Короленко, Полтава, Украина.

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

УДК 535.34

Е. А. ЩЕРБОВИЧ

СПЕКТРЫ ИК ПОГЛОЩЕНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНА

Представленны ИК спектры поглощения тетрафенилпорфирина и его производных, измеренных с помощью спектрометра Thermo Scientific Nicolet iS 10 и отнесения спектров ИК поглощения производных тетрафенилпорфирина, а именно тетрафенилпорфирин мономер и порфириновых нанотрубок(ПНТ).

Огромная роль производных порфирина – гема и хлорофила – в живой природе определяет интерес к соединениям данного класса(порфиринам и металлопорфиринам) со стороны исследователей, работающих в разных областях науки [1, 2]. С точки зрения спектроскопии и фотофизики, молекулы производных порфиринов представляют интерес как сложные сопряженные системы, содержащие гетероатомы и разветвления цепи сопряжения, обладающие высокой симметрией. В последнее время наблюдается прогрессирующее развитие исследований в области органической, физической и координационной химии порфиринов, фотофизики молекул данного класса, фотобиологии, биохимии и других наук.

Молекула порфина состоит из четырёх пиррольных колец, соединенных четырьмя метиновыми мостиками(-CH=) в макроциклическую сопряженную систему. Производные порфина, называемые "порфирины", отличаются от порфина наличием различного рода заместителей в тех, или иных положениях порфиринового кольца.

Тетрафенилпорфирин и его производные (мономер и ПНТ) являются наиболее популярными объектами при исследовании физико-химических свойств порфиринов [3, 4].



Рисунок 1 – Спектры ИК поглощения порфириновых нанотрубок (1) и тетрафенилпорфирина (2)

Выполненные нами отнесения колебаний в спектрах ИК поглощения мономера и ПНТ и спектры этих соединений, представленные на рис. 3 показывают, что при образовании нанотрубок измененяются относительные интенсивности основных колебательных полос. Так в спектре ИК поглощения ПНТ отсутствуют полосы с частотами в промежутке от 609 до 960 см⁻¹ и 1374 до 1543 см⁻¹. Кроме того, относительная интенсивность полосы с частотой 1106см⁻¹ уменьшается при образовании ПНТ, а относительная интенсивность при частоте 2354 см⁻¹ увеличивается. Полосы с частотами 1101 и 1634 см⁻¹ соответствуют деформационным колебаниям бензольных колец и валентному колебанию связи C-SO₃, участвующих в образовании j-агрегатов и порфириновых нанотрубок.

The comparative analysis of IR absorption spectra of monomer and PNT are investigated. It can be noted that these spectra differ from each other by reducing the number of vibrational bands and changing the relative intensity. So in the spectrum of the IR absorption of PNT there are no bands with frequencies in the range from 609 to 960 sm⁻¹ and 1374 to 1543 sm⁻¹. In addition, the relative intensity of the band with a frequency of 1106sm^{-1} decreases with the formation of PNT, and the relative intensity at a frequency of 2354 sm^{-1} increases.

Список литературы

1. Гуринович, Г. П. Спектроскопия хлорофилла и родственных соединений / Г. П. Гуринович, А. Н. Севченко, К. Н. Соловьев. – Минск : Наука и техника, 1968.

2. Соловьев, К. Н. Спектроскопия порфиринов : колебательные состояния / К. Н. Соловьев, Л. Л. Гладков, А. С. Старухин, С. Ф. Шкирман – Минск : Наука и техника, 1985.

3. S. D. Gogoleva, A. V. Lavysh, I. G. Motevich, V. F. Oskirko, N. D. Strekal, V. B. Sheinin, O. I. Kofman, E. I. Zenkevich, S. A. Maskevich. Surface-enhanced Raman spectra of tetra(4-sulfonatophenyl)porphyrin on the surface of plasmonic silver films — Journal of Applied Spectroscopy. – 2016. – T. 83, № 2. – C. 159–164.

4. Смит, А. Прикладная ИК спектроскопия: основы, техника, аналитическое применение / А. Смит // Пер. с англ. Тарасевич Б. Н., под ред. Мальцева А. А. – М. : Мир. – 1982.

Щербович Евгений Александрович, студент 4 курса физико-технического факультета ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь, evgenij.shherbovich@mail.ru.

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

УДК 678.073.661.481

А. А. ЮСЕНКО

ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МОДИФИЦИРУЮЩЕГО ВЛИЯНИЯ НАНОКРИСТАЛЛОВ В ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТАХ

Рассмотрены механизмы возникновения зарядов на поверхности кристаллов: барьерный эффект, различие уровней Ферми, флуктуация зарядов при диспергировании, нескомпенсированность поверхностных атомных связей. Поверхностные заряды формируют ячейки поверхностной электростатической мозаики. Эти заряды взаимодействуют с полярными или поляризованными под действием поверхностных зарядов молекул матрицы полимера. Это и определяет модифицирующее действие частицы наполнителя и изменяет физические, и технологические характеристики вещества матрицы – основы композита. Для объяснения взаимодействия поверхности кристалла с различными молекулярными приповерхностными плёнками, были выбраны кристаллы слюды, так как они позволяют получить молекулярно-ровные поверхности и рассматривать их взаимодействие с молекулами воды, так как её молекулы обладают явно выраженным дипольным моментом.

Появление электрически заряженных областей на ювенильных поверхностях диэлектриков (электростатическая мозаика) может быть объяснено разницей дефектности структур кристалла по обе стороны от плоскости раскола [1]. В этом случае область раскола в начальный момент рассматривается как потенциальный барьер, по обе стороны от которого находятся прилегающие к нему различные по высоте энергетические уровни (рисунок 1) [2]. Следовательно, коэффициент проницаемости барьера зависит от направления движения заряда. Именно поэтому на ювенильных поверхностях диэлектриков образуются участки с положительными и отрицательными зарядами (ячейки мозаики).



Рисунок 1 – Схема возникновения зарядов на поверхности диэлектрика вследствие барьерного эффекта

Для объяснения появления зарядовой мозаики в металлах необходимо рассмотреть потенциалы приповерхностных областей кристаллов. Волновая функция электрона в объеме и вблизи границы кристалла, когда поверхность не оказывает на электрон влияния, и поверхностная волновая функция различны при любой форме поверхностного потенциала [2].

В качестве примера на рисунке 2 приведены модельные функции изменения значения потенциала вблизи границы кристалла [2].



```
Рисунок 2 – Примеры внутренних и приповерхностных потенциалов U(x), (сплошная линия). Пунктир – изменение
потенциала во внешней, прилегающей к кристаллу области, <u>а, б</u> – уменьшение U(x) перед поверхностным барьером,
<u>в</u> – неизменный потенциал вплоть до поверхности, <u>г, д</u> – увеличение потенциала перед поверхностным
потенциальным барьером. Поверхность кристалла – при x = 0
```

Экспериментальные исследования показывают, что поверхность, как двумерный дефект, может оказывать влияние на глубину до 5 атомных слоев [1].

Энергетические состояния электронов на поверхности и в объеме кристалла различны. Именно эта ситуация является наиболее вероятной, так как на поверхности кристаллов создаются дополнительные энергетические (таммовские) уровни, то есть поверхностная энергетическая структура действительно отличается от объемной [3]. Если адсорбент-адсорбат образуют соединение, то атомные уровни электронов в металле вырождаются, образуя зону конечной ширины [3].

При абсолютном нуле, когда суммарная энергия всех электронов должна быть наименьшей, то все электроны должны были опуститься на нижний уровень. Но с учетом принципа Паули, электронами будут заполнены все уровни до максимального значения, называемого уровнем Ферми. В общем случае уровень Ферми может быть различным для разных кристаллографических направлений. При температурах, не превышающих комнатных, наибольшая энергия электрона в металле соответствует уровню Ферми Е^F. Очевидно, что вне кристалла потенциал в приповерхностных областях не равен нулю, т.е. U(-r) ≠ 0 при малых – r. Знак "минус" говорит о том, что рассматривается внешняя область кристалла. При повышении температуры

отдельные электроны могут пройти через поверхностный барьер. В этом случае говорят о термоэлектронной эмиссии [2].

Различие плоскостей с неодинаковыми кристаллографическими индексами проявляется в разных высотах уровней Ферми E_j^F (j = 1;2) (рисунок 3), а также в том, что работы выхода электронов с этих поверхностей тоже различны, как и расстояние между атомными слоями. При контакте этих двух поверхностей между ними возникает разность потенциалов $\Delta \phi = \Delta W/l$, которая приведет к перемещению электронов из области с более высоким уровнем Ферми (E_2^F на рисунке 3) в область с более низким E_1^F [2].



Рисунок 3 – пример контакта гране-металлических кристаллитов с различными уровнями Ферми

Кроме указанных причин возникновения поверхностно активных центров, следует назвать нескомпенсированность атомных связей в поверхностном слое, и стохастическое распределение зарядов при создании нано-частиц.

Именно этим объясняется модифицирующее действие нано-кристаллов в полимерных композитах.

Список литературы

1. Лиопо, В. А. Полимер-силикатные материалы: физикохимия, технология, применение. / В. А. Лиопо, С. В. Авдейчик. – С. 104–109.

2. Лиопо, В. А. Механизмы формирования структуры нано-композиционных материалов на основе полимерных и олигомерных матриц / В. А. Лиопо, Л. В. Михайлова, Е. В. Овчинников. – 2012. – Т. 2. – С. 206–222.

3. Ашкрофт, Н. Физика твердого тела / Н. Ашкрофт, Н. Мэрмин. – Т. 2. – М. : Наука 1986. – 149 с.

It was described the physical principals of appearing activity charge centers on the surface of crystals. They are barrier effects, and contact surfaces with different Fermi-levels, and free electronic orbit, and fluctuation of charge in the process of dispergation. The existence cells of electrostatic mosaics, is reason of the modulation activity nanoparticles in polymeric composites.

Юсенко Александр Анатольевич, студент 4 курса физико-технического факультета ГрГУ им. Янки Купалы, Гродно, Беларусь.

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

УДК 53.097+ 576.5

А. М. ЮШКЕВИЧ, Е. А. КОВАЛЕНКО, Е. И. КОВАЛЕНКО

ВЛИЯНИЕ ПОСТОЯННОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НАПРЯЖЁННОСТЬЮ ДО 1 В/СМ НА КИСЛОРОД-АКТИВИРУЮЩУЮ СПОСОБНОСТЬ НЕЙТРОФИЛОВ КРОВИ ЧЕЛОВЕКА

Выявлено модулирующее влияние постоянных электрических полей с напряженностью до 1 В/см на способность нейтрофилов генерировать активные формы кислорода при активации клеток в процессе адгезии, стимуляции хемоаттрактантом и индуктором фагоцитоза. Исследована зависимость эффектов от величины напряженности поля и длительности воздействия.

Экзогенные электрические поля получают всё более широкое применение в области биотехнологии и медицины в связи с тем, что могут оказывать регуляторное влияние на функционирование различных клеток и систем организма [1, 2]. Обнаружено, что в организме при повреждениях эпителия и формировании очага воспаления генерируются эндогенные электрические поля, способствующие привлечению различных клеток, устранению патогенного материала и восстановлению тканей [3-5]. Ключевую роль в воспалительных

процессах играют такие клетки иммунной системы, как нейтрофилы. Активация нейтрофилов включает усиление адгезивности к эндотелию, направленную миграцию по градиенту хемоаттрактанта в очаг повреждения (хемотаксис), захват чужеродных частиц (фагоцитоз), секрецию ферментов гранул и генерацию активных форм кислорода (АФК) [6–8]. Кислород-активирующая способность нейтрофилов обусловлена наличием в них НАДФН-оксидазы и миелопероксидазы (МПО), причем эти ферменты в различной степени вовлекаются в процессы формирования АФК и окисления субстратов при различных стимулирующих воздействиях. С целью выявления воздействия на нейтрофилы электрических полей невысокой напряженности – не вызывающих перфорации клеточных мембран и повреждения живых тканей – в данной работе изучено влияние постоянного электрического поля с напряженностью до 1 В/см на способность нейтрофилов генерировать АФК при активации клеток в процессе адгезии, стимуляции хемоаттрактантом и индуктором фагоцитоза.

Нейтрофилы изолировали из гепаринизированной крови здоровых доноров. Процедура фракционирования крови включала седиментацию эритроцитарной массы в присутствии высокомолекулярного декстрана, центрифугирование лейкоцитов в градиенте плотности фиколла-урографина (1,077 г/см³), лизис примеси эритроцитов в фракции гранулоцитов с помощью дистиллированной воды. Полученную фракцию нейтрофилов дважды отмывали в изотоничном растворе NaCl и ресуспензировали в сбалансированном солевом буферном растворе (ССБР) Эрла при pH 7,3. Далее, суспензию нейтрофилов вносили в ячейки с погружаемыми электродами из нержавеющей стали, расположенными на расстоянии 1 см друг от друга, и подвергали действию постоянного электрического поля, создаваемого с помощью программно-управляемого измерительного стенда (кафедра биофизики, БГУ).

Исследована зависимость эффективности воздействия постоянного электрического поля на нейтрофилы от величины напряжённости поля (межэлектродной разности потенциалов). Установлено, что при более низких значениях напряжённости наблюдается повышение кислород-активирующей способности нейтрофилов. В частности, при разности потенциалов на электродах 0,25 В и 0,5 В выявлено повышение уровня генерации АФК в несколько раз при активации клеток в ходе адгезии к поверхности стекла, при действии хемоаттрактанта fMLP и фагоцитозе частиц латекса (см. рисунки 1А, 2).



Рисунок 1 – Влияние постоянного электрического поля на способность нейтрофилов генерировать АФК. А – при межэлектродной разности потенциалов 0,25 В, Б – при разности потенциалов 1 В

Однако при подаче на электроды разности потенциалов 1 В эффективность воздействия электрического поля на нейтрофилы снижается (см. рисунок 1Б). Также изучена зависимость влияния электрического поля на способность нейтрофилов к формированию АФК от продолжительности воздействия. Выявлено, что увеличение времени экспозиции приводит к снижению эффективности действия электрического поля, и при этом может наблюдаться сильное подавление функциональной активности нейтрофилов (см. рисунок 2).



Рисунок 2 – Изменение кислород-активирующей способности нейтрофилов под воздействием постоянного электрического поля при различных временах экспозиции. Межэлектродная разность потенциалов – 0,5 В

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о модулирующем влиянии постоянных электрических полей с напряженностью до 1 В/см на способность нейтрофилов генерировать активные формы кислорода при активации клеток в процессе адгезии, действии хемоаттрактанта и индуктора фагоцитоза.

Modulation influence of direct electric fields with strength up to 1 V/cm on neutrophil ability to generate reactive oxygen species at activation of the cells during adhesion, chemotaxis and phagocytosis stimulation has been revealed in the work. Dependence of the effects on the field strength magnitude and duration of exposure has been studied.

Список литературы

1. Куницкая, Ю. Н. Пролиферативная активность и мембранный потенциал клеток линий С6 и HeLa при культивировании в условиях электрической стимуляции / Ю. Н. Куницкая и [др.] // Весці НАН Беларусі. Сер. біял. навук.-2017. – № 2 – С. 7–13.

2. Chang, W.H.-S. Effect of pulse-burst electromagnetic field stimulation on osteoblast cell activities / W.H.-S. Chang [et al.] // J. Bioelectromagnetics – 2004. – V. 25. – P. 457–465.

3. Funk, R.H.W. Endogenous electric fields as guiding cue for cell migration / R. H. W. Funk [et al.] // Front. Physiol. – 2015. – Vol. 6. – P. 143.

4. Keese, C.R. Electrical wound-healing assay for cells *in vitro* / C. R. Keese [et al.] // Proc. Natl Acad. Sci. USA – 2004. – Vol. 101. – P. 1554–1559.

5. Foulds, I. S. Human skin battery potentials and their possible role in wound healing / I. S. Foulds, A. T. Barker // Br. J. Dermatol – 1983. – Vol. 109. – P. 515–522.

6. Mantovani, A. Neutrophils in the activation and regulation of innate and adaptive immunity / A. Mantovani [et al.] // Nat. Rev. Immunol. -2011. - Vol. 11. - P. 519-531.

7. Takahashi, T. Activation of human neutrophil by cytokine-activated endothelial cells / T. Takahashi [et al.] // Circ. Res. – 2001. – Vol. 88. – P. 422–429.

 $8. \ Goncalves, D. \ M. \ Activation \ of \ neutrophils \ by \ nanoparticles \ / \ D.M. \ Goncalves \ [et al.] \ // \ The \ Scientific \ world \ JOURNAL. - 2011. - Vol. \ 11. - P. \ 1877-1885.$

Юшкевич Артемий Михайлович, студент 2 курса физического факультета БГУ, Минск, Беларусь, geneprog@gmail.com. *Коваленко Елизавета Антоновна*, физический факультет, БГУ, Минск, Беларусь, kovalenko.elizabeth@gmail.com.

Научный руководитель – Коваленко Елена Иосифовна, кандидат биологических наук, доцент кафедры биофизики физического факультета БГУ, Минск, Беларусь, ai0628k@gmail.com.

УДК 621.793.2:539.234

С. А. ЮШКЕВИЧ

ИССЛЕДОВАНИЕ ТОНКОПЛЁНОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ SIOF С ПРИМЕНЕНИЕМ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Исследованы тонкоплёночные покрытия из SiOF, полученные реактивным ионно-лучевым распылением мишени из диоксида кремния с применением инфракрасной спектроскопии. Установлены зависимости положения основных пиков спектров пропускания от парциального давления C₃F₈ и температуры подложки.

Развитие микроэлектроники требует применения для межуровневой изоляции диэлектрических слоёв с низким значением диэлектрической проницаемости. Это необходимо для уменьшения потребляемой мощности

и увеличения быстродействия в сверхбольших интегральных схемах с размерами элементов менее 0,25 мкм [1]. Традиционные диэлектрики, например SiO₂, имеют ε = 3,9 и выше, что не удовлетворяет современным требованиям. Для снижения диэлектрической проницаемости плёнок двуокиси кремния применяют насыщение их фтором. Это приводит к уменьшению ε до 3,7–3,0 при 2–10 атомных процентах фтора. Диэлектрическая проницаемость зависит не только от концентрации фтора, но и от степени его встраивания в структуру SiO₂. Последнее определяется методом нанесения диэлектрика. Например, плазмохимическое осаждение даёт величину ε =3,5. Для определения влияния технологических параметров на состав пленок диоксида кремния широко используется метод инфракрасной спектроскопии [2].

Получение экспериментальных образцов осуществляли методом реактивного ионно-лучевого распыления на модернизированной установке УРМ 3.279.017. В качестве ионного источника использовался двухлучевой плазменный ускоритель с анодным слоем. Он позволяет формировать два независимых пучка ионов: из верхней ступени в виде полого цилиндра и конусообразный из нижней ступени. Первый пучок предназначен для ионных очистки и бомбардировки, второй – для распыления мишени. В качестве рабочих газов использовались аргон высшей очистки и хладона-218 C_3F_8 . Распыляемая мишень представляла собой диск из кварца высокой чистоты (ТУ0284409–108–85) диаметром 75 мм и толщиной 10 мм. Остаточный вакуум не превышал $3,99\cdot10^{-3}$ Па. Пленки наносились на полированные с двух сторон подложки из монокристаллического кремния КДБ-10. Температура подложки не превышала 343 К. Компенсация положительного заряда на мишени осуществлялась термоэлектронами. Покрытия формировались при варьировании парциального давления хладона от 0 до $5,1\cdot10^{-2}$ Па. Ускоряющее напряжение составляло 3 кВ, ток разряда ~ 80 мА, ток термокомпенсатора – 13 А. Скорость нанесения при увеличении парциального давления фреона от 1,99 10^{-2} до $3,99\cdot10^{-2}$ Па находилась в пределах 0,38 - 0,58 нм·с⁻¹ (таблица 1).

Измерение ИК спектров пропускания осуществлялось с помощью FTIR спектрометра Vertex 70 в диапазоне 400...2500 см⁻¹. Были исследованы спектры пропускания покрытий из SiOF, полученных при разных парциальных давлениях хладона и температурах подложки T_п. Результаты исследований предоставлены в таблицах 1 и 2 и рисунках 1–2.

P _{oct} ,	P _{Ar} ,	P _{CF} ,		Ι _κ ,	d,	v _{as} ,	V _H ,
Па	Па	Па	a,	Α	МКМ	СМ ⁻¹	$HM \cdot c^{-1}$
			В				
$3,99 \cdot 10^{-3}$	6,65·10 ⁻²	_		13	0,35	1065	0,53
$3,33 \cdot 10^{-3}$	$6,65 \cdot 10^{-2}$	$1,99 \cdot 10^{-2}$		13	0,27	1080	0,45
3,99·10 ⁻ 3	6,65.10-2	$(4,7-5,1) \cdot 10^{-2}$		13	0,35	1077	0,58

Таблица 1 – Результаты исследования влияния парциального давления CF на процесс нанесения покрытий из SiOF

Таблица 2 - Результаты исследования влияния температуры подложки на процесс нанесения покрытий из SiOF

Р _{ост} , Па	Р _{Ar} , Па	Р _{СF} , Па	a,	к,	d, мкм	V, нм·с ⁻¹	Т _п , К	v_{as}, cm^{-1}
			В					
$3,7 \cdot 10^{-3}$	6,65.10	$2,66 \cdot 10^{-2}$			0,41	0,49	593	1091
	2			3				
$2,4\cdot 10^{-3}$	6,65.10-	$2,66 \cdot 10^{-2}$			0,41	0,49	453	1091
	2			3				
$2,4 \cdot 10^{-3}$	6,65.10-	$2,66 \cdot 10^{-2}$			0,41	0,49	538	1089
	2			3				

Из рисунка 1, а видно, что на спектрах образцов 2 и 3 есть характерная полоса пропускания на частоте ~ 900 см⁻¹, что соответствует связи Si–F. На спектре первого образца данной характерной полосы нет так как в первом эксперименте использовался только аргон, без добавления C_3F_8 . При увеличении давления CF полоса пропускания смещается с 918 см⁻¹ на 899 см⁻¹ (рис.1а).

Следующая характерная полоса поглощения на 811 cm^{-1} , соответствующая валентным симметричным колебаниям Si \rightarrow O \leftarrow Si, на всех трех образцах не смещается. Основная полоса поглощения, соответствующая валентным антисимметричным колебаниям Si $\leftarrow \rightarrow$ O \leftarrow Si, претерпевает значительные изменения. В первом

образце пик поглощения приходится на 1065 см⁻¹, во втором на 1080 см⁻¹, в третьем на 1077 см⁻¹. График зависимости основной полосы поглощения от парциального давления C_3F_8 представлен на рисунке 2, а.



Рисунок 1 – Спектры пропускания пленок в зависимости от парциального давления C₃F₈ (а) и температуры подложки (б)

Из рисунка 1, б видно, что при варьировании температуры подложки положение пика связи Si–F практически не изменяется. Однако наблюдается увеличение его полуширины при повышении T_n , что может быть связано с десорбцией фтора из покрытия. Увеличение температуры подложки способствовало увеличению частоты υ_{as} до 1091 см⁻¹ в диапазоне 453–593 К. График зависимости частоты основной полосы пропускания от температуры подложки представлен на рисунке 2 б.



Рисунок 2 – Зависимости положения частоты основной полосы пропускания от парциального давления C₃F₈ (а) и температуры подложки (б)

Список литературы

1. Bohr, M. Low dielectric constant material for ULSI interlayer dielectric applications, Proc. IEEE, Int. Electronic Device meeting / M. Bohr // Proc. IEEE, Int. Electronic Device meeting, 10–13 Dec., Washington DC. – 1995. – PP. 241–244.

2. Достанко, А. П. Инфракрасный спектральный анализ SiO_x пленок, полученных ионно–лучевым распылением кварцевых мишеней /А. П. Достанко, Е. С. Акулич, В. Я. Ширипов, С. А. Соболев// Журн. прикл. спектр. – 1989.– Т. 50, № 3. – С. 436–439.

Thin film coatings from SIOF obtained by reactive ion beam sputtering of a silica target using infrared spectroscopy were studied. The dependences of the position of the main transmittance peaks on the partial pressure C_3F_8 and the temperature of the substrate were established.

Юшкевич Станислав Александрович, студент 3 курса факультета компьютерного проектирования БГУИР, Минск, Беларусь, stas.aaron13@yandex.ru.

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

УДК 57.013, 631.423.3

К. И. ЯРЕМЕЦ, Д. А. ГУК, С. Н. АНУЧИН

РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ В ЭКОЛОГИЧЕСКОМ МОНИТОРИНГЕ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫХ КУЛЬТУР

На сегодняшний день актуальна проблема загрязнения окружающей среды из техногенных источников заражения. Для контроля безопасности биосферы и охраны здоровья человека необходимы быстрые и точные методы анализа. Эффективным методом исследования элементного состава является рентгенофлуоресцентный анализ (РФА), позволяющий в короткие сроки получать точные данные о составе элементов в различных объектах.

Рентгенофлуоресцентный анализ является одним из множества современных физико-химических методов измерений, который применяется для качественного и количественного определения элементного состава веществ. Метод основан на измерении энергий (длин волн в спектрометрах с волновой дисперсией) и интенсивностей спектральных линий, эмитированных при вторичной рентгеновской эмиссии.

Главной задачей количественного РФА анализа является вычисление содержания элемента из интенсивностей спектральных линий (аналитических сигналов) всех элементов образца. Суть анализа заключается в разложении исследуемого рентгеновского спектра на спектральные модели чистых элементов, при этом параметры моделей позволяют судить об интенсивности спектральных линий, а те в свою очередь позволяют вычислить концентрации элементов.

Исследования проводились на спектрометре энергий рентгеновского излучения CEP-01 «ElvaX» (Украина). Спектрометр состоит из аналитического блока с рабочей камерой, в которую помещаются измеряемые образцы, и компьютера с программным обеспечением для анализа полученных спектров. Программное обеспечение ElvaX Software 2.4 является составной частью спектрометра и выполняет функции управляющей оболочки для проведения регистрации рентгеновских спектров с последующей их обработкой для качественного и количественного анализа веществ. Спектрометр позволяет определить элементы от Cl (Z=17) до U (Z=92). Время измерения пробы составляет 20 - 1200 с. Допустимая погрешность до 30 %. Измерения проводятся согласно методике MBИ.MH 3730-2011, утверждённой БелГИМ. [1]

Были проведены модельные исследования техногенного загрязнения почв тяжелыми металлами, на которых, с целью их последующей ремедиации, выращивались сельскохозяйственные культуры (лён, овёс, рапс). Результаты очистки почв оценивались на основании результатов анализа РФА фитомассы растений (листья), представленные в таблице 1.

Листья растений	Содержание металлов, мг\кг									
(чистая/загрязненная почва)	Cd	Pb	Mn	Fe	Cu	Zn	Zr	Sr		
Листья льна	0,45	2,53	34,40	946,72	713,15	10,91	2,20	16,11		
(чистая почва)	±0,09	±0,63	±3,315	±12,96	±12,32	±1,11	±0,28	±0,76		
Листья льна	1,17	1,87	36,41	579,60	477,06	14,45	9,84	37,19		
(загрязненная почва)	±0,16	±0,55	±3,49	±10,36	±10,30	±1,31	±0,60	±1,17		
Листья овса	1,03	0,28	66,60	657,63	616,15	18,23	2,82	9,11		
(чистая почва)	±0,16	±0,22	±4,87	±11,40	±12,09	±1,5	±0,33	±0,60		
Листья овса	0,61	1,03	98,52	401,71	325,66	30,51	7,54	47,28		
(загрязненная почва)	±0,13	±0,47	±6,52	±9,81	±9,68	±2,16	±0,60	±1,51		
Листья рапса	0,62	3,31	52,02	1148,25	$74,95 \pm 4,1355 0$	31,01	19,93	26,64		
(чистая почва)	±0,12	±0,74	±4,22	±14,78		±1,94	±0,87	±1,01		
Листья рапса	0,60	18,80	65,73	478,41	211,57	39,95	$7,69\pm 0,58$	50,75		
(загрязненная почва)	±0,12	±1,89	±5,05	±10,15	±7,39	±2,35		±1,48		
пдк	5,00 -10,00	10,00 - 20,00	300	750	15,00 - 20,00	150,00 - 200,00	-	-		

Таблица 1 – Количественное содержание биоэлементов в фитомассе растений, мг\кг

Различные группы растений эффективно аккумулируют в себе различные тяжелые металлы, что связано с их биологическими особенностями и сродством ферментативных систем.

Лён (Línum usitatíssimum) способен аккумулировать в себе на 62 % больше кадмия, на 78 % больше циркония, на 24 % больше цинка и 57 % стронция в условиях загрязнения в сравнении с контрольной почвой.

Овёс (Avena satíva) в условиях моделированного загрязнения почв аккумулирует на 73% больше свинца, на 40% больше цинка, на 63 % циркония и на 81 % стронция в условиях загрязнения в сравнении с контрольной почвой.

Рапс (Brassica napus) аккумулирует на 82 % больше свинца, на 22 % больше цинка, на 48 % больше стронция в условиях загрязнения в сравнении с контрольной почвой.

В условиях загрязнения у всех групп растений выявлено уменьшение содержания железа на 38–58 %, и меди на 21-47 %, что вероятно связано с конкурентным ингибированием. Во всех случаях содержание меди было превышено в листьях исследуемых групп растений в 5–48 раз [2].

Таким образом, рентгенофлуоресцентный анализ позволяет эффективно и своевременно проводить экологический мониторинг сельскохозяйственных культур, исследуя фитомассу растений.

Список литературы

1. Комиссаренков, А. А. Рентгенофлуоресцентный метод анализа : методические указания к лабораторным работам / А. А. Комиссаренков, С. Б. Андреев. – СПб. : СПбГТУРП, 2008. – 36 с.

2. Овчаренко, М. М. Тяжелые металлы в системе почва – растение : учеб. пособие / Л. А. Чикат, М. М. Овчаренко ; под ред. М. М. Овчаренко. – Москва : Пролетарский светоч. – 1997. – 290 с.

Today the problem of environmental from technogenic sources of infection is relevant. Fast and precise methods of the analysis are necessary for monitoring of safety of the biosphere and health protection of the person. An efficient research technique of element structure is the X-ray fluorescence analysis (EDXRF) allowing to obtain in short terms precise informations about structure of elements in various objects.

Яремец Карина Ивановна, магистрант кафедры экологии ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь , yaremec.karina@mail.ru.

Гук Дмитрий Алексеевич, магистрант кафедры экологии ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь, orionisflet@gmail.com.

Анучин Сергей Николаевич, аспирант кафедры теоретической физики и теплотехники ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь, srg198838@gmail.com.

Научные руководители – Ануфрик Славамир Степанович, доктор физико-математических наук, профессор кафедры теоретической физики и теплотехники ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь, anufrick@grsu.by.

Лосева Людмила Павловна, кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник НИЧ ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь, spirulina1945@gmail.com.