



# ПРОБЛЕМЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИЗЛУЧЕНИЯ С ВЕЩЕСТВОМ

Посвящается академику Б. В. Бокутю



Гомель  
2018

Министерство образования Республики Беларусь

Учреждение образования  
«Гомельский государственный университет  
имени Франциска Скорины»

Государственное научное учреждение  
«Институт физики имени Б. И. Степанова»  
Национальной академии наук Беларуси

Белорусский республиканский фонд фундаментальных исследований

## **ПРОБЛЕМЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИЗЛУЧЕНИЯ С ВЕЩЕСТВОМ**

V Международная научная конференция

**Посвящается академику Б. В. Бокутю**

(Гомель, 14–16 ноября 2018 года)

Материалы

В двух частях

Электронное научное издание

Гомель  
ГГУ им. Ф.Скорины  
2018

**ISBN 978-985-577-475-5**  
**ISBN 978-985-577-476-2 (Ч. 1)**  
**ISBN 978-985-577-477-9 (Ч. 2)**

© Учреждение образования  
«Гомельский государственный  
университет имени Франциска  
Скорины», 2018

Министерство образования Республики Беларусь

Учреждение образования  
«Гомельский государственный университет  
имени Франциска Скорины»

Государственное научное учреждение  
«Институт физики имени Б. И. Степанова»  
Национальной академии наук Беларуси

Белорусский республиканский фонд фундаментальных исследований

## **ПРОБЛЕМЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИЗЛУЧЕНИЯ С ВЕЩЕСТВОМ**

V Международная научная конференция

**Посвящается академику Б. В. Бокутю**

(Гомель, 14–16 ноября 2018 года)

Материалы

В двух частях

Часть 2

Электронное научное издание

Гомель  
ГГУ им. Ф. Скорины  
2018

**ISBN 978-985-577-475-5**  
**ISBN 978-985-577-477-9 (Ч. 2)**

© Учреждение образования  
«Гомельский государственный  
университет имени Франциска  
имени Франциска Скорины», 2018

УДК 538.97

**Проблемы взаимодействия излучения с веществом** [Электронный ресурс] : V Международная научная конференция, посвящ. акад. Б. В. Бокутю (Гомель, 14–16 ноября 2018 г.) : материалы : в 2 ч. Ч. 2. – Электронные тестовые данные (16,5 МБ). – Гомель : ГГУ им. Ф. Скорины, 2018. – Системные требования: IE от 11 версии и выше или любой актуальный браузер, скорость доступа от 56 кбит. – Режим доступа: [http:// conference.gsu.by](http://conference.gsu.by). – Заглавие с экрана.

В сборнике, состоящем из двух частей, помещены материалы докладов V Международной научной конференции, посвященной академику Б. В. Бокутю, по следующим направлениям: нелинейная оптика, оптическая гиротропия, упругие волны, фотоакустика, акустооптика, электрослабые свойства микрочастиц, электродинамические и адронные процессы взаимодействия, гравитация, физика лазеров и лазерные технологии, ионно-лучевые и плазменные технологии, формирование структуры и свойства покрытий, инструменты и методы автоматизации научных исследований, моделирование систем и процессов, моделирование и обработка изображений, стратегия формирования образовательно-научной инфосреды.

Во второй части содержатся материалы по секциям: «Новые материалы и технологии», «Автоматизация научных исследований».

Адресуется научным работникам, аспирантам, магистрантам, студентам.

Материалы публикуются в соответствии с оригиналом, подготовленным редакционной коллегией, при участии издательства.

**Редакционная коллегия:**

Д. Л. Коваленко (главный редактор), А. Н. Сердюков,  
Н. В. Максименко, А. В. Рогачев, О. М. Дерюжкова, В. Е. Гайшун,  
А. Н. Годлевская, В. В. Андреев, В. Д. Левчук,  
В. Н. Мышковец, Е. Б. Шершнев

УО «ГГУ им. Ф. Скорины»  
246019, Гомель, ул. Советская, 104,  
тел. (232) 57-16-73, 57-75-20  
<http://www.gsu.by>

© Учреждение образования «Гомельский  
государственный университет  
имени Франциска Скорины», 2018





**Борис Васильевич Бокуть**  
**(27.10.1926 – 15.03.1993)**

**V Международная научная конференция**  
**ПРОБЛЕМЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИЗЛУЧЕНИЯ**  
**С ВЕЩЕСТВОМ**

**(Посвящается академику Б.В. Бокутю)**

**14–16 ноября 2018 г.**

**Гомель, Беларусь**

Конференция посвящена Б.В. Бокутю – выдающемуся белорусскому физику и организатору науки, академику АН БССР, ректору Гомельского государственного университета (1973–1989 годы), лауреату Государственной премии СССР, автору более 200 научных работ, в том числе 3 монографий и 20 изобретений. Конференция работает по направлениям, в развитие которых Б.В. Бокуть внес существенный вклад: нелинейная оптика, кристаллооптика, акустооптика, физика лазеров, теория электромагнетизма, лазерные технологии.

## **ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ**

1. Хахомов Сергей Анатольевич д.ф.-м.н., доцент (председатель)
2. Сердюков Анатолий Николаевич, д.ф.-м.н., профессор, член-корреспондент НАН Беларуси (зам. председателя)
3. Апанасевич Павел Андреевич, д.ф.-м.н., профессор, академик НАН Беларуси
4. Афанасьев Анатолий Александрович, д.ф.-м.н., профессор, член-корреспондент НАН Беларуси
5. Белый Владимир Николаевич, д.ф.-м.н., профессор, член-корреспондент НАН Беларуси
6. Воропай Евгений Семенович, д.ф.-м.н., профессор
7. Гапоненко Сергей Васильевич, д.ф.-м.н., профессор, академик НАН Беларуси
8. Гончаренко Андрей Маркович, д.ф.-м.н., профессор, академик НАН Беларуси
9. Достанко Анатолий Павлович, д.т.н., профессор, академик НАН Беларуси
10. Казак Николай Станиславович, д.ф.-м.н., профессор, академик НАН Беларуси
11. Константинова Алиса Федоровна, д.ф.-м.н., профессор (Россия)
12. Максименко Николай Васильевич, д.ф.-м.н., профессор
13. Митюрин Георгий Семенович, д.ф.-м.н., профессор
14. Мышкин Николай Константинович, д.т.н., профессор, академик НАН Беларуси
15. Орлович Валентин Антонович, д.ф.-м.н., профессор, академик НАН Беларуси
16. Редько Всеволод Петрович, д.ф.-м.н., профессор, член-корреспондент НАН Беларуси
17. Рогачев Александр Владимирович, д.х.н., профессор, член-корреспондент НАН Беларуси
18. Сихвола Ари, доктор, профессор (Финляндия)
19. Стренк Веслав, доктор хабилитационный, профессор (Польша)
20. Третьяков Сергей Анатольевич, д.ф.-м.н., профессор, (Финляндия)

## **ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ**

1. Семченко Игорь Валентинович, проректор по учебной работе (председатель)
2. Демиденко Олег Михайлович, проректор по научной работе (зам. председателя)
3. Никитюк Юрий Валерьевич, проректор по воспитательной работе (зам. председателя)

4. Коваленко Дмитрий Леонидович, декан факультета физики и информационных технологий (зам. председателя)
5. Дерюжкова Оксана Михайловна, заместитель декана факультета физики и информационных технологий по научной работе (ученый секретарь)
6. Самофалов Андрей Леонидович, заместитель декана факультета физики и информационных технологий (секретарь)
7. Андреев Виктор Васильевич, профессор кафедры теоретической физики
8. Гайшун Владимир Евгеньевич, заведующий кафедрой оптики
9. Левчук Виктор Дмитриевич, заведующий кафедрой АСОИ
10. Мышковец Виктор Николаевич, заведующий кафедрой радиофизики и электроники
11. Шершнеф Евгений Борисович, заведующий кафедрой общей физики

## **СЕКЦИИ КОНФЕРЕНЦИИ**

### **1. «Оптика, акустика кристаллов и анизотропных структур»**

Председатели: Гиргель Сергей Сергеевич, д.ф.-м.н., профессор  
Шепелевич Василий Васильевич, д.ф.-м.н., профессор

### **2. «Теория фундаментальных взаимодействий»**

Председатели: Тимошин Сергей Иванович, д.ф.-м.н., профессор  
Максименко Николай Васильевич, д.ф.-м.н., профессор

### **3. «Новые материалы и технологии»**

Председатели: Рогачев Александр Владимирович, член-корр. НАН  
Беларуси, д.х.н., профессор  
Воропай Евгений Семенович, д.ф.-м.н., профессор

### **4. «Автоматизация научных исследований»**

Председатели: Демиденко Олег Михайлович, д.т.н., профессор  
Левчук Виктор Дмитриевич, к.т.н., доцент

## **РЕГЛАМЕНТ**

Доклады на пленарном заседании	—	до 20 минут
Доклады и сообщения на секционных заседаниях	—	до 10 минут
Участие в дискуссиях	—	до 5 минут

## ПОРЯДОК РАБОТЫ КОНФЕРЕНЦИИ

14 ноября 2018 г.

**9<sup>00</sup> – 13<sup>00</sup>** – регистрация участников

(ГГУ им. Ф. Скорины, ул. Советская, 102, корпус № 5, фойе второго этажа).

**14<sup>00</sup>** – возложение цветов к мемориальной доске Б.В. Бокутя

(ГГУ им. Ф. Скорины, ул. Советская, 102, корпус № 5).

**15<sup>00</sup> – 17<sup>00</sup>** – открытие конференции, пленарное заседание

(ГГУ им. Ф. Скорины, ул. Советская, 104, корпус № 4, второй этаж, конференц-зал).

**17<sup>30</sup>** – ужин участников конференции (ул. Песина, 4).

15 ноября 2018 г.

**9<sup>00</sup> – 12<sup>00</sup>** – работа секций

**Секция «Оптика, акустика кристаллов и анизотропных структур»**

Ауд. 2-25, корпус 5, ул. Советская, 102.

**Секция «Теория фундаментальных взаимодействий»**

Ауд. 3-7, корпус 5, ул. Советская, 102.

**Секция «Новые материалы и технологии»**

Ауд. 4-27, корпус 5, ул. Советская, 102.

**Секция «Автоматизация научных исследований»**

Ауд. 4-10, корпус 5, ул. Советская, 102.

**12<sup>00</sup> – 13<sup>00</sup>** – обеденный перерыв.

**13<sup>00</sup> – 15<sup>00</sup>** – работа секций

**Секция «Оптика, акустика кристаллов и анизотропных структур»**

Ауд. 2-25, корпус 5, ул. Советская, 102.

**Секция «Теория фундаментальных взаимодействий»**

Ауд. 3-7, корпус 5, ул. Советская, 102.

**Секция «Новые материалы и технологии»**

Ауд. 4-27, корпус 5, ул. Советская, 102.

**Секция «Автоматизация научных исследований»**

Ауд. 4-10, корпус 5, ул. Советская, 102.

**15<sup>00</sup> – 16<sup>00</sup>** – обсуждение результатов конференции.

16 ноября 2018 г.

**12<sup>00</sup> – 13<sup>00</sup>** – посещение лабораторий факультета физики и информационных технологий

(ГГУ им. Ф. Скорины, ул. Советская, 104, 102, корпуса № 4, № 5).

**WWW страница:** <http://old.gsu.by/physfac/index.php/2010-02-04-14-08-07/2010-02-04-14-08-32/1405.html>

## ПЛЕНАРНОЕ ЗАСЕДАНИЕ

14 ноября 2018 г.

1. **С.А. Хахомов**, д.ф.-м.н., доцент, ректор УО «Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины», Гомель, Беларусь.

Открытие конференции.

2. **А.В. Рогачев**, д.х.н., профессор, член-корреспондент НАН Беларуси, УО «Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины», Гомель, Беларусь.

Плазмохимический синтез и свойства нанокпозиционных покрытий.

3. **Г.С. Митюрин**, д.ф.-м.н., профессор, УО «Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины», Гомель, Беларусь.

Научное наследие академика Б.В. Бокутя.

4. **С.С. Гиргель**, д.ф.-м.н., профессор, УО «Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины», Гомель, Беларусь.

Развитие оптики световых пучков.

5. **В.В. Шепелевич**, д.ф.-м.н., профессор, УО «Мозырский государственный педагогический университет имени И.П. Шамякина», Мозырь, Беларусь.

Развитие оптики фоторефрактивных кристаллов в Мозырском государственном педагогическом университете имени И.П. Шамякина.

6. **А.Н. Сердюков**, д.ф.-м.н., профессор, член-корреспондент НАН Беларуси, УО «Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины», Гомель, Беларусь.

Космологический дрейф атомных часов и «аномалия Пионеров».

# Содержание

## Новые материалы и технологии

<i>Trokhimchuck P.P.</i> Some problems of modeling the volume laser-induced phase transformations.....	15
<i>Zenkevich E.I., Stupak A.P., Kowerko D., Blaudeck T., von Borczyskowski C.</i> Surface effects and photoinduced relaxation processes in nanocomposites based on semiconductor quantum dots CdSe/ZnS and organic dye molecules.....	20
<i>Алексеевко А.А.</i> Особенности формирования углеродсодержащих покрытий, получаемых на основе легкоплавких эмалей.....	25
<i>Арабей С.М., Павич Т.А., Соловьев К.Н.</i> Перспективные полимерные силикатные гель-материалы со структурными металлофталоцианиновыми звеньями.....	29
<i>Барковская М.М., Бондарук М.С.</i> Современные методы оценки механических характеристик функциональных поверхностей ионно-плазменных покрытий.....	34
<i>Белько Н.В., Самцов М.П., Гусаков Г.А., Луговский А.П., Луговский А.А., Пархоменко В.А., Пузанова А.Д.</i> Спектральные свойства индотрикарбоцианинового красителя при взаимодействии с детонационными наноалмазами.....	39
<i>Варакса Ю.А., Гончаренко А.М., Ляхнович А.В., Малевич В.Л., Сеницын Г.В.</i> Метод обработки сигналов, отраженных от плоских поверхностей сред, в терагерцовой спектроскопии.....	45
<i>Васильев С.В., Иванов А.Ю., Семенчук Е.О.</i> Механизмы разрушения полиметилметакрилата при воздействии на его поверхность излучения лазера.....	50
<i>Воропай Е.С., Ляшенко Л.С., Самцов М.П., Булатова В.Р.</i> Диагностика скрытого кариеса методом лазерно-индуцированной флуоресценции.....	55
<i>Гайшун В.Е., Коваленко Д.Л., Васькевич В.В., Москвичёв М.И., Русыкин А.С., Яночкин П.С.</i> Методика получения легкоплавких многокомпонентных стеклокомпозитов для применения в микроэлектронике.....	60
<i>Гайшун В.Е., Коваленко Д.Л., Васькевич В.В., Черчук В.А.</i> Многокомпонентные материалы на основе ультрадисперсных порошков оксидов металлов, полученных золь-гель методом.....	65

<i>Гузовец А.А., Федосенко Н.Н., Желонкина Т.П.</i> Электронно-лучевой синтез и свойства покрытий на основе диоксида титана..	69
<i>Гусаков Г.А., Самцов М.П., Воронай Е.С.</i> Влияние параметров пучка лазера на спектры комбинационного рассеяния алмазных порошков.....	79
<i>Данильченко К.Д.</i> Исследование воздействия температуры обработки на оптические и структурные свойства наноструктурированных пленок ZnO:Al.....	84
<i>Девойно О.Г., Кардаполова М.А., Луцко Н.И., Лапковский А.С.</i> Влияние режимов лазерной наплавки на микротвердость фаз мультимодального покрытия.....	87
<i>Емельянов В.А., Рогачев А.В., Кулеш Е.А., Федосенко Н.Н., Пилипов Д.Г., Руденков А.С.</i> Углеродные алюминийсодержащие покрытия, сформированные в условиях ионного ассистирования и в среде молекулярного азота.....	93
<i>Зенькевич Э.И., фон Борцисковски К.</i> Спектроскопия одиночных объектов: от молекул к гетерогенным наноструктурам.....	98
<i>Ивашкевич И.В., Филиппов В.В.</i> Спектральная эллипсометрия клиновидных полупроводниковых пленок на кремниевых подложках.....	104
<i>Кабанова О.С., Рушинова И.И., Мельникова Е.А., Толстик А.Л., Муравский А.А.</i> Электрически управляемые дифракционные элементы на основе периодических нематических жидкокристаллических структур.....	109
<i>Казючиц Н.М., Русецкий М.С., Королик О.В., Казючиц В.Н., Зайцев А.М.</i> Сравнение отжига с давлением и без давления на примере синтетических алмазов Ib типа.....	114
<i>Коваленко Д.Л., Гайшун В.Е., Васьевиц В.В., Русыкин А.С., Москвичёв М.И., Mhin S.</i> Влияние армирующих добавок в виде порошков оксида титана и углерода на механические свойства защитных золь-гель покрытий.....	118
<i>Кондратенко В.И., Тихова Е.Л.</i> Гиротропная метасреда.....	125
<i>Купреев М.П.</i> Высокопористый абразивный инструмент из электрокорунда и его применение в производстве.....	128
<i>Кушнер Т.Л.</i> Фотовольтаические эффекты в поверхностно-барьерных структурах In/CuIn <sub>3</sub> Se <sub>5</sub> , In/CuGa <sub>3</sub> Se <sub>5</sub> , In/CuGa <sub>5</sub> Se <sub>8</sub> .....	133
<i>Ланин В.Л., Первенецкий А.П.</i> Формирование отверстий в неметаллических материалах многоимпульсной лазерной обработкой.....	138

<i>Лапина В.А., Трофимов А.В., Павич Т.А., Зак П.П., Цаплев Ю.Б., Трофимова Н.Н., Першукевич П.П.</i> Перспективные биоинженерные подходы для разработки светоизлучающих материалов нового поколения на основе наноуглеродных частиц	142
<i>Лапковский А.С., Луцко Н.И., Галилеев А.Г.</i> Лазерная закалка серых чугунов с управлением процессом плавления поверхности	149
<i>Луцко Н.И., Девойно О.Г., Галилеев А.Г.</i> Использование систем сканирования луча с управлением мощностью при лазерной наплавке порошковых материалов.....	154
<i>Мешкова В.В., Калинин А.С., Комаров А.И.</i> Физико-механические свойства поверхности МДО-покрытий после лазерной обработки.....	159
<i>Мышковец В.Н., Максименко А.В., Баевич Г.А.</i> Оптические системы и устройства для лазерной обработки материалов.....	164
<i>Петренко В.С., Косенок Я.А., Тюленков О.И., Гайшун В.Е., Старостенко И.А.</i> Разработка новых гидрофобизирующих добавок в связующее минераловатных теплоизоляционных плит на основе базальтовых волокон для улучшения их водоотталкивающих свойств.....	168
<i>Попечиц В.И.</i> Взаимодействие рентгеновского излучения с трехкомпонентными растворами красителей.....	172
<i>Примак И.У., Хомченко А.В., Казаченко Н.И.</i> Рефлектометрия наноразмерных слоев на кремниевой подложке.....	176
<i>Прислопский С.Я., Гапоненко С.В., Монайко Э., Серженчу В.В., Тигиняну И.М.</i> Возможность возникновения когерентного обратного рассеяния в полупроводниковых соединениях $A^{III}B^V$ .....	182
<i>Самцов М.П., Хлудеев И.И., Белько Н.В.</i> Закономерности фотодеструкции наноструктурированных фотосенсибилизаторов в комплексах с белками под действием лазерного излучения.....	187
<i>Семченко А.В., Гайшун В.Е., Коваленко Д.Л., Сидский В.В., Тюленкова О.И., Солодуха В.А., Ковальчук Н.С., Петлицкий А.Н., Петлицкая Т.В., Жигулин Д.В.</i> Синтез прозрачных проводящих пленок и столбчатых структур на основе оксида цинка.....	192
<i>Семченко А.В., Сидский В.В., Тюленкова О.И.</i> Определение составных частей композиционных материалов для формирования радиопоглощающих покрытий.....	197



<b>Семченко И.В., Хахомов С.А., Подалов М.А., Самофалов А.Л.</b> Параметрическое моделирование трехмерного омега-структурированного метаматериала на подложке в терагерцовом диапазоне.....	201
<b>Семченко И.В., Хахомов С.А., Самофалов А.Л., Фаняев И.А., Слепенков Д.В., Гончаренко А.М., Сеницын Г.В., Ковальчук Н.С., Петлицкий А.Н., Солодуха В.А.</b> Оптимизация метаматериала на основе омега-элементов для максимального поглощения при минимальном отражении терагерцовых волн...	207
<b>Сотский А.Б., Шилов А.В., Михеев С.С., Назаров М.М.</b> Коаксиальный диэлектрический волновод для терагерцового диапазона частот.....	212
<b>Стаськов Н.И., Сотская Л.И., Филиппов В.В., Шулицкий Б.Г., Кашко И.А.</b> Спектрофотометрический метод определения оптических характеристик клиновидных пленок на стеклянных подложках.....	218
<b>Стаськов Н.И., Холов П.А., Сотская Л.И., Гапоненко Н.В., Крекотень Н.А.</b> Оптические характеристики пленок титаната бария на кварцевых подложках.....	223
<b>Тарасов Д.С., Самцов М.П., Луговский А.А., Сташевский А.С.</b> Генерация синглетного кислорода индотрикарбоцианиновыми красителями с объемными заместителями.....	227
<b>Хахомов С.А., Гайшун В.Е., Семченко А.В., Коваленко Д.Л., Сидский В.В., Солодуха В.А., Ковальчук Н.С., Петлицкий А.Н.</b> Синтез золь-гель методом порошков и пленок состава $\text{BiFeO}_3$ ...	233
<b>Чудаковский П.Я., Корнеева И.А.</b> Расчет оптических полей в схеме метода внутриволноводной спектроскопии	238
<b>Чумаков А.Н., Шевченко А.А., Баран Л. В., Малютин-Бронская В.В., Кароза А.Г., Босак Н.А., Иванов А.А.</b> Исследование свойств пленок $\text{ZrO}_2 + 5\% \text{Y}_2\text{O}_3$ , полученных методом лазерного осаждения в вакууме.....	244
<b>Шалунаев С.В., Никитюк Ю.В., Серeda А.А., Баевич Г.А., Кульбенков В.М.</b> Исследование влияния конструктивных особенностей вакуумных стеклопакетов на их теплоизоляционные свойства.....	249
<b>Шершнев Е.Б., Никитюк Ю.В., Соколов С.И., Шершнев А.Е.</b> Экспериментальные исследования по обработке алмаза лазерным излучением с длиной волны 532 и 266 нм.....	258

<i>Шульга А.В., Хомченко А.В., Шилова И.В.</i> Применение полупроводникового лазера с внешним резонатором для контроля параметров волноводных структур.....	263
---	-----

## **Автоматизация научных исследований**

<i>Liauchuk Viktor, Chechat Pavel</i> Representation of Graph Diagram of a Simulation Model Using UML Language.....	267
<i>Архангельский А.И., Гришин С.А., Топчиев Н.П.</i> Архитектура роботизированного программно-аппаратного комплекса для изучения свойств детектирующих модулей гамма-телескопа «ГАММА-400».....	270
<i>Воружев А.В., Колаиб С.М., Кулинченко В.Н.</i> Программируемое управление доступом к сети с адаптивной настройкой физических интерфейсов.....	275
<i>Киселев А.В., Гольдаде В.А.</i> Автоматизированная система мониторинга и контроля радиационного фона лесного массива.....	281
<i>Ковалёв Е.А., Купо А.Н.</i> Автоматизация анализа спектров ферромагнитного резонанса.....	285
<i>Кулинченко В.Н., Кучеров А.И.</i> Исследование влияния препятствий и электромагнитных помех на качество передаваемого сигнала в диапазоне радиочастот от 2 до 5 ГГц.....	288
<i>Кучеров А.И., Воружев А.В.</i> Определение вероятности подбора пароля злоумышленником в течение срока его действия.....	295
<i>Чеботаревский А.С., Левчук Е.А.</i> Постановка задачи на автоматизацию формирования бюджета командировочных расходов....	300
<i>Чечет П.Л., Левчук В.Д.</i> Реализация имитационного эксперимента по определению внутренней пропускной способности многоэтажного здания.....	303

# Новые материалы и технологии

Председатели – Рогачёв А.В., Воропай Е.С.

**P.P. Trokhimchuk**

Lesya Ukrayinka Eastern European National University, Lutsk, Ukraine

## SOME PROBLEMS OF MODELING THE VOLUME LASER-INDUCED PHASE TRANSFORMATIONS

### Introduction

The problems of creation the volume laser-induced phase transformation are discussed. The experimental data of volume laser-induced phase transformations in 4H-SiC are analysed. Influences of processes the multiphoton absorption and impact ionization are observed.

The proper models (Lugovoy-Prokhorov theory of moving focuses and modified Rayleigh model) may be used for the explanation of receiving experimental data. Possible application the cascade model for the representation these results is analyzed too.

### 1. Experimental data

In [1, 2] for minituarization of receiving structures of crystals 4H-SiC were irradiated by pulses of femtosecond laser (duration of pulses 130 fs, wavelength 800 nm, frequency of pulses 1 kHz, density of energy 200-300 nJ/pulse) with help microscope.

Conditions of irradiation are represented in Figure 1 ((a), (b)) [28]. Femtosecond laser pulses were irradiated along the lines inside 4H-SiC single crystals at a depth of 30  $\mu\text{m}$  by moving the sample at a scan speed of 10  $\mu\text{m}/\text{s}$ . The laser beam was irradiated at a right angle to the (0001) surface of the crystal. The irradiated lines were almost parallel to the  $[1\bar{1}00]$  direction. A schematic illustration of the laser-irradiated pattern is shown in Figure 9 (a). The distance between neighboring lines was 20  $\mu\text{m}$ .

Bright-field TEM (transmission electron microscopy) image of the cross section of a line written with a pulse energy of 300 nJ/pulse is shown on Figure 1 ((c) – (e)) [1].

In contrast to the formation of surface periodical structures three-dimensional periodic structures were obtained in this case. Sectional area of these structures was  $\sim 22 \mu\text{m}$ , the depth of  $\sim 50 \mu\text{m}$ . As seen from Fig.

1(c) we have five stages disordered regions, which are located at a distance from 2 to 4  $\mu\text{m}$  apart vertically [1]. Branches themselves in this case have a thickness from 150 to 300  $\text{nm}$ . In this case there are lines in the irradiated nanocavity spherical diameter of from 10  $\text{nm}$  to 20  $\text{nm}$ . In this case irradiated structures have crystallographic symmetry of the initial structure.

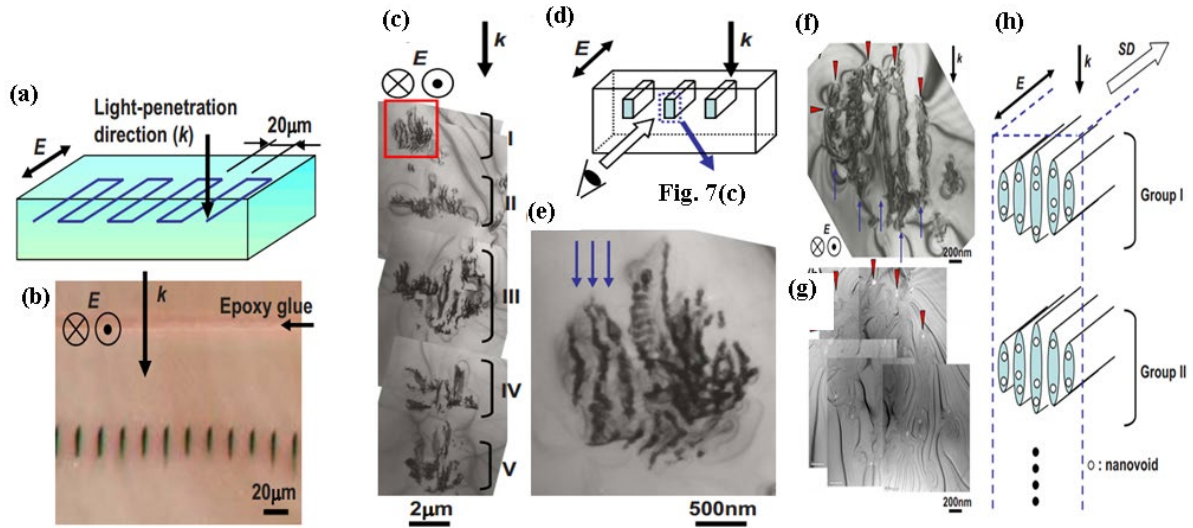


Figure 1 – (a) Schematic illustration of the laser irradiated pattern. The light propagation direction ( $k$ ) and electric field ( $E$ ) are shown. (b) Optical micrograph of the mechanically thinned sample to show cross sections of laser-irradiated lines (200  $\text{nJ/pulse}$ ). (c) Bright-field TEM image of the cross section of a line written with pulse energy of 300  $\text{nJ/pulse}$ . (d) Schematic illustration of a geometric relationship between the irradiated line and the cross-sectional micrograph. (e) Magnified image of a rectangular area in (a). Laser-modified layers with a spacing of 150  $\text{nm}$  are indicated by arrows. (f) Bright-field TEM image of a portion of the cross section of a line written with a pulse energy of 200  $\text{nJ/pulse}$ . (g) Zero-loss image of a same area as in (f) with nanovoids appearing as bright areas. Correspondence with (f) is found by noting the arrowheads in both micrographs. (h) Schematic illustrations of the microstructure of a laser modified line. Light-propagation direction ( $k$ ), electric field ( $E$ ), and scan direction ( $SD$ ) are shown. Only two groups (groups I and II) of the laser-modified microstructure are drawn [1, 2]

More detail information about processes, which are generated in first two stages, represents in Figure 1 ((f) – (h)) [2].

## 2. Modeling and discussions

Explanation of the experimental data, which are shown in Figure 1 is based on nanoplasmonic model [1, 2]. The emergence nanovoids explained on the basis of the explosive mechanism. However, the same result can be explained by the formation of vacancy clusters, especially those sizes of nanovoids same are equivalence to sizes of nanoclusters [3]. Nanovoids, as

a rule, are formed between the most modified regions, i.e. in these areas there are sinks of vacancies [3], which form the nanovoids or vacancies clusters.

Nanovoids may be represented as results of the laser-induced laser-  
induce break-down and creation of cavitation bubbles [3-5] too. The light  
pressure may be determined with help of next formula [6]

$$p_0 = \frac{E_{ir}}{\tau_i c S}, \quad (1)$$

where  $E$  – energy of irradiation,  $\tau_i$  – pulse duration,  $S$  – area of irradiation  
zone,  $c$  – speed of light. For circle symmetry

$$S = \pi r^2, \quad (2)$$

where  $r$  – radius of laser spot.

For the estimations of maximal radius of nanovoids we must use modi-  
fied Rayleigh formula [3, 4]

$$R_{max} = \frac{T_c}{0.915} \sqrt{\frac{p_0}{\rho_0}} \quad (3)$$

where  $T_c$  – the time of creation the nanovoid (bubble),  $\rho_0$  – the density of  
irradiated matter.

Time  $T_c$  may be determined as

$$T_c = \frac{d_c}{g_s} \quad (4)$$

where  $d_c$  – characterized size of nanovoid (cavitation bubble),  $g_s$  – speed  
of sound. For the spherical symmetry  $d_c = 2R$ , where  $R$  is radius of nano-  
void.

The speed of sound may be determined as [3]

$$g_s = \sqrt{\frac{E}{\rho_0}}, \quad (5)$$

where  $E$  – Young module [3].

The finished formula for determination  $R_{max}$  has next form

$$R_{max} = \frac{2R}{0.915r} \sqrt{\frac{E_{ir}}{\pi \tau_i c E}} \quad (6)$$

If we substitute  $r = 250 \text{ nm}$ ,  $R = 10 \text{ nm}$ ,  $E = 600 \text{ GPa}$  [7, 8],  $E_{ir} = 130 \text{ nJ}$ ,  $\tau_i = 130 \text{ ps}$ ,  $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$ , than have  $R_{max} = 11 \text{ nm}$ .

The speed of shock waves for femtosecond regime of irradiation is less  
as speed of sound. But we have two speeds of sound in elastic body: longi-  
tudinal  $g_{ls}$  and transversal  $g_{ts}$  [3]. Its values are determined with next  
formulas

$$\mathcal{G}_{ls} = \sqrt{\frac{E(1-\nu)}{\rho_o(1+\nu)(1-2\nu)}}, \quad \text{and} \quad \mathcal{G}_{ts} = \sqrt{\frac{E}{2\rho_o(1+\nu)}}, \quad (7)$$

where  $\nu$  – Poisson’s ratio [3]. The ratio between of these two speeds is equaled

$$\alpha = \frac{\mathcal{G}_{ts}}{\mathcal{G}_{ls}} = \sqrt{\frac{(1-2\nu)}{2(1-\nu)}}. \quad (8)$$

But this ratio must be true for shock waves too. Therefore for silicon carbide for  $\nu = 0,45$  [7, 8]  $\alpha = 0,33$ . Roughly speaking last ratio is determined the step of ellipsoidal forms of our nanovoids (Figure 1h).

For more précised modeling we can use average speed of sound

$$\mathcal{G}_{ms} = \frac{1}{2}(\mathcal{G}_{ls} + \mathcal{G}_{ts}) = \frac{1}{2} \left[ \frac{\sqrt{2E(1-\nu)} + \sqrt{E(1-2\nu)}}{\sqrt{2\rho_o(1+\nu)(1-2\nu)}} \right]. \quad (9)$$

In general case this value must be multiplied on Mach number  $M$ .

After this remarks finished formula for determination of  $R_{\max}$  may be represented in the next form

$$\begin{aligned} R'_{\max} &= \frac{4R\sqrt{2E_{ir}(1+\nu)(1-2\nu)}}{0,915r\sqrt{\pi c\tau_i M \left[ \sqrt{2E(1-\nu)} + \sqrt{E(1-2\nu)} \right]}} = \\ &= 2 \frac{\sqrt{2(1+\nu)(1-2\nu)}}{\sqrt{M} \left[ \sqrt{2(1-\nu)} + \sqrt{(1-2\nu)} \right]} R_{\max}. \end{aligned} \quad (10)$$

For our case and for we have  $M=1$   $R'_{\max} = 0,75R_{\max}$ . But Much number has more value as one for millisecond and nanosecond regimes of irradiation and less value of one for femtosecond regime. Therefore, we have tolerable coincidence of modeling and experimental data.

The creation of five groups of nanovoids (Figure 1c) is caused of “moving” focus in irradiated matter, which is connecting with processes of blooming at the irradiation time [3, 9]. These results may be represented as trace of Lugovoy-Prokhorov theory of moving focuses in irradiated matter [3, 9].

The optical break-down of matter may be explain on the basis of cascade model: multiphoton processes of light absorption in the regime of saturation the excitation of proper scattering centers [3].

## Conclusions

The problem of modeling the volume laser-induced phase transformations is discussed.

The experimental data of creation the cascade changes in laser-irradiated 4H-SiC are analyzed.

The generalizing Lugovoy-Prokhorov theory of moving focuses allows to explain the cascade nature of these experimental data.

Modified Rayleigh model are used for the explanation of the microscopic properties of created structures determination of sizes and forms of nanovoids.

Possible application the cascade model for the explanation these results is analyzed too.

## References

1. Okada, T. Formation of periodic strain layers associated with nanovoids inside a silicon carbide single crystal induced by femtosecond laser irradiation / T. Okada, T. Tomita, S. Matsuo, S. Hashimoto, Y. Ishida, S. Kiyama, T. Takahashi // *J. Appl. Phys.* – 2009. – Vol. 106(5). – 054307 (5 pp).
2. Okada T. Formation of nanovoids in femtosecond laser irradiated single crystal silicon carbide / T. Okada, T. Tomita, S. Matsuo, S. Hashimoto, R. Kashino T. Ito // *Material Science Forum.* – 2012. – Vol. 725. – P. 19 – 22.
3. Trokhimchuck, P. P. Problems of modeling the phase transformations in Nonlinear and Relaxed Optics (review) / P. P. Trokhimchuck // *Int J. Eng. Res. @ Developm. (IJERD).* – 2018. – Vol.14. – Is.2. – P. 48-61.
4. Juhash, T.G. Time-Resolved Observations of Shock Waves and Cavitation Bubbles Generated by Femtosecond Laser Pulses in Corneal Tissue and Water / T. Juhash, G.A. Kastis, C. Soares, Z. Borand, W.E. Bron // *Lasers in Surgery and Medicine.* – 1996. – Vol. 19. – P. 23 – 31.
5. Lauteborn, W. Physics of bubble oscillations / W. Lauteborn, T. Kurz // *Rep. Progr. Phys.* – 2010. – Vol. 77. – 106501 (88 pp).
6. Sharma, B. S. Laser-induced dielectric breakdown and mechanical damage in silicate glasses. Ph. D. Thesis / B. S. Sharma // Burnaby: Simon Fraser University Press, 1968. – 123 p.
7. Ryndya, S. M. Peculiarities of Thin Films SiC structure, which is formatted on Si and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrates by method of pulse laser precipita-

tion. Ph. D. Thesis / S. M. Ryndya. – Moscow: L. Ya Karpov Scientific Research Physical-Chemical Institute, 2014. – 158 p. (In Russian)

8. D. O. Moskovskikh, Production of Submicrometer Powder of Silicon Carbide and Nanostructural Ceramics on its Basis. Ph. D. Thesis / D.O. Moskovskikh. – Moscow: National Research Technological University Steel and Alloys, 2015. – 166 p. (In Russian)

9. Self-Focusing: Past and Present. Springer Series: Topics in Applied Physics, Vol. 114. / eds. R. W. Boyd, S. G. Lukishova, Y.-R. Shen. – NY: Springer Verlag, 2009. – 605 p.

**E.I. Zenkevich<sup>1</sup>, A.P. Stupak<sup>2</sup>, D. Kowerko<sup>3</sup>, T. Blaudeck<sup>3</sup>,  
C. von Borczyskowski<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>National Technical University of Belarus, Minsk, Belarus

<sup>2</sup>B.I. Stepanov Institute of Physics, NASB, Minsk, Belarus

<sup>3</sup>Institute of Physics, Technische Universität Chemnitz, Germany

## **SURFACE EFFECTS AND PHOTOINDUCED RELAXATION PROCESSES IN NANOCOMPOSITES BASED ON SEMICONDUCTOR QUANTUM DOTS CdSe/ZnS AND ORGANIC DYE MOLECULES**

At the moment, organic-inorganic nanocomposites are of special interest caused by their applications in nanodevices, sensorics, photovoltaics and biomedicine [1]. A prominent class of such nanocomposites is based on colloidal semiconductor quantum dots (QDs) with attached organic dye molecules [2]. Typically, the development of such functional nanostructures aims for the formation of efficient donor-acceptor organic-inorganic nanoassemblies possessing either the non-radiative Foerster-type fluorescence resonant excitation energy (FRET) or charge transfer (CT) processes. In addition, the self-assembly process is accompanied by not only the intended FRET but also by hitherto unidentified (Non-FRET) PL quenching processes, governed by various surface effects realized upon the attachment of dye molecules on QD surface via various binding interactions.

In this report, we are analyzing the nature of Non-FRET lining up new results on FRET and Non-FRET processes in order to identify intrinsic electronic states such as trap and intra-gap states ascribed to participate in Non-FRET quenching. Here, we are focusing on nanoassemblies based on semiconductor CdSe/ZnS QDs (capped by tri-*n*-octyl phosphine oxide, TOPO, or amine, AM,  $d_{\text{CdSe}} \approx 2,6\text{--}4,7$  nm) and surfacely attached by non-



covalent binding interactions with (5, 10, 15, 20)-meta-pyridyl-porphyrin, H<sub>2</sub>P, or perylene diimide, PDI, molecules in solutions at 77-295 K (Figure 1).

Measurements at 77-300 K were carried out in methylcyclohexane/toluene mixture (6:1). Single QD and QD-Dye samples were prepared in a solvent with considerably reduced polarity ( $\epsilon < 2,3$ ) like TEHOS (tetrakis-2-ethylhexoxy-silane).

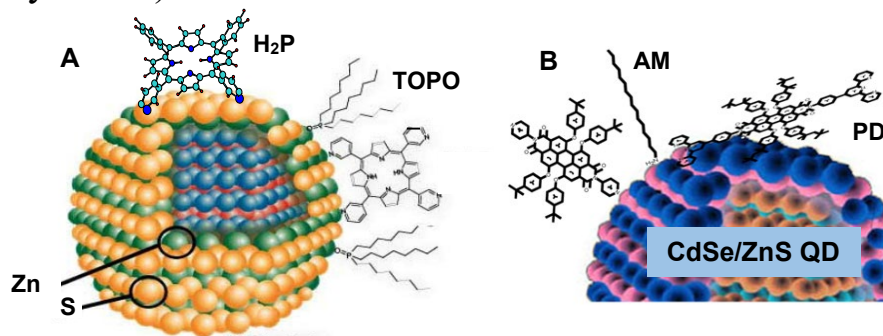


Figure 1 – Schematic presentation of “QD-H<sub>2</sub>P” (A) and “QD-PDI” (B) nanoassemblies with corresponding displacement of dye molecules on QD surface

Our findings have shown that surface-mediated processes dictate the probability of several of the most interesting and potentially useful photo-physical phenomena observed for colloidal QDs. The principal aspects are the following [3, 4]:

It has been quantitatively clarified that the major part of the observed QD photoluminescence (PL) quenching in QD-Dye nanoassemblies (Figure 2), namely non-FRET processes can be understood on one hand, in terms of electron tunneling beyond the CdSe core under conditions of quantum confinement (Figure 3), and on the other hand, by the influence of ligand dynamics.

FRET QD→Dye often plays a minor role in the QD PL overall quenching. The competition between FRET and non-FRET quenching processes drastically depends on the solvent and ligand properties. Quenching by non-FRET in QD-Dye nanoassemblies is effectively enhanced already in slightly polar solvents.

For QD-PDI nanoassemblies dissolved in strongly non-polar TEHOS, QD PL quenching caused by non-FRET processes is effectively suppressed, and  $\Phi_{\text{FRET}}$  efficiency rises up to 55%. In this case, using single molecule detection with a home-built laser scanning confocal microscope, a pronounced PL intensity intermittency in combination with spectral fluctuations was observed for QD and DPI molecules.

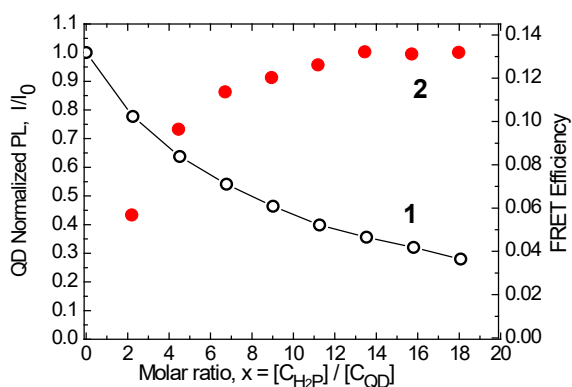


Figure 2 – Comparison of QD PL quenching  $I/I_0$  (1, left scale) and FRET efficiency  $\Phi_{\text{FRET}}$  (2, right scale) for QD-Porphyrin nanoassemblies. In toluene at 295 K,  $\Phi_{\text{FRET}}$  efficiency is  $\sim 15\%$  of QD PL quenching

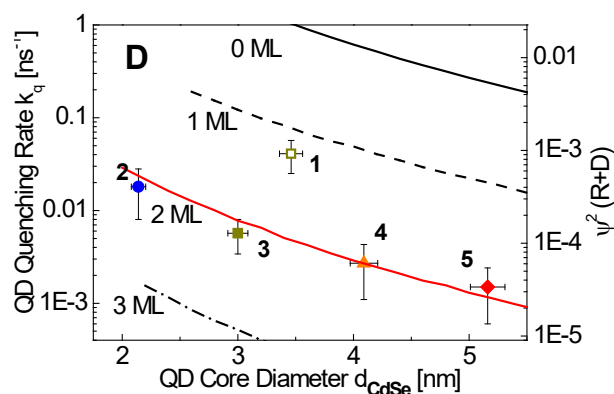


Figure 3 – Comparison experimentally determined quenching rate constants  $k_q$  (points, left axis) and calculated probability density functions  $\psi^2(r=R+D)$  (lines, right axis) of  $1s$  electron tunneling through ZnS shell

It was shown for the first time that the respective PL intensities for QD and DPI in a single nanoassembly are strongly (positively) correlated: the strong blinking of QDs is imposed on DTPP, which blinks very often synchronously with the QD (Figure 4).

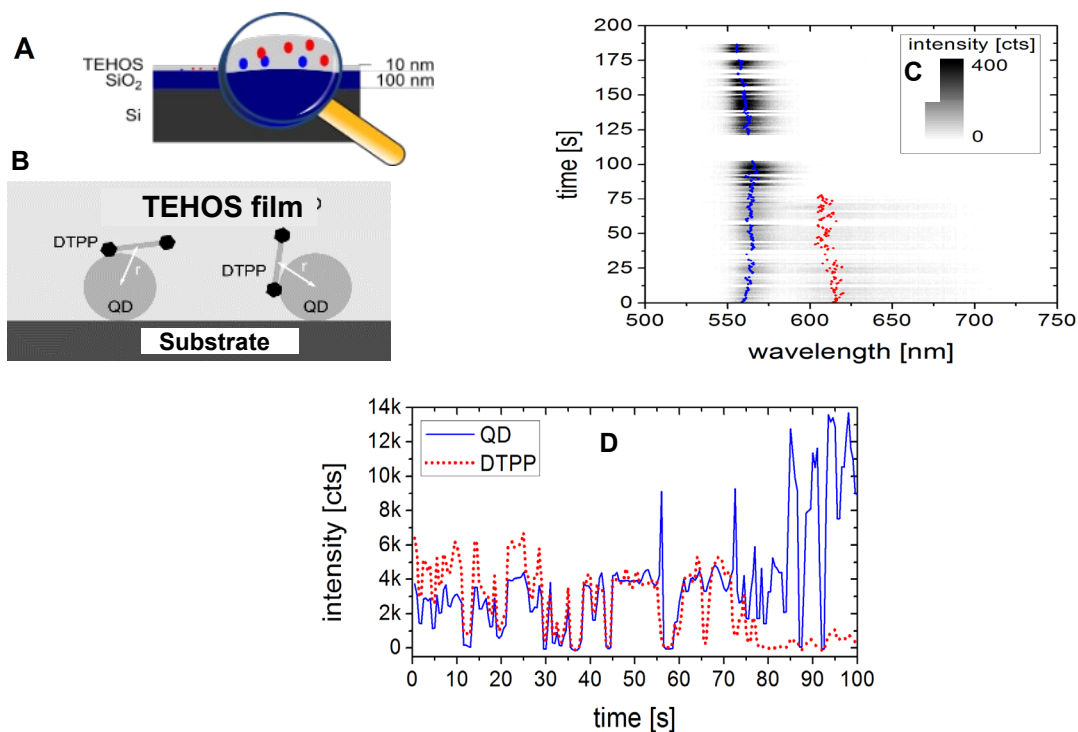


Figure 4 – Scheme of sample preparation (A, B) spectral (C) and intensity (D) time traces for QD-PDI nanoassemblies at molar ratio  $x = 1$  in 10 nm thick films of TEHOS

Nevertheless, we have shown quantitatively that even low FRET efficiencies (experimentally found for QD-Porphyrin nanoassemblies in toluene at ambient temperature) may increase significantly the photochemical activity of these complexes. A good quantitative coincidence of experimental FRET efficiencies  $\Phi_{\text{FRET}}$  (found from the acceptor fluorescence sensitization) and  $\Phi_{\Delta}^{\text{FRET}}$  values (evaluated via independent measurements of singlet oxygen generation) reveals that namely FRET process QD→porphyrin is the only reason of the essential increase of singlet oxygen generation by nanoassemblies in comparison to QDs without assembly formation.

We have argued that the observed non-FRET quenching of QD PL induced by attachment of only one dye molecule (or incorporation in the ligand shell) can be explained by the presence of a limited number of empty or easily accessible sites on the QD surface followed by ligand competitive exchange (TOPO, amines and dyes) on various time scales. In addition, the efficiency of non-FRET quenching depends on various factors, including QD size (electron tunneling in conditions of quantum confinement), the number of attachment sites, the microscopic nature of these sites, which might be additionally influenced by solvent properties, crystal structure (facets) and QD surface geometry. Moreover, that non-FRET quenching is related to depletion of capping ligands by the respective dye molecules followed-up by creating more and even new quenching states according to the amplitude of the tunnelling (“leaking”) excitonic wave function.

It was found experimentally that temperature variation (77÷295 K) and related changes in QD absorption and emission reveal drastic changes of the ligand shell structure in a narrow temperature range for organic (TOPO and amine) ligands (so-called low-temperatures „phase transition” of capping layer). The effects on QD PL intensities, energies and dynamics at this transition become considerably pronounced upon attachment of only one or a few dye molecules (porphyrin or perylene diimide) to the QD surface (Figure 5).

It follows from these experiments, that the ligand phase transition has impact even on the QD core structure and the corresponding exciton-phonon coupling in QDs. The comparison of averaged and deconvoluted spectral PL properties (such as band energies  $E_g$ , spectral widths (FWHM) and relative integrated band intensities  $I_{\Sigma}$ ) of only CdSe/ZnS QDs and QDs in QD-Dye nanoassemblies in a wide temperature range proofs that already one attached dye molecule causes not only PL quenching but also changes the energy landscape of the QD PL noticeably. Temperature controls the

energetic ordering of electronic states. Especially below the “phase transition” of TOPO ligands, PL energies depend critically on the type of the surface-attached porphyrin molecule nearly independent on the type of ligand.

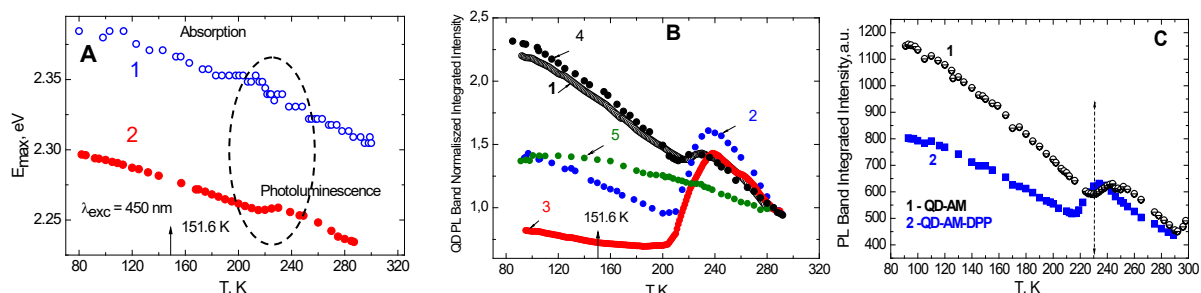


Figure 5 – Temperature dependence of spectral properties (absorption and PL) for TOPO (A, B) – and AM (C) - capped CdSe/ZnS QDs and their nanoassemblies with porphyrins (A, B) and PDI (C) molecules at molar ratio  $x = [C_{Dye}]/[C_{QD}] = 1$  in methylcyclo-hexane/toluene (6:1) mixture. The glass transition temperature (151.6 K) of the solvent mixture is indicated by solid arrow. Dashed ellipse indicates temperature range at which optical properties change (showing “kink”)

Concluding, based on a combination of ensemble measurements and single molecule spectroscopy of nanoassemblies, we have shown that single functionalized dye molecules can be considered as extremely sensitive probes for studying the complex interface physics and exciton relaxation processes in QDs. Herein we focused on a quantitative experimental analysis of QD PL properties as well as the observed QD PL quenching in QD-Dye nanoassemblies.

Acknowledgments: Financial support from Project GR 2695/8-1 “Optical Probe Semiconductor Nanoparticles” and Belarusian State Program for Scientific Research “Convergence–2020 3.03” is gratefully acknowledged.

## References

1. Neves, A.R. Nanoparticles in Life Sciences and Biomedicine / A.R. Neves, S. Reis // Pan Stanford, 2018. – 552 p.
2. Petersen, N.O. Foundations for Nanoscience/Nanotechnology / N.O Petersen // CRC Press, 2017. – 325 p.
3. Zenkevich, E. Self-Assembled Organic-Inorganic Nanostructures: Optics and Dynamics / E. Zenkevich, C. von Borczyskowski (Eds.) // Pan Stanford, Singapore: 2016. – 398 p.
4. Stupak A. The nature of non-FRET photoluminescence quenching in nanoassemblies from semiconductor quantum dots and dye molecules /

A. Stupak A., T. Blaudeck, E. Zenkevich, S. Krause, C. von Borczyskowski // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2018. – Vol. 20. – P. 18579–18600.

**А.А. Алексеенко**

УО «Гомельский государственный технический университет  
имени П.О.Сухого», Гомель, Беларусь

## **ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧАЕМЫХ НА ОСНОВЕ ЛЕГКОПЛАВКИХ ЭМАЛЕЙ**

### **Введение**

В настоящее время существуют различные технологические приемы формирования углеродных материалов в виде покрытий, катализаторов или сенсорных элементов на их основе [1-3]. Так, авторами работы [1] разработан низкотемпературный термокаталитический метод синтеза углеродных многослойных нанотрубок, состоящий в выборе исходных параметров как самого процесса, так и точных расчетах протекающих химических и теплофизических реакций. На основе полученных нанотрубок был разработан макет чувствительного элемента для анализа многокомпонентных газовых смесей (по четырем электрофизическим параметрам). Принципы роста и проявления свойств подобных материалов были изучены в работе [2]. В частности, установлена каталитическая роль наночастиц металлов, пересыщенных углеродом, позволяющих наиболее эффективно формироваться нанотрубкам по CVD-методу (параметры взаимодействия углерод-металл определялись на основе полуэмпирических методов квантовой химии). Способ нанесения тонких графитоподобных и алмазоподобных углеродных покрытий для защиты алюминия (как толстых образцов, так и тонких фольг) от коррозии в водных растворах щелочей приводится в работе [3]. Авторами работы [3] продемонстрирована возможность формирования графитоподобных углеродных пленок с применением метода физического осаждения из газовой фазы (PVD-метод был реализован с использованием магнетронной распылительной установки Discovery 18 (Denton Vacuum)). Все вышперечисленные методы получения углеродсодержащих материалов требуют применения достаточного дорогого оборудования и высоких энергетических затрат. В общем случае, для получения качественных пассивных радиопоглощающих углеродсодержащих покрытий эко-

номически целесообразно использовать технологические приемы, не требующие применения ресурсоемких и наукоемких подходов для их реализации. Так, нами была разработана методика формирования отдельных керамических или металлических (алюминиевых, титановых) сегментов, покрытых модифицированным слоем из углерода (на основе графита). В случае необходимости, покрытие активировалось ионами металлов (или восстановленным металлом). Отжиг таких сегментов в контролируемой газовой среде (аргон, водород) позволял управлять морфологическими и структурными свойствами получаемых покрытий, а также делать их многослойными с контролируемой толщиной с целью создания, фактически, микроволновых устройств-поглотителей.

### **1. Материалы и методы**

Для получения легкоплавкой эмали, эффективно взаимодействующей с поверхностью подложки из алюмосиликатной керамики или металлического алюминия, была разработана многокомпонентная фосфатная шихта соответствующего состава. За исходную точку отсчета бралась концентрация  $P_2O_5$  в 60 масс. % (при его пересчете из ортофосфорной кислоты). Также в состав шихты входил порошкообразные  $Al_2O_3$ ,  $ZnO$  и  $MgO$ , которые при последовательном добавлении частично нейтрализовали ортофосфорную кислоту. Далее в получившуюся смесь отдельно вводились  $K_2O$ ,  $Li_2O$  и  $Na_2O$ . Соединения щелочных металлов брались в виде их гидроксидов, что вызывало интенсивный разогрев смеси шихты. Полученная смесь упаривалась до вязкого состояния и помещалась в герметичный пластиковый контейнер для последующего хранения и использования.

Чистая фосфатная шихта наносилась на поверхность керамической или алюминиевой подложки (предварительно обезжиренной и отожженной на воздухе при  $300\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 1 ч.) в виде однородного слоя толщиной не более 0,3 мм. Далее на подготовленную поверхность наносился графит тонкого помола слоем толщиной порядка 2-3 мм. Сформированное покрытие сушилось в вентилируемом термощкафу при  $T=50\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 1,5 ч. Окончательное спекание проводилось в среде аргона при  $T=600\text{ }^\circ\text{C}$  (время выдержки при указанной температуре составляло 1 ч).

Состояние поверхности и ее фазовый состав изучались методом оптической микроскопии и рентгенофазового анализа (применялся рентгеновский дифрактометр «ДРОН 7»).



## 2. Обсуждение результатов

В результате проведенных исследований были разработаны технологические приемы получения сплошных углеродсодержащих покрытий, отделенных от керамической или металлической поверхности диэлектрическим слоем легкоплавкой эмали (в нашем случае использовались фосфатные эмали). Наибольший интерес представляют «вулканизированные» углеродсодержащие покрытия (см. рисунок 1, фото 2), сохраняющие фазовый состав вводимого в них углерода (в виде графита), что подтверждается снятым РФА-спектром для этого покрытия (см. рисунок 2).

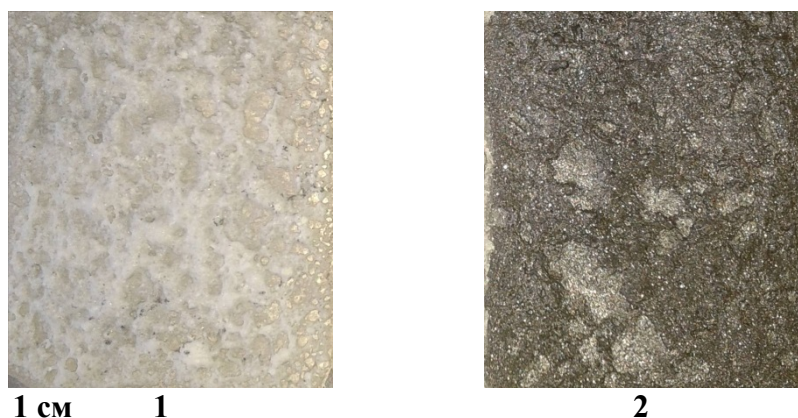


Рисунок 1 – Фото поверхности углеродсодержащего покрытия, полученного на основе фосфатной эмали (температура формирования – 600 °С, среда – аргон):

1 – чистая фосфатная эмаль разработанного состава; 2 – структурированное углеродсодержащее покрытие, сформированное на поверхности фосфатной эмали

Из приводимых РФА-спектров видно (рисунок 2), что графит частично интегрируется в структуру легкоплавкой эмали (соответствующие пики дифракции отмечены пунктирными линиями), что говорит о достаточно высокой адгезии углеродного слоя к поверхности фосфатной эмали.

Фактически, свойства покрытий модифицированного состава (углерод-металл, углерод-полупроводник) должны быть близки по характеристикам к «идеальному поглотителю», работающему в области широких частот как с магнитной, так и электрической составляющей электромагнитного излучения. На основе сегментов разработанного состава могут быть получены защитные радиопоглощающие конструкции сложного геометрического профиля для стационарных и динамических объектов, стойкие к перепадам температур и слабоагрессивному воздействию внешних сред. Наибольший интерес в

этом отношении представляют углеродсодержащие покрытия, сформированные на поверхности легкоплавкой эмали в контролируемой газовой среде (в нашем случае применялся аргон), что позволяло сохранять фазовый состав компонент углеродсодержащего слоя, а также предотвращало его выгорание при температурах порядка 600 °С.

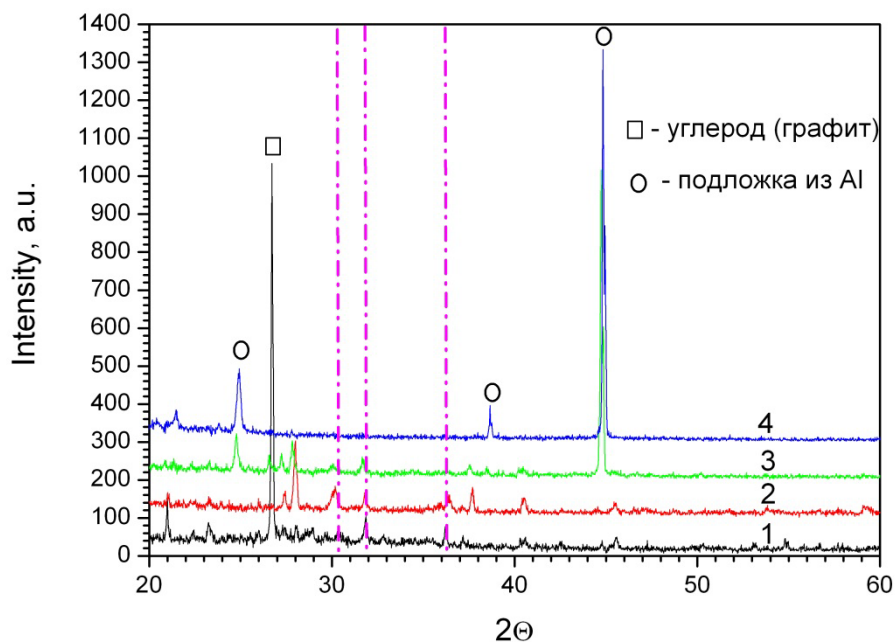


Рисунок 2 – РФА-спектры углеродсодержащих покрытий на основе легкоплавких эмалей, сформированных на поверхности алюминиевой подложки:

- 1 – РФА-спектр для внешней поверхности углеродсодержащего покрытия (температура формирования 600 °С, 1 ч.);
- 2 – РФА-спектр сколотого с алюминиевой подложки покрытия состава легкоплавкая эмаль–углерод;
- 3 – РФА-спектр внешней стороны алюминиевой подложки, с которой было удалено углеродсодержащее покрытие;
- 4 – РФА-спектр чистой поверхности алюминиевой подложки

### Заключение

Рассмотрены процессы формирования углеродсодержащих легкоплавких фосфатных эмалей на поверхности керамических и алюминиевых подложек при их отжиге в инертной газовой среде (в виде аргона). Изучены условия реализации эффективного адгезионного взаимодействия между внешним углеродным покрытием и легкоплавкой фосфатной эмалью, находящейся в непосредственном контакте с поверхностью подложки. Методом рентгенофазового анализа получены данные о структуре внешнего углеродного слоя, фосфатной эмали, поверхности алюминиевой подложки, прореагировавшей с фосфатной эмалью, а также просто подложки из Al.



## Литература

1. Томишко, М.М. Многослойные углеродные нанотрубки и их применение / М.М. Томишко, О.В. Демичева, А.М. Алексеев, А.Г. Томишко, Л.Л. Клинова, О.Е. Фетисова // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). – 2008. - Т. ЛП., № 5. – С. 39–43.
2. Алексеев, Н.И. О морфологии углеродных нанотрубок, растущих из каталитических частиц: формулировка модели // Физика твердого тела. – 2006. – Т. 48, вып. 8. – С. 1518–1526.
3. Зибров, М.С. Создание тонких защитных углеродных покрытий на алюминии / М.С. Зибров, А.А. Писарев, Г.В. Ходаченко, Д.В. Мозгрин // Успехи прикладной физики. – 2013. – Т. 1, № 2. – С. 167–171.

**С.М. Арабей<sup>1</sup>, Т.А. Павич<sup>2</sup>, К.Н. Соловьев<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> УО «Белорусский государственный аграрный технический университет», Минск, Беларусь

<sup>2</sup> ГНУ «Институт физики имени Б.И.Степанова НАН Беларуси», Минск, Беларусь

## **ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ СИЛИКАТНЫЕ ГЕЛЬ-МАТЕРИАЛЫ СО СТРУКТУРНЫМИ МЕТАЛЛОФТАЛОЦИАНИНОВЫМИ ЗВЕНЬЯМИ**

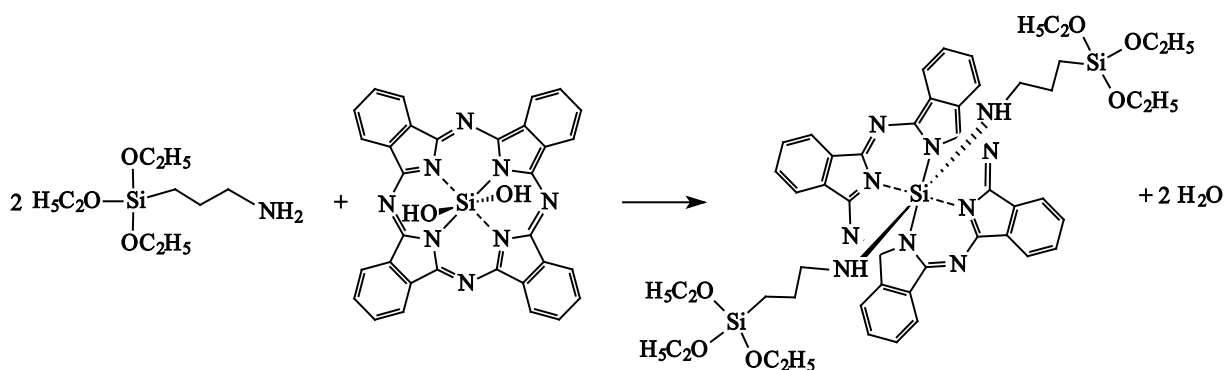
Материалы, допированные металлофталоцианинами (МРс), находят разнообразные применения в промышленности (светостойкие красители и пигменты, газовые датчики, катализаторы и др.), оптике и оптоэлектронике (нелинейные оптические материалы, электрохромные устройства, фотопроводники, компоненты органических солнечных элементов и др.), биомедицине (ранняя диагностика и лечение методом фотодинамической терапии онкологических заболеваний) и других областях [1]. Потенциальные возможности МРс для оптических приложений в полной мере могут быть реализованы только в составе функциональных материалов. Наиболее важными в практическом и коммерческом плане являются нанопористые силикатные материалы, допированные МРс и полученные золь-гель методом из алкоксисиланов – материалы в виде объемных матриц и тонких пленок [2]. Преимущество силикатных гель-материалов – в их механической прочности, термостойкости, высокой фотостабильности и отсутствии поглощения в видимой

области спектра. Вместе с тем, большинство МРс при внедрении в твердотельные нанопористые силикатные гель-материалы претерпевают процесс агрегации [3], который приводит, с одной стороны, к существенным изменениям фотофизических свойств, в первую очередь к частичному или полному тушению люминесцентного излучения, с другой — к изменению спектральных свойств (смещение, расщепление и/или уширение  $Q$ -полосы поглощения).

В настоящей работе рассмотрен новый метод получения мономерных форм МРс (в пределах металлов групп IIIA (Al и Ga) и IVA (Ge и Si)) в силикатных гель-материалах, который был развит авторами в работе [4], и выяснена его перспективность. Метод основан на возможности образования ковалентных связей МРс при формировании структурных звеньев в составе сополимера с силоксановыми цепочками матрицы или при связывании МРс с силоксановыми цепочками в виде боковых заместителей.

Для достижения высокой концентрации примесных МРс в силикатном материале со спектральными свойствами мономерной формы, молекулы МРс, имеющие аксиальные ОН-лиганды, ковалентно связывались с 3-аминопропилтриэтоксисиланом ( $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ) (АПТЭОС), т. е. получен молекулярный комплекс (конъюгат) АПТЭОС–Me(IV)Pc–АПТЭОС или АПТЭОС–Me(III)Pc, как результат реакции взаимодействия ОН-групп MePc с концевыми  $\text{NH}_2$ -группами молекул АПТЭОС. Ниже показана общая схема синтеза на примере Si-дигидроксофталоцианина ( $\text{Si}(\text{OH})_2\text{Pc}$ ):

Силикатный материал, допированный МРс, получен из двухкомпонентной реакционной смеси (золь-гель синтез), состоящей из синтезированного конъюгата АПТЭОС–SiPc–АПТЭОС и 3-глицидоксипропилтриметоксисилана ( $(\text{CH}_2\text{OCHCH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ) (ГПТМОС). В процессе гидролиза и поликонденсации, образовался силикатный каркас, в котором конъюгаты АПТЭОС–SiPc–АПТЭОС встраиваются в структуру силоксановых цепочек полимерного материала в виде отдельных звеньев. Аналогичным методом синтезированы гель-материалы, допированные молекулами  $\text{Ge}(\text{OH})_2\text{Pc}$ ,  $\text{AlOHPC}$  и  $\text{GaOHPC}$  в составе соответствующих конъюгатов с АПТЭОС.



На рисунке 1 представлены спектры поглощения  $\text{Si}(\text{OH})_2\text{Pc}$  в пиридине и в гибридной органо-неорганической ТЭОС+ВТЭОС гель-матрице, а также спектр поглощения конъюгата АПТЭОС– $\text{SiPc}$ –АПТЭОС, сополимеризован-ного в линейные силоксановые цепочки гель-материала. Спектр поглощения в пиридине (кривая 1) соответствует мономерной форме  $\text{MPc}$  с интенсивной  $Q$ -полосой при 671 нм.

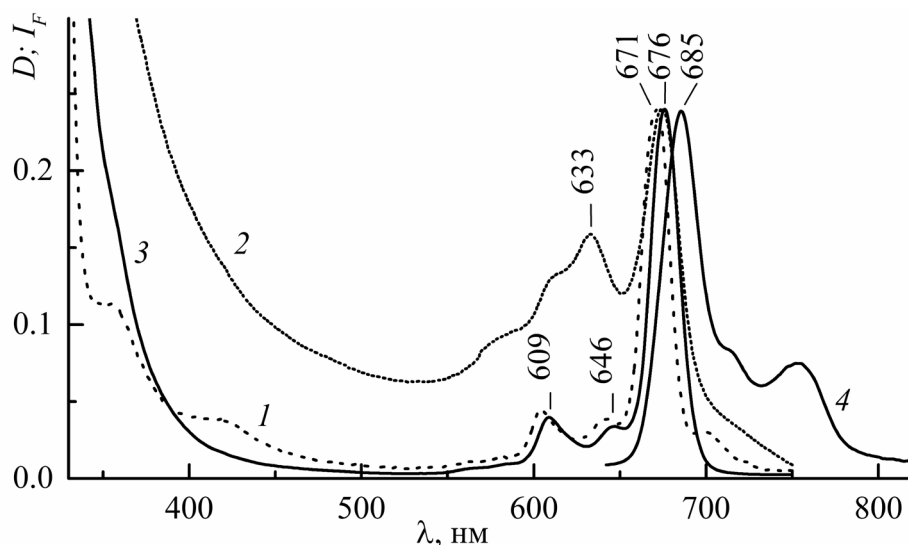


Рисунок 1 – Спектры поглощения  $\text{Si}(\text{OH})_2\text{Pc}$  в пиридине (1) и в ТЭОС+ВТЭОС (2) гель-матрице, спектры поглощения (3) и флуоресценции (4) ( $\lambda_{\text{возб}} = 355 \text{ нм}$ ) конъюгата АПТЭОС– $\text{SiPc}$ –АПТЭОС в составе сополимера с силоксановыми цепочками гель-материала

При внедрении  $\text{Si}(\text{OH})_2\text{Pc}$  в силикатную ТЭОС+ВТЭОС гель-матрицу в коротковолновой области относительно мономерной полосы поглощения появляется сложная уширенная полоса с максимумом при 633 нм (кривая 2), которая соответствует поглощению  $H$ -димеров  $\text{MPc}$  со структурой *face-to-face*. Основная причина образования агрегированных форм в силикатных матрицах –

локализация примесных молекул  $\text{Si}(\text{OH})_2\text{Pc}$  в наноразмерных порах матричного каркаса, объем которых существенно уменьшается по мере усушки гель-матриц, приводя тем самым к увеличению локальной концентрации фталоцианина внутри пор. Спектр поглощения конъюгатов АПТЭОС– $\text{SiPc}$ –АПТЭОС (кривая 3) как структурных звеньев нерегулярного сополимера с силоксановыми цепочками гель-пленки соответствует мономерной форме  $\text{Si}(\text{OH})_2\text{Pc}$ . С учетом длинноволнового смещения Q-полосы на  $\sim 5$  нм спектр поглощения конъюгата полностью совпадает со спектром мономеров  $\text{Si}(\text{OH})_2\text{Pc}$  в пиридине (кривая 1). Такое подобие строения примесных центров обусловлено сополиконденсацией конъюгата АПТЭОС– $\text{SiPc}$ –АПТЭОС с силоксановыми группами (процесс золь-гель синтеза материала на основе смеси АПТЭОС– $\text{SiPc}$ –АПТЭОС/ГПТМОС). В результате длинные осевые экстралиганды, в качестве которых выступают аминопропильные группы, увеличивают расстояние между плоскостями сополимеризованных фталоцианиновых макроциклов в полимерных цепях, уменьшая их взаимодействие и исключая агрегацию.

Сложный контур электронного спектра поглощения  $\text{GaOHPC}$  в ТЭОС+ВТЭОС гель-матрице (рисунок 2, кривая 2), свидетельствующий об образовании в силикатном материале агрегатов различной структуры, приобретает вид мономерного спектра для макромолекул конъюгата АПТЭОС– $\text{GaPc}$ , ковалентно “пришитых” в форме боковых заместителей к полимерным цепочкам силикатной гель-пленки (кривая 3).

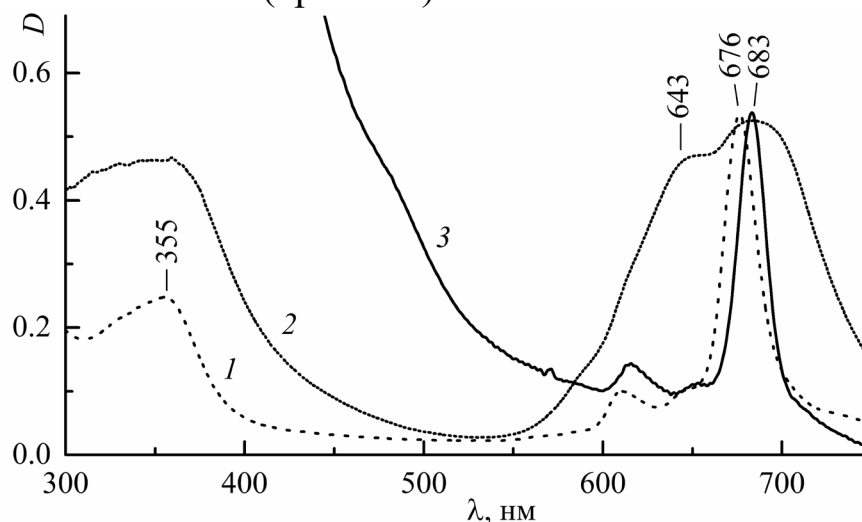


Рисунок 2 – Спектры поглощения  $\text{GaOHPC}$  в ДМФА (1) и в ТЭОС+ВТЭОС (2) гель-матрице, комплекса АПТЭОС– $\text{GaPc}$ , ковалентно связанного с линейными полимерными цепями силикатного гель-материала (3)

Поскольку GaОНPc имеет один аксиальный лиганд (одна ОН-группа), то при взаимодействии с АПТЭОС образуется конъюгат АПТЭОС–GaPc, который не сополиконденсирован отдельными фрагментами в полимерные силикатные цепочки, а может быть ковалентно связан (“пришит”) к поверхности нанопор гель-материала, т. е. будет боковым заместителем полимерной силоксановой цепочки. При этом конъюгат окружен не связанными с центральным ионом Ga<sup>3+</sup> аминопропильными группами, частично выстилающими поверхность нанопор, что препятствует агрегации конъюгатов АПТЭОС–GaPc.

Результаты выполненных экспериментов показывают, что разработка новых твердотельных силикатных материалов, допированных конъюгатами MPc методом ковалентной “пришивки”, расширит применение металлофталоцианинов как мономерных допантов, что создаст научные основы разработки новых функциональных материалов, в которых практически полезные системы для оптики, квантовой электроники и других областей будут функционировать, используя структурные, спектральные и физико-химические свойства мономерных форм этих соединений.

### Литература

1. Phthalocyanines: Properties and Applications, Eds. C. C. Leznoff, A. B. P. Lever, 1–4, VCH, New York (1989–1996).
2. Uhlmann, D.R. Sol-Gel Science and Technology: Current State and Future Prospects / D.R. Uhlmann, G. Teowee // J. Sol-Gel Sci. Technol. – 1998. – Vol. 13. – P. 153–162.
3. Arabei, S.M. Optical and physico-chemical properties of tetrapyrrole molecules in nanoporous silicate gel matrices / S.M. Arabei, T.A. Pavich, K.N. Solovyov // J. Porph. Phthaloc. – 2013. – Vol.17. – № 8-9. – P. 636-648.
4. Павич, Т.А. Спектрально-люминесцентные свойства конъюгатов алкоксисилан-металлофталоцианин, ковалентно связанных с полимерными цепями силикатных гель-материалов / Т.А. Павич, С.М. Арабей, К.Н. Соловьев // Журн. прикл. спектр. – 2018. – Т. 85, № 4. – С.584–591.

**М.М. Барковская, М.С. Бондарук**  
УО «Брестский государственный технический университет»,  
Брест, Беларусь

## **СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ОЦЕНКИ МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ ИОННО-ПЛАЗМЕННЫХ ПОКРЫТИЙ**

### **Введение**

Для определения механических характеристик ионно-плазменных покрытий обычные методы испытаний (растяжение, сжатие, кручение) неприменимы, поскольку толщина подложки намного больше толщины осаждаемого покрытия. К тому же точность измерения твердости покрытий на мягких подложках может быть обеспечена лишь в тех случаях, когда соблюдается «правило 10 %» Бюкле: максимальная глубина отпечатка индентирования не должна превышать 10 % от толщины покрытия [1]. Поэтому для механических испытаний таких покрытий требуются методы, обладающие высокой локальностью, например, испытания на микро- и нанотвердость, информационные возможности которых намного превосходят возможности статического индентирования.

В данной работе для исследования механических характеристик ионно-плазменных покрытий был применен метод непрерывного индентирования [1, 2], сущность которого заключается в том, что в исследуемый материал внедряется индентор и при этом регистрируются два параметра: нагрузку ( $P$ ) и глубину внедрения индентора ( $h$ ). В результате получается диаграмма нагружения индентора ( $P$ - $h$  диаграмма), состоящая из нагрузочной и разгрузочной ветвей, которую можно использовать для определения твердости по глубине отпечатка. Кривая нагружения характеризует сопротивление материала внедрению жесткого индентора и отражает пластические деформации исследуемого материала. Разгрузочная кривая определяет, главным образом, упругие свойства. Для анализа полученных  $P$ - $h$  диаграмм использовался метод У. Оливера и Дж. Фарра [3], который является наиболее универсальным для индентирования пирамидальными инденторами.

### **1. Методика эксперимента**

Покрытия на основе систем Cr-N и Ti-N осаждались методом конденсации атомов металла из плазменной фазы катодной дуги с использованием плазменных потоков одного или одновременно двух

металлов в атмосфере азота на подложки из стали Ст3 (0,2 вес.% С) [4, 5]. Толщина сформированных покрытий составляла 3,0-3,5 мкм.

Механические характеристики покрытий изучали методом непрерывного индентирования с помощью динамического ультрамикродвердомера Shimadzu DУН-202. В качестве индентора использовался индентор Берковича в форме трехгранной пирамиды с углом между гранями  $115^\circ$ , поскольку он позволяет проводить испытания при более низких нагрузках и избежать проблемы сведения четырех граней в одну точку, свойственную индентору Виккерса.

Перед измерением с помощью компьютерной программы задавались следующие параметры испытаний: нагрузка  $P_{max}$  в пределах 30 мН, 50 мН и 100 мН; скорость нагружения 0,17-4,41 мН/с (подбиралась таким образом, чтобы время нагружения было равно 10-20 с); время выдержки под нагрузкой 15 с. Для каждого значения нагрузки  $P_{max}$  выполнялось 10 измерений. Температура в помещении поддерживалась постоянной с точностью  $\pm 1^\circ\text{C}$ .

Измерение твердости проводилось по следующей схеме:

1. нагружение до максимальной нагрузки (кривая 1);
2. выдержка в течение 15 с (кривая 2);
3. уменьшение нагрузки на 80 % (кривая 3);
4. выдержка при постоянной нагрузке в течение 15 с;
5. полная разгрузка индентора.

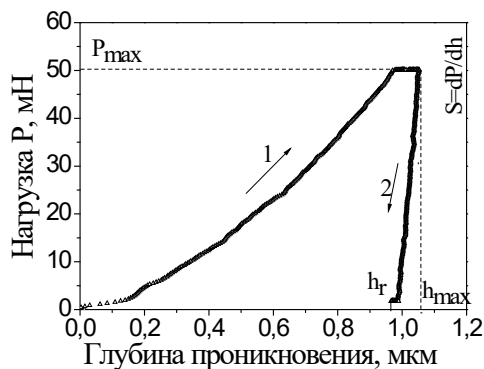
Полученные  $P-h$  диаграммы обрабатывались по методу Оливера-Фарра, который состоит в подборе параметров степенной функции, описывающей экспериментальную зависимость глубины погружения от приложенной нагрузки, и расчете твердости и модуля упругости по этим данным [2, 3].

## 2. Результаты и их обсуждение

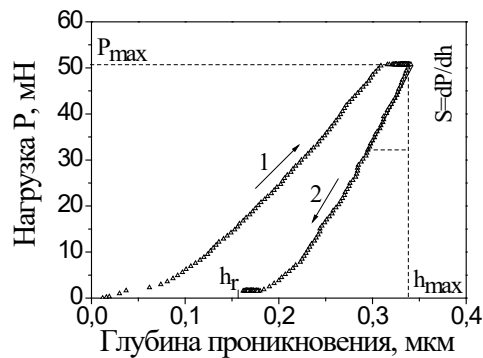
На рисунке 1 приведены некоторые из экспериментальных  $P-h$  диаграмм для низкоуглеродистой стали Ст3 (подложки) и осажденных на нее покрытий на основе системы Ti-Cr-N при нагрузке на индентор Берковича равной 50 мН.

Анализ полученных результатов показывает, что твердость покрытий  $\text{Ti}_{1-x}\text{Cr}_x\text{N}$  ( $0,36 < x < 0,64$ ) повышается до 1,2 раз по сравнению с покрытием TiN, причем уменьшение концентрации хрома в покрытии от 32 до 20 ат.% приводит к возрастанию истинной твердости до максимального значения 35,9 ГПа. При дальнейшем понижении его концентрации до 18 ат.% значение твердости незначительно снижается до 34,8 ГПа. Высокая твердость покрытий  $\text{Ti}_{1-x}\text{Cr}_x\text{N}$  ( $0,36 < x < 0,64$ )

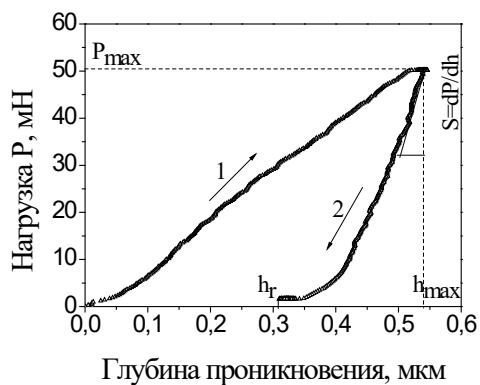
обусловлена твердорастворным, зернограничным и деформационным механизмами упрочнения. При этом наибольший вклад в эффект упрочнения вносит твердорастворный механизм. [4, 5].



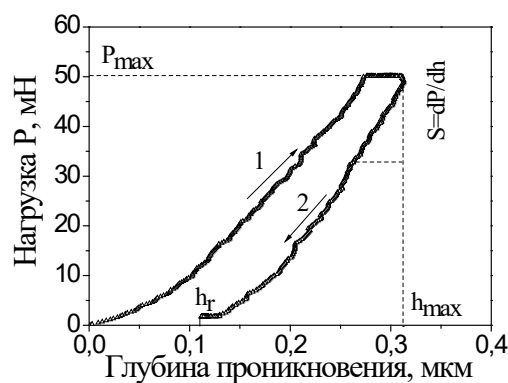
а



б



в



г

1 – кривая нагружения;      2 – кривая разгрузки;  
 а – сталь Ст3,                      б – покрытие TiN;  
 в – покрытие Cr<sub>0,82</sub>N<sub>0,18</sub>,      г – покрытие Ti<sub>0,60</sub>Cr<sub>0,40</sub>N

Рисунок 1 –  $P$ - $h$  диаграммы при максимальной нагрузке на индентор Берковича равной 50 мН для стали Ст3 (а) и покрытий (б-г)

Другой важной механической характеристикой покрытия является модуль Юнга. Поскольку влияние подложки практически отсутствует при нагрузках, при которых глубина индентирования составляет 1/10 и менее толщины покрытия, то, используя метод Оливера-Фарра, по кривой разгрузки  $P$ - $h$  диаграммы можно рассчитать модуль Юнга  $E$  покрытий [4, 5]. Полученные результаты показывают, что более низким модулем Юнга обладают покрытия Ti<sub>0,60</sub>Cr<sub>0,40</sub>N и Cr<sub>0,82</sub>N<sub>0,18</sub> по сравнению с покрытиями других составов (таблица 1), что предпочти-



тельно с точки зрения уменьшения напряжений между покрытием и стальной подложкой вследствие близости их модулей упругости [5].

Кроме того, методом НИ на  $P-h$  диаграмме в одном цикле по измеряемому смещению индентора  $h_{max}$  возможно определить не только прочностные свойства (твердость и модуль Юнга) покрытий, но и изучить их характеристики пластичности, в частности упругое восстановление. Представленные на рисунке 1  $P-h$  диаграммы характеризуют различную реакцию системы «покрытие-подложка» на прилагаемую нагрузку на индентор. Так, на всех  $P-h$  диаграммах кривые нагрузки  $l$ , отражающие пластические деформации исследуемого покрытия, можно описать примерно параболами, обрывающимися на значениях нагрузки  $P_{max}$ .

Таблица 1 – Механические характеристики ионно-плазменных покрытий, измеренные методом непрерывного индентирования при нагрузке на индентор 50 мН

покрытие	твердость $H$ , ГПа	модуль Юнга $E$ , ГПа	$W_c$ , %
TiN	30,8	320±8	47
Cr <sub>0,82</sub> N <sub>0,18</sub>	21,9	198±13	41
Ti <sub>0,36</sub> Cr <sub>0,64</sub> N	35,9	356±14	64
Ti <sub>0,60</sub> Cr <sub>0,40</sub> N	39,6	285±8	60
Ti <sub>0,64</sub> Cr <sub>0,36</sub> N	38,2	358±12	58

Такое поведение, по-видимому, обусловлено тем, что упругие напряжения при индентировании остаются малыми (по сравнению с напряженной пластической деформацией), в результате чего упругая реакция системы остается слабой. В то же время по кривой разгрузки 2 определяют упругие характеристики покрытия, отражающиеся на взаимном расположении ветвей нагружения и разгрузки записанной  $P-h$  диаграммы индентирования (рисунок 1). Можно заметить, что на  $P-h$  диаграмме (рисунок 1 а), полученной от стальной подложки (сталь Ст3), кривая разгрузки 2 имеет вид почти вертикальной прямой линии (глубина остаточного отпечатка  $h_r$  равна 0,96 мкм при максимальной глубине проникновения индентора  $h_{max}$  1,05 мкм). Следовательно, даже при малых нагрузках ( $P_{max} = 50$  мН) пластические деформации в стали Ст3 проявляются сильнее, и она обладает высокой вязкостью (~91 %). В то время как в нитридных покрытиях TiN, Cr<sub>0,82</sub>N<sub>0,18</sub> и Ti<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>N (0,36<x<0,64), в противоположность стальной подложке, при уменьшении (снятии) нагрузки проявляется заметное

упругое восстановление ( $h_r \ll h_{max}$ ), демонстрирующее упругую аккомодацию значительной доли упругих деформаций (рисунок 1 б-г).

Согласно расчетам, при максимальной глубине проникновения индентора  $h_{max} = 350 \pm 30$  нм при снятии нагрузки величина упругого восстановления в покрытиях  $Ti_{1-x}Cr_xN$  ( $0,36 < x < 0,64$ ) составляет  $\sim 58-64$  % (таблица). В то время как в покрытиях  $TiN$  и  $Cr_{0,82}N_{0,18}$  эта величина имеет значения 47 и 41 %, соответственно [5]. Более высокие значения упругого восстановления  $W_e$  покрытий подтверждаются тем, что ветвь разгрузки 2 располагается ближе к ветви нагружения 1 (рисунок 1 б-г).

Меньшее упругое восстановление  $W_e$  для покрытия  $Cr_{0,82}N_{0,18}$  свидетельствует об уменьшении относительно вклада покрытия в механический отклик полной системы «покрытие-подложка», т.е. вид кривой подобен кривой для стали Ст3 (рисунок 1 а и в). С другой стороны, при малых максимальных нагрузках на индентор  $h_{max}$  влияние подложки становится очень незначительным и показывает, что при таком контакте отклик системы определяется, прежде всего, способностью покрытия выдерживать прилагаемую нагрузку. Следовательно, можно предположить, что для всех исследуемых покрытий с уменьшением глубины проникновения индентора все более возрастает величина упругого восстановления  $W_e$ , что обусловлено тем, что с переходом в область малых глубин часть вязкоупругих механизмов восстановления блокируется, что и дает рост  $W_e$  [1, 2]. Кроме этого, покрытия  $Ti_{1-x}Cr_xN$  ( $0,36 < x < 0,64$ ) характеризуются высоким упругим восстановлением, достигающим  $\sim 58-64$  %. Лимитирующим механизмом деформации нанокристаллического покрытия становится диффузионный массоперенос и/или зернограничное скольжение, тогда как движение дислокаций затруднено из-за малого размера кристаллитов.

### **Заключение**

Таким образом, зная связь между параметрами  $H$ ,  $E$  и  $W_e$ , можно спрогнозировать механическое поведение сформированных ионно-плазменных покрытий, в частности, определить связь между свойствами и их структурно-фазовым состоянием. Определение этих характеристик позволяет прогнозировать их возможные механизмы разрушения, контролируемые структурным состоянием поверхности, что важно для создания новых материалов. На примере  $Ti_{1-x}Cr_xN$  ( $0,36 < x < 0,64$ ), показана возможность получения покрытий, обладающих одинаковой твердостью и различным модулем Юнга, что позволяет подбирать защитные материалы для конкретных целей и задач.

## Литература

1. Наноструктурные покрытия / под ред. А. Кавалейро, Д. де Хоссона. – М.: Техносфера, 2011. – 752 с.
2. Головин, Ю. И. Наноиндентирование и механические свойства твердых тел в субмикронных, тонких приповерхностных слоях и пленках / Ю. И. Головин // Физика твердого тела. – 2008. – Т. 50, Вып. 12. – С. 2113–2142.
3. Oliver, W. C. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology / W. C. Oliver, G. M. Pharr // Journal of Materials Research. – 2004. – Vol. 19, № 1. – P. 3–20.
4. Thermal stability of nitride coatings formed by ion-plasma deposition / V. V. Uglov, V. M. Anischik, V. V. Khodasevich, M. M. Danilionak, D. P. Rusalsky, V. A. Ukhov // Vacuum. – 2007. – Vol. 81. – P. 1345–1347.
5. Барковская, М. М. Механические свойства вакуумно-дуговых покрытий / М. М. Барковская, В. В. Углов, В. В. Ходасевич // Быстро-закаленные материалы и покрытия: сб. трудов 12-ой Всероссийской с международ. участием научн.-техн. конф., Москва, Россия, 26–27 ноября 2013 г. / Моск. авиа-техн. ин-т ; редкол.: А. П. Петров (пред.) [и др.]. – Москва, 2013. – С. 231–235.

**Н.В. Белько, М.П. Самцов, Г.А. Гусаков, А.П. Луговский,  
А.А. Луговский, В.А. Пархоменко, А.Д. Пузанова**  
НИУ «Институт прикладных физических проблем им. А.Н. Севченко»  
Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь

## **СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ИНДОТРИКАРБОЦИАНИНОВОГО КРАСИТЕЛЯ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С ДЕТОНАЦИОННЫМИ НАНОАЛМАЗАМИ**

### **Введение**

Ультрадисперсные алмазы (УДА) являются наноструктурированным материалом, который отличается инертностью, низкой токсичностью и хорошей биосовместимостью [1]. УДА обладают развитой активной поверхностью, причем ее функциональный состав можно целенаправленно изменять. В связи с этим предпринимаются попытки

использования УДА в качестве агентов для визуализации биологических процессов и направленной доставки лекарственных препаратов [2]. Следует отметить, что для многих практических применений особую важность приобретает наличие люминесценции у наноалмазов.

Получение люминесцентных УДА сопряжено с существенными трудностями [2]. В связи с этим интерес представляют комплексы детонационных наноалмазов с молекулами органических красителей. Методы получения таких комплексов относительно просты и экономически выгодны. Кроме того, разнообразие существующих красителей позволяет получать комплексы с различными спектрально-люминесцентными свойствами.

В данной работе в качестве объекта для взаимодействия с наноалмазами выбран индотрикарбоцианиновый краситель. Поскольку его полосы поглощения и флуоресценции расположены в спектральной области наибольшей прозрачности биологических тканей, комплексы красителя с УДА могут найти применения в области биомедицины.

## 1. Материалы и методы

Индотрикарбоцианиновый краситель представляет собой симметричный катионный полиметиновый краситель (Рисунок 1). Несмотря на то, что он не растворяется в воде при нормальных условиях, разработан метод получения его водных растворов. Для этого порошок красителя помещали в воду и обрабатывали ультразвуком с частотой 35 кГц. Часть молекул красителя переходила в растворенное состояние, на что указывает вид соответствующих спектров поглощения. После завершения ультразвуковой обработки наблюдалась седиментация частиц. Через 7-10 суток после приготовления сигнал рассеяния в спектрах оптической плотности практически отсутствовал. На данном этапе однородный раствор красителя отделяли от осадка и использовали в экспериментах.

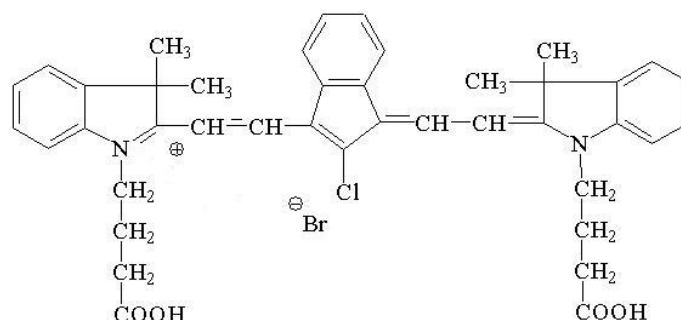


Рисунок 1 – Структурная формула индотрикарбоцианинового красителя

В экспериментах участвовали следующие образцы УДА детонационного синтеза марки УДА-СП (ЗАО «Синта», Беларусь): исходный порошок в состоянии поставки и образцы, подвергнутые вакуумному отжигу в течение 1 часа при температурах 500 и 750°C. Водные суспензии УДА изготавливали в диапазоне концентраций 0,2-1,0 г/л. Диспергирование порошков УДА производилось в ультразвуковой ванне (частота ультразвука 35 кГц, мощность 60 Вт) в течение 45-60 минут при комнатной температуре. После ультразвукового воздействия осуществлялось центрифугирование суспензий в течение 30-60 минут при ускорении 1300g. Полученный супернатант отделяли от осадка с помощью микропипетки и использовали в экспериментах. Из анализа спектров поглощения в области 300 – 450 нм определяли размер наноалмазов, который в суспензиях составлял 60-100 нм.

## 2. Обсуждение результатов

В спектре поглощения водного раствора индотрикарбоцианинового красителя присутствуют две основные полосы поглощения. Широкая полоса поглощения в области 600-800 нм обусловлена поглощением мономеров и димеров красителя, а узкая полоса с максимумом на 515 нм соответствует Н\*-агрегатам красителя [3] (Рисунок 2). Н\*-агрегаты представляют собой наноструктурированные объекты, состоящие из большого числа молекул красителя.

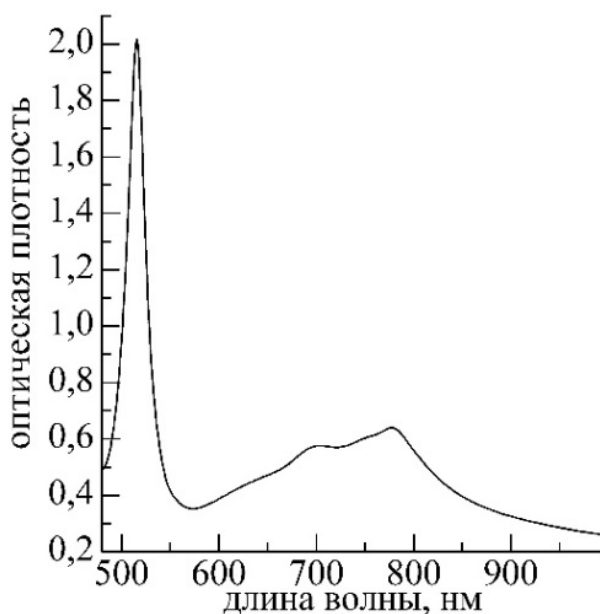


Рисунок 2 – Спектр водного раствора индотрикарбоцианинового красителя через 7 суток после приготовления

С теоретической точки зрения, на это указывает малая полуширина соответствующей полосы поглощения [4], более того, это было подтверждено методом атомно-силовой микроскопии [5]. Как следует из формы спектра, значительная часть молекул красителя находится в агрегированном состоянии. Как было ранее показано нами, растворение и агрегация красителя в водной среде происходит под воздействием ультразвука [6], а при нормальных условиях краситель в воде не растворяется.

При смешивании водного раствора красителя с водными суспензиями УДА в соотношении 1:1 происходит уменьшение оптической плотности в коротковолновой полосе поглощения красителя с одновременным ростом длинноволновой полосы. Спектральные изменения не сводятся к концентрационным эффектам, поскольку при разбавлении раствора красителя водой в 2 раза форма его спектра не изменяется. Наблюдаемая спектральная трансформация свидетельствует о том, что в присутствии наноалмазов происходит распад  $H^*$ -агрегатов красителя на мономеры и димеры. Аналогичные изменения наблюдаются для всех исследуемых образцов УДА. Вместе с тем, эффективность взаимодействия зависит от условий предварительной термической обработки порошков наноалмазов. Интенсивность взаимодействия молекул красителя с наноалмазами определенного типа оценивалась по величине изменения оптической плотности в длинноволновой полосе поглощения красителя, характеризующей долю молекул в мономерном и димерном состояниях, а также по скорости спектральных изменений, происходящих после смешивания раствора красителя с суспензией УДА.

УДА, не подвергнутые отжигу, слабо взаимодействуют с молекулами красителя. Оптическая плотность в длинноволновой полосе поглощения красителя возрастает на 30%, а характерное время спектральных изменений составляет более 100 мин.

Более сильное воздействие на состояние красителя в растворе оказывают УДА, подвергнутые вакуумному отжигу: оптическая плотность в длинноволновой полосе поглощения красителя увеличивается более чем в 3 раза (Рисунок 3). В случае отжига при 500°C характерное время изменений в спектре составляет 25 мин, а в случае отжига при 750°C – 10 мин.

Поскольку характер взаимодействия наноалмазов с молекулами красителя тесно связан с функциональным составом их поверхности, его изучали методом ИК спектроскопии. Установлено, что для наноалмазов в состоянии поставки характерно наличие большого ко-

личества карбоксильных групп на их поверхности. Вакуумный отжиг nanoалмазов приводит к очистке их поверхности от карбоксильных групп, причем эффект наиболее значительный при температуре отжига 750°C. Такое заключение сделано на основании уменьшения в результате отжига интенсивности полосы ИК поглощения с максимумом на 1740 см<sup>-1</sup>, которая соответствует карбоксильным группам (Рисунок 4).

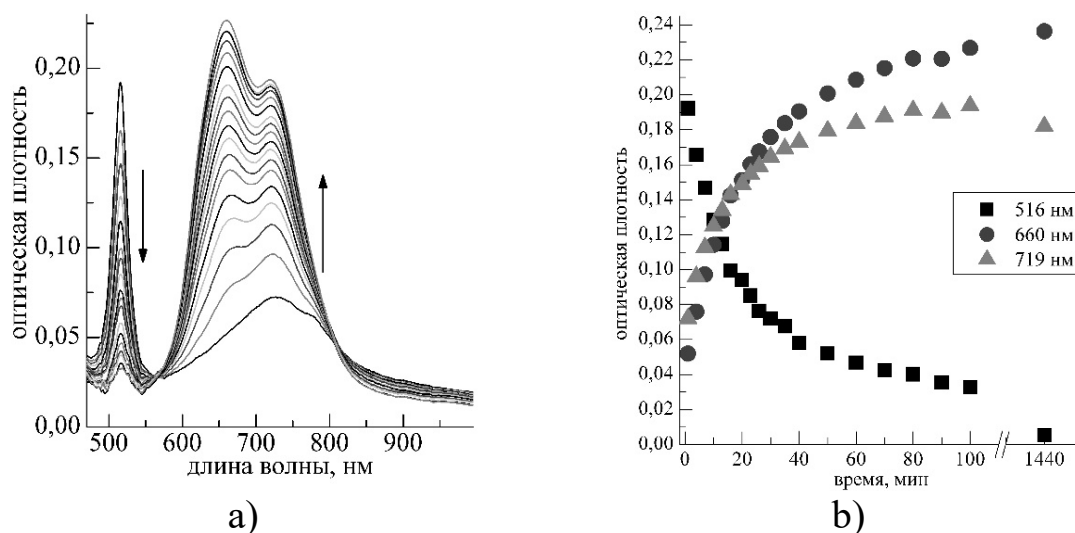


Рисунок 3 – Спектры поглощения после смешивания водного раствора красителя с водной суспензией УДА, отожженных в вакууме при 750°C, в соотношении 1:1; слева а) Изменение спектра поглощения в течение 100 мин после приготовления (стрелки указывают направление изменения в спектрах с течением времени); справа б) Кинетика изменения оптической плотности на указанных длинах волн

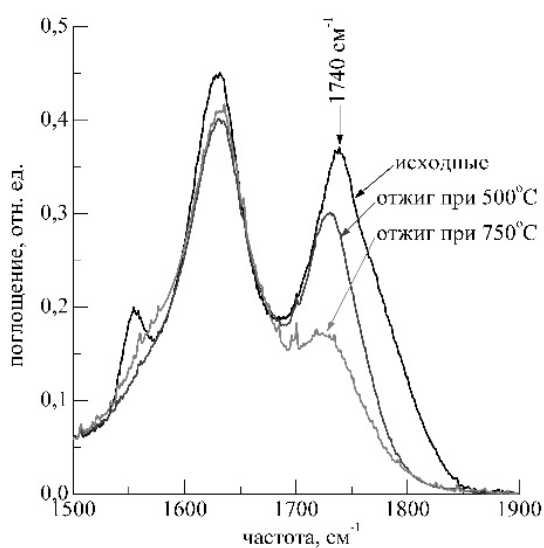


Рисунок 4 – Спектры ИК поглощения УДА до и после термической обработки



Из-за наличия большого количества карбоксильных групп и других примесей на поверхности наноалмазов в исходном состоянии они отличаются относительно малой свободной поверхностью, что ограничивает возможность их взаимодействия с молекулами красителя. Вакуумный отжиг способствует усилению взаимодействия по следующим причинам: во-первых, карбоксильные группы на поверхности УДА способны образовывать между собой водородные связи, поэтому их удаление посредством отжига приводит к более эффективному диспергированию УДА в водной среде; во-вторых, очищенная от карбоксильных групп поверхность наноалмазов способствует более эффективному связыванию с молекулами красителя.

### **Заключение**

В водных средах индотрикарбоцианиновый краситель взаимодействует с ультрадисперсными алмазами детонационного синтеза. Интенсивность взаимодействия красителя с УДА зависит от типа их термической обработки. Наиболее сильно краситель взаимодействует с наноалмазами, отожженными в вакууме при 750°C, что обусловлено очищением поверхности УДА от карбоксильных групп в процессе отжига.

Полученные комплексы могут найти применения в области биомедицины. Поскольку полосы поглощения и флуоресценции красителя расположены в спектральной области наибольшей прозрачности биологических тканей, его комплексы с УДА могут использоваться для визуализации биологических процессов. Гидрофобный характер красителя препятствует распаду его комплексов с наноалмазами в водных средах.

### **Литература**

1. Adsorption of drugs on nanodiamond: toward developments of a drug delivery platform / V.N. Mochalin [et al.] // *Molecular Pharmaceutics*. – 2013. – Vol. 10, № 10. – P. 3728–3735.
2. Luminescent nanodiamonds for biomedical applications / J.M. Say [et al.] // *Biophysical Reviews*. – 2011. – Vol. 3, № 4. – P. 171–184.
3. Herz, A.H. Aggregation of sensitizing dyes in solution and their adsorption onto silver halides / A.H. Herz // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 1977. – Vol. 8, № 4. – P. 237–298.
4. Knapp, E.W. Lineshapes of molecular aggregates, exchange narrowing and intersite correlation / E.W. Knapp // *Chemical Physics*. – 1984. – Vol. 85, № 1. – P. 73–82.



5. 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. 89–90.

6. Belko, N.V. The method to create the self-organized nanostructures based on indotricarbocyanine dye / N.V. Belko, M.P. Samtsov, G.A. Gusakov, E.S. Voropay // Physics, Chemistry and Application of Nanostructures: Reviews and Short Notes to Nanomeeting-2017. – 2017. – P. 441–444.

**Ю.А. Варакса, А.М. Гончаренко, А.В. Ляхнович,  
В.Л. Малевич, Г.В. Сеницын**

ГНУ «Институт физики им. Б.И. Степанова  
Национальной академии наук Беларуси», Минск, Беларусь

## **МЕТОД ОБРАБОТКИ СИГНАЛОВ, ОТРАЖЕННЫХ ОТ ПЛОСКИХ ПОВЕРХНОСТЕЙ СРЕД, В ТЕРАГЕРЦОВОЙ СПЕКТРОСКОПИИ**

### **Введение**

Интенсивные исследования в области генерации, детектирования и применений излучения терагерцового диапазона частот ( $\sim 1 - 10$  ТГц и выше), которые проводятся ведущими научными центрами в настоящее время, в значительной степени обусловлены безопасностью данного типа излучения и возможностью расширения используемого для детектирования веществ спектрального диапазона за пределы традиционного оптического диапазона частот [1]. Наличие линий поглощения в терагерцовом диапазоне, обусловленных, например, вращательными степенями свободы или продольными колебаниями длинных молекул, позволяет идентифицировать ряд веществ по их терагерцовым спектрам поглощения [2, 3]. Такой анализ требует подготовки образца, потенциально содержащего искомого вещества, для его использования в терагерцовом абсорбционном спектрометре. Для экспресс-контроля наличия вещества в образце при использовании в промышленности, сельском хозяйстве, пищевой промышленности, на транспорте и т.п. намного более привлекательной является альтернативная возможность, а именно, применение для детектирования вещества его спектров отражения, которые могут быть получены дистанционно.

В связи с тем, что при прохождении излучения через образец эффективная длина взаимодействия излучения с веществом равна длине образца, а при отражении от его поверхности эффективная длина взаимодействия составляет порядка длины волны (для терагерцового диапазона частот – 300 мкм и менее), то чувствительность отражательной терагерцовой спектроскопии в целом значительно уступает абсорбционной спектроскопии. В связи с этим возникает необходимость дополнительной обработки терагерцового сигнала, полученного при отражении от поверхности образца, с целью выявления слабо заметной линии поглощения и тем самым детектирования наличия (либо отсутствия) искомого вещества в образце.

В данной работе рассматривается метод обработки терагерцового сигнала, отраженного от плоской поверхности вещества, имеющего линию поглощения в терагерцовой области спектра (на примере моногидрата альфа-лактозы, код производителя SIGMA-ALDRICH L2643, далее – альфа-лактоза), с целью идентификации вещества по спектру отражения.

## **1. Относительные спектры пропускания и отражения плоских образцов**

При регистрации терагерцовых спектров широкополосный импульс терагерцового излучения от источника на основе фотопроводящей антенны, возбуждаемой лазерным импульсом фемтосекундной длительности, направляется на образец, и проводится регистрация вейвформы (временного профиля напряженности электрического поля) прошедшего сквозь образец или отраженного от него излучения. Типичные спектры падающего и отраженного терагерцового импульса показаны на рисунке 1.

Информация об отклике материала образца на воздействие ТГц излучения содержится в относительном спектре образца, получаемом в результате деления спектра, прошедшего (отраженного) излучения на спектр генерируемого источником излучения. На рисунке 2А показан полученный таким образом спектр пропускания плоскопараллельной пластинки, спрессованной из порошка альфа-лактозы.

В данном спектре пропускания альфа-лактозы отчетливо выделяются пики поглощения вблизи частот 0,53 ТГц и 1,35 ТГц (отмечены пунктирными линиями).

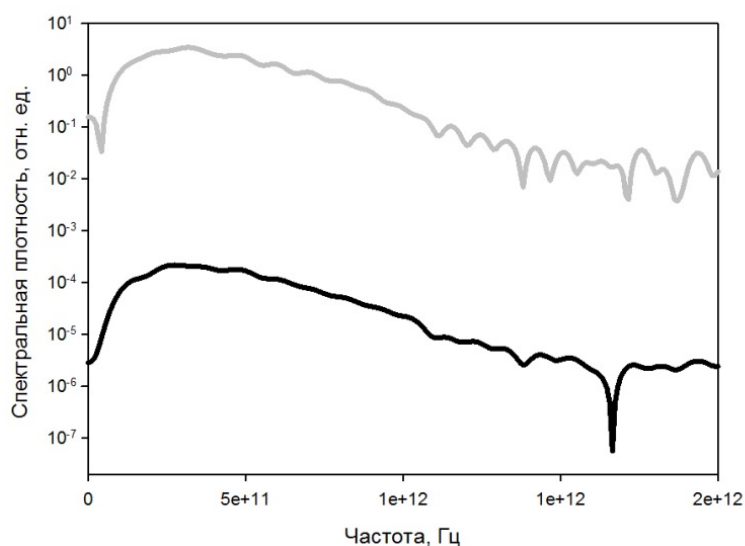


Рисунок 1 – Спектры падающего на образец (верхняя кривая) и отраженного от него (нижняя кривая) излучения в диапазоне 0–2 ТГц

В отличие от спектров пропускания, где линии поглощения вещества проявляются весьма отчетливо, спектры отражения не позволяют детектировать эти линии с такой же легкостью. Как видно из рисунка 2В, на месте наиболее выраженной линии поглощения альфа-лактозы вблизи 0.53 ТГц в спектре отражения имеется перегиб, который в общем случае слабо заметен, особенно при наличии интерференционной модуляции спектра. В связи с этим возникает необходимость в разработке методов обработки отраженного ТГц сигнала с целью уверенного обнаружения линии поглощения, в том числе в автоматизированном режиме, пригодных для массовой обработки сигналов в практических применениях.

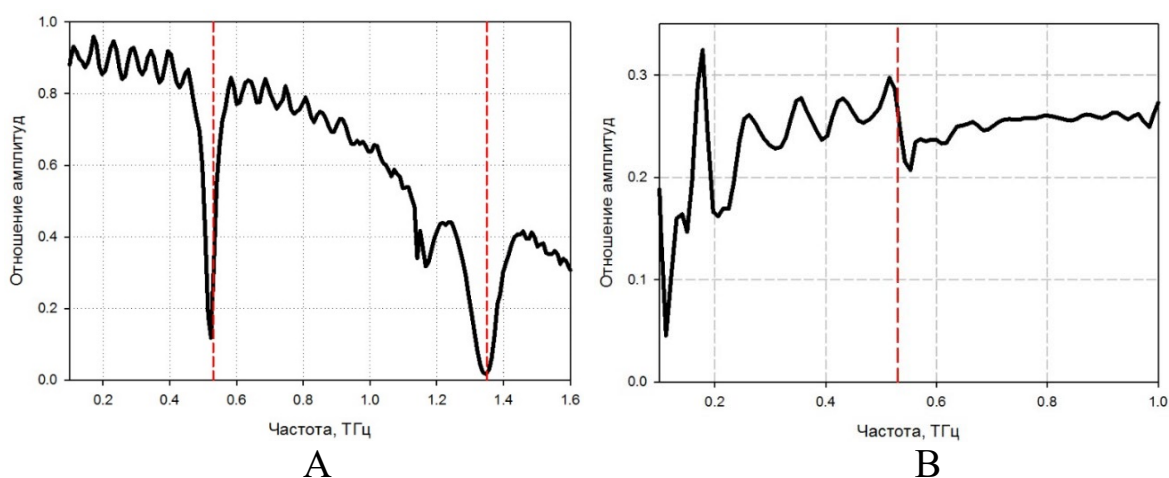


Рисунок 2 – Относительный спектр пропускания (А) и отражения (В) плоскопараллельной пластинки альфа-лактозы

## 2. Описание метода обработки отраженного от плоской поверхности сигнала

Для уверенного обнаружения линии поглощения вещества в спектре сигнала, отраженного от плоской поверхности образца, нами был разработан следующий метод, апробированный затем на примере линии поглощения альфа-лактозы.

Вейвформы терагерцового излучения, генерируемого источником и отраженного от плоской поверхности образца, детектируются приемником и записываются в электронном виде. Из полной отраженной вейвформы с помощью временного окна выделяется обрабатываемая часть вейвформы, соответствующая значимой части сигнала, а именно, отраженной от передней грани образца. Соответствующий по положению в вейвформе интервал выделяется и из генерируемой источником вейвформы (т.е. из сигнала, падающего на образец). Затем производится расчет фурье-спектров обоих выделенных сигналов (падающего и отраженного от передней грани) и относительного спектра отраженного сигнала, подобного приведенному на рисунке 3. Производится расчет дифференциального спектра отражения (под которым здесь подразумевается первая производная относительного спектра). При наличии линии поглощения в спектре исследуемого вещества дифференциальный спектр демонстрирует провал на частоте поглощения (см. рисунок 3).

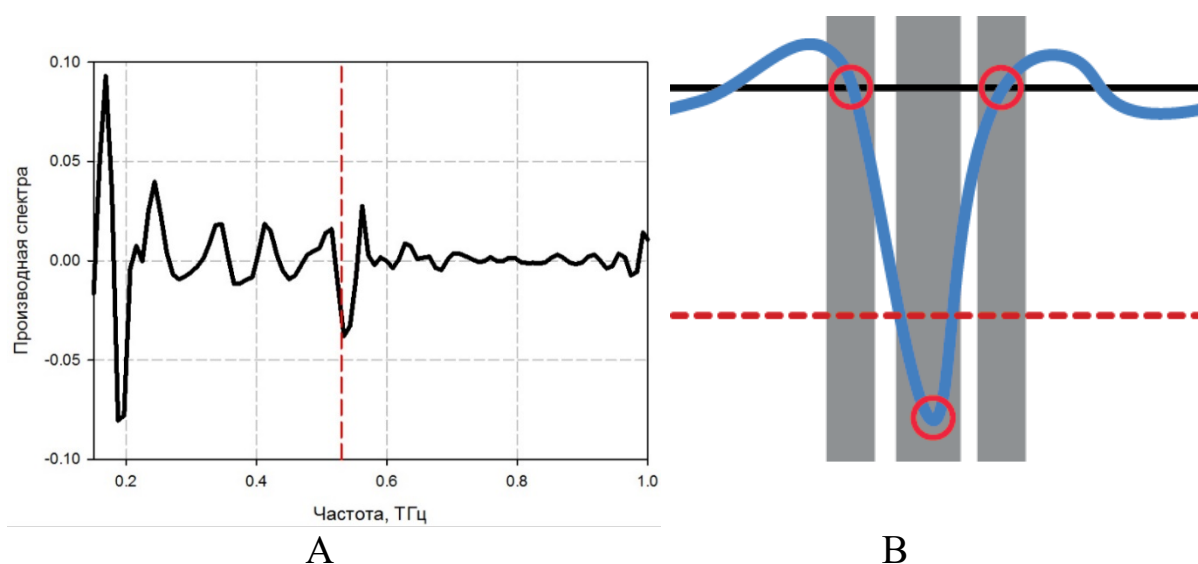


Рисунок 3 – Дифференциальный спектр отражения плоскопараллельной пластинки альфа-лактозы (А) и схема проверки наличия линии поглощения в дифференциальном спектре (В)

Для надежного детектирования линии провала в дифференциальном спектре (центр рисунка 3А) метод использует три контрольные точки (показаны кругами на рисунке 3В), три горизонтальных контрольных интервала (там же, показаны серыми вертикальными полосами) и контрольный уровень (показан пунктирной линией). Контрольными точками являются минимум линии поглощения (т.е. точка в центре провала с самым малым значением ординаты) и точки пересечения краев провала с линией нулевого уровня (осью абсцисс). Контрольными интервалами являются допустимые положения контрольных точек по оси частот. Контрольный уровень задает минимально допустимую глубину провала.

Положения контрольных интервалов и контрольного уровня выбираются по набору реальных полученных в эксперименте относительных спектров отражения плоских образцов. Положения контрольных точек рассчитываются для каждого тестируемого образца по спектрам падающей на образец и отраженной от него вейвформы.

Это дает возможность определить, попадают ли контрольные точки в заданные для них интервалы по горизонтальной оси частот, и удовлетворяет ли положение центральной контрольной точки допустимой глубине провала.

Если все эти условия выполняются, то считается, что относительный спектр отражения образца имеет линию поглощения на заданной частоте, идентичную линии поглощения реального поглощающего вещества.

После подбора значений всех контрольных величин проводится тестирование метода на наборе образцов, включающем как образцы материала с рассматриваемой линией поглощения, так и образцы иных материалов с плоской поверхностью. При необходимости значения контрольных величин могут быть скорректированы, например, для учета особенностей конкретной реализации измерительного оборудования.

### **Заключение**

В настоящей работе описан метод обработки сигналов, отраженных от плоских поверхностей сред, с целью определения наличия линий поглощения с заданными частотами. Реализация метода была протестирована на образцах альфа-лактозы с линией поглощения на частоте 0.53 ТГц, и наборе образцов из иных материалов, не имеющих указанной линии поглощения, например, пластмасс (текстолит, фторопласт, оргстекло) и лекарственных препаратов (аспирин, цефалек-

син). Было продемонстрировано уверенное определение поглощающего вещества по заданной спектральной линии.

Метод может быть использован для дистанционной идентификации и контроля качества образцов по их спектрам отражения от поверхности в терагерцовой области спектра, в том числе для экспресс-контроля готовых изделий в промышленных приложениях. Особенно метод перспективен в тех случаях, когда доступ к обратной стороне изделия для регистрации прошедшего зондирующего излучения отсутствует или ограничен.

### Литература

1. The 2017 terahertz science and technology roadmap / S.S. Dhillon [et al.] // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2017. – Vol. 50. – P. 043001.

2. El Haddad, J. Review in terahertz spectral analysis / J. El Haddad, B. Bousquet, L. Canioni, P. Mounaix // Trends in Analytical Chemistry. – 2013. – Vol. 44. – P. 98–105.

3. Mathanker, S. Terahertz Applications in Food and Agriculture: A Review / S. Mathanker, P. R. Weckler, Ning Wang // Transactions of the ASABE. – 2013. – Vol. 56. – P. 1213–1226.

**С.В. Васильев, А.Ю. Иванов, Е.О. Семенчук**

УО «Гродненский государственный университет имени Янки Купалы,  
Гродно, Беларусь

## **МЕХАНИЗМЫ РАЗРУШЕНИЯ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ НА ЕГО ПОВЕРХНОСТЬ ИЗЛУЧЕНИЯ ЛАЗЕРА**

Целью работы является определение основного механизма формирования кратера при воздействии лазерного излучения на поверхность ПММА.

### **1. Методика исследований и экспериментальная установка**

Излучение рубинового лазера ГОР-100М, работавшего в режиме свободной генерации (длительность импульса  $\tau \sim 1,2$  мс, длина волны  $\lambda = 0,694$  мкм), пройдя через фокусирующую систему, направлялось на образец, располагавшийся либо в вакуумной камере, либо в кювете с водой. В качестве фокусирующих применялись как однолинзовые, так и двухлинзовые системы, которые позволяли строить

изображение диафрагмы на поверхности образца. Это позволяло получать на поверхности мишени однородное пятно фокусировки излучения с резкими границами. Диаметр  $D$  полученного таким образом пятна излучения с резкими краями варьировался в ходе экспериментов от 1 до 2 мм. Энергия лазерных импульсов  $E_0$  варьировалась в пределах от 5 до 60 Дж.

Для изучения пространственной и временной эволюции зоны лазерного разрушения в ходе воздействия ЛИ на образец использовался метод скоростной голографической кино съемки [1]. Образец помещался в одно из плеч интерферометра Маха-Цендера. Интерферометр освещался излучением рубинового лазера ( $\lambda = 0,694$  мкм), работавшего в режиме свободной генерации. Длительность импульса излучения зондирующего лазера составляла  $\sim 400$  мкс. Селекция поперечных мод зондирующего лазера осуществлялась диафрагмой, помещенной внутри резонатора, а продольных – эталоном Фабри-Перо, использовавшимся в качестве выходного зеркала. Зондирующее излучение направлялось в коллиматор, позволявший получать параллельный световой пучок диаметром до 3 см, что было вполне достаточно для наблюдения за развитием зоны лазерного разрушения в прозрачном диэлектрике, за ростом кратера, изменением плотности и температуры вещества в неупругой зоне, а также за процессами, протекающими в газе и плазменном облаке вблизи мишени. Интерферометр был состыкован со скоростной фоторегистрирующей камерой СФР-1М, плоскость фотопленки в которой была сопряжена с меридиональным сечением воздействующего на образец лазерного луча при помощи объектива. Скоростная камера работала в режиме лупы времени. Угол голографирования ограничивался конструкцией камеры и был равен  $\sim 10^{-2}$  рад, что соответствует фотографической разрешающей способности  $\sim 16$  лин/мм. Полученные отдельные кадры голограмм сфокусированных изображений обеспечивали временное разрешение не хуже 0,8 мкс (время экспозиции одного кадра) и пространственное разрешение по полю объекта  $\approx 50$  мкм. Дифракционная эффективность голограмм позволяла в стационарных условиях восстанавливать и регистрировать интерференционные и теневые картины исследуемого процесса. Погрешность измерений показателя преломления и связанных с ним величин определялась точностью регистрации смещённых полос на восстановленных интерференционных картинах и не превышала  $\sim 10\%$  при доверительной вероятности 95 %.

## 2. Особенности разрушения ПММА при различных режимах лазерного воздействия

Динамика лазерного разрушения образца из ПММА, окруженного воздухом, находящимся в «нормальных» условиях (температура  $\sim 300$  К, давление  $\sim 10^5$  Па) достаточно подробно описана в работах [2, 3]. Временные зависимости диаметра  $d_l$ , глубины  $h_l$  и объема  $V$  кратера имеют нелинейный характер. Рост размеров кратера сначала осуществлялся преимущественно за счёт увеличения его диаметра  $d$ , а затем, когда  $d$  достигает размеров  $\sim 1,5 D$ , начинается "трёхмерный" рост кратера. При этом на первой стадии объём  $V$  изменяется по закону

$$V = F \exp[C(E - E_0)], \quad (1)$$

где  $E_0 \approx 7$  Дж ;  $C \approx 0,2$  Дж<sup>-1</sup> и  $F = 0,05$  мм<sup>3</sup> , а на второй стадии – по закону

$$V = V_b + A(E - E_0)^\alpha, \quad (2)$$

где  $\alpha \approx 1,5$ ;  $A \approx 2$  мм<sup>3</sup>/Дж<sup>3/2</sup>;  $V_b \approx 0,5$  мм<sup>3</sup> (последняя величина определяется объёмом  $V$  , при котором происходит смена режима изменения объёма).

Вышесказанному можно дать следующее объяснение. Вначале рост кратера происходит за счет однородного (и слабого) поглощения лазерного излучения в прозрачной среде. ПММА быстро размягчается, затем образуется паровой (далее пароплазменный) факел, размеры которого превышают диаметр пятна фокусировки. Происходит разогрев поверхности мишени за счет теплопередачи от пароплазменного факела, что и способствует увеличению диаметра кратера.

Также резкость границ светового пучка приводит к большому  $|\text{grad } T|$  по периметру пятна фокусировки. В то же время прозрачность среды приводит к малому  $|\text{grad } T|$  в направлении оси  $z$ . Поскольку поток тепловой энергии  $g_t \sim -\text{grad } T$  , то более интенсивно нагревается периферийная (по отношению к оси системы) часть поверхности образца. При этом, так как масса испарённого вещества

$$\Delta m = \rho h \Delta S = \Delta g_t / \beta \sim \Delta E S / L_b,$$

где  $L_b$  – удельная теплота парообразования, имеем:  $S \sim \exp E / (\rho h L_b)$  , что при почти постоянном  $h_l$  (так как компонента  $\text{grad } T$  , направленная вдоль оси  $z$  , мала) хорошо согласуется с уравнением (1).

На второй стадии роста кратера поглощение лазерного излучения по оси  $z$  уже сильно размягченного и менее прозрачного ПММА увеличивается. Кроме того, после выхода границ зоны испарения за пределы пятна фокусировки излучения градиент температуры по его пе-



риметру уменьшается и со временем происходит выравнивание градиента по всему профилю кратера. Поток тепла по всем направлениям также выравнивается, и испарение становится трёхмерным. Наступает вторая стадия процесса, на которой  $\Delta d \sim \Delta h$ . Если считать кратер сферическим сегментом (для неглубоких кратеров, образующихся в таких экспериментах  $h_1 \ll d_1$ ), что допустимо в первом приближении, то  $\Delta V = 4\pi R^2 \Delta R$ , где  $R$  – радиус кривизны кратера.

Поскольку для процессов, обладающих осевой симметрией (а описанный процесс такой симметрией обладает),  $R \sim E^{1/2}$ , то имеем  $V \sim E^{3/2}$ , что хорошо согласуется с уравнением (2).

Принципиально иная картина наблюдается при воздействии импульсного лазерного излучения с аналогичными параметрами на образец из ПММА, окруженный воздухом при давлении  $\sim 10^{-5}$  Па (рисунок 1).

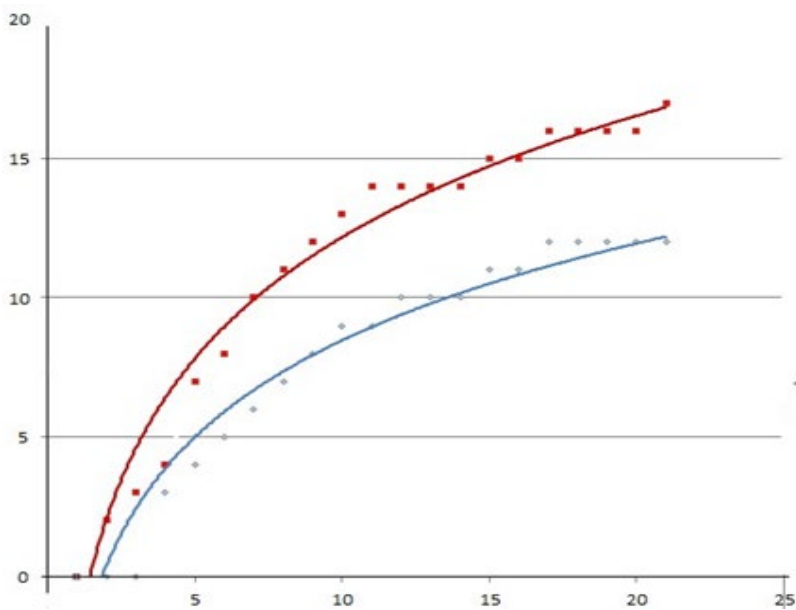


Рисунок 1 – Временные зависимости глубины и ширины образовавшегося кратера под действием лазерного излучения на образец из ПММА с заранее нанесенным на его поверхность черным пятном

Для получения кривых использованы восстановленные с голограмм прямотеневые картины необратимо измененных зон, образовавшихся при воздействии лазерного излучения на образец из ПММА при пониженном давлении окружающего мишень воздуха. Видно, что в данном случае на поверхности облучаемого образца образования макроскопической (видимой) зоны разрушения первоначально не

наблюдается. Лазерное излучение беспрепятственно проходит вглубь образца и поглощается на неоднородностях (дефектах) материала, как при лазерном пробое в стекле и других прозрачных аморфных силикатах, а также кристаллах [4, 5]. В результате внутри образца возникают и увеличиваются в размерах видимые зоны разрушения (каверн). При этом первоначально развивается каверна на большем (более грубом) дефекте вдали от облучаемой поверхности. Параллельно начинает формироваться каверна и на меньшем дефекте, расположенном ближе к облучаемой поверхности. С течением времени «ближний» дефект начинает «затенять» (экранировать) дальний, и его рост замедляется. Если «ближний» дефект «выходит на поверхность», в «точке выхода» начинается развитие кратера. Если «ближняя» каверна располагается достаточно далеко от облучаемой поверхности, она на поверхность не «выходит», и кратер не образуется.

Аналогичная картина наблюдается и при воздействии лазерного излучения на образец из ПММА, расположенный в воде (рисунок 2).

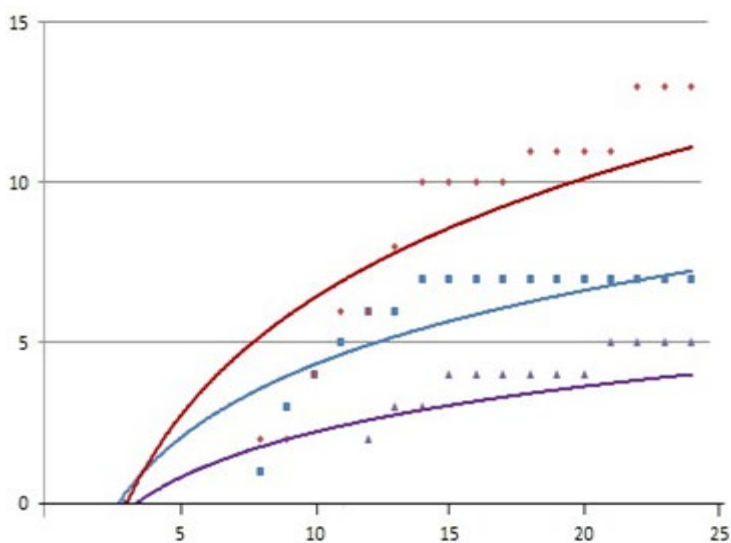


Рисунок 2 – Временные зависимости размеров каверн и кратера, образовавшихся под действием лазерного излучения на нечерненный образец из ПММА, расположенный в жидкости

## Выводы

При расположении облучаемого образца в камере с пониженным давлением и в воде излучение лазера свободно проникает вглубь материала, что позволяет формироваться очагам пробоя в объеме образца на дефектах и неоднородностях. При этом развитие каверн, расположенных ближе к облучаемой поверхности, препятствует развитию более удаленных каверн (экранировка).

Таким образом, в вакууме и в воде (т.е. при отсутствии доступа кислорода), кратер, не образуются. Следовательно, основным механизмом образования кратера на поверхности полиметилметакрилата является горение пластика.

### Литература

1. Барихин, Б.А. Скоростная голографическая кино съемка лазерной плазмы / Б.А. Барихин, А.Ю. Иванов, В.И. Недолугов // Квантовая электроника. – 1990. – Т. 17, № 11 – С. 1477–1480.
2. Васильев, С.В. Динамика роста кратера и формирования упругих волн при действии на поверхность прозрачного диэлектрика миллисекундного лазерного импульса / С.В. Васильев, А.Ю. Иванов, В.И. Недолугов // Квантовая электроника. – 1994. – Т. 21, № 4 – С. 324–328.
3. Иванов, А.Ю. Акустическая диагностика процесса лазерной обработки материалов / А.Ю. Иванов. – Гродно: ГрГУ, 2007. – 280 с.
4. Ранние стадии развития лазерного разрушения в стекле / И.И. Ашмарин [и др.] // ФТТ. – 1974. – Т. 16, № 1. – С. 246 – 248.
5. Лазерный пробой в кристаллическом аргоне как модель высокоэнергетических быстропротекающих процессов / И.И. Ашмарин [и др.] // Квантовая электроника. – 1979. – Т. 6, № 1. – С. 86–91.

**Е.С. Воропай<sup>1</sup>, Л.С. Ляшенко<sup>1</sup>, М.П. Самцов<sup>2</sup>, В.Р. Булатова<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

<sup>2</sup>НИИ ПФП им. А.Н. Севченко БГУ, Минск, Беларусь

<sup>3</sup>Белорусский государственный медицинский университет,  
Минск, Беларусь

## **ДИАГНОСТИКА СКРЫТОГО КАРИЕСА МЕТОДОМ ЛАЗЕРНО-ИНДУЦИРОВАННОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ**

### **Введение**

Определенные трудности диагностики раннего скрытого кариеса возникают в зависимости от топографии развития деминерализации, например, в области прикорневой зоны зуба частично прикрытой мягкими тканями десны. Задача усложняется тем, что основные методы диагностики (например, визуальный осмотр) на данном этапе являются малоинформативными, как так патологический процесс начальной стадии кариозного заболевания не сопровождается

разрушением эмали и адекватно оценить клиническую ситуацию можно в комплексе с дополнительными методами диагностики.

Метод флуоресцентной диагностики выступает в качестве дополнительного метода к визуальному осмотру и основан на анализе различий в спектрах флуоресценции интактных и пораженных кариозным процессом твердых тканей зуба, а также в изменении интенсивности флуоресценции в зависимости от степени кариозной деминерализации при воздействии лазерным излучением.

В данной работе выполнено исследование спектрально-люминесцентных характеристик здоровых и патогенных тканей зубов с целью выбора оптимальных условий возбуждения и регистрации лазерно-возбуждаемой флуоресценции, чтобы по ее интенсивности определять границы локализации патологической области, как на открытой поверхности зубов, так и скрытого кариеса в пришеечной и прикорневой зонах под мягкими тканями десны.

### **Объекты и методика эксперимента**

В качестве объектов исследований выступали удаленные по медицинским показаниям зубы, содержащие здоровую эмаль и видимые кариозные пятна от белого до более темного, коричневого цвета.

Измерения спектров флуоресценции твердых зубных тканей интактных и пораженных кариозным процессом различной степени тяжести *in vitro* и анализ их формы выполнялись на спектрометрическом комплексе (рисунок 1). Возбуждение спектров флуоресценции осуществлялось полупроводниковым лазером с длиной волны излучения 684 нм и мощностью на выходе 10 мВт. Подвод возбуждающего излучения к исследуемому объекту и регистрация флуоресценции осуществляется с помощью оптического волокна. Оптическая система состоит из излучателя-светоколлектора, малогабаритного полихроматора и блока фотоприемника. Излучатель-светоколлектор включает в себя систему сбора и подвода излучения на вход полихроматора. Проведение диагностики кариозных образований включало калибровку прибора на интактную зубную поверхность и непосредственное измерение спектров флуоресценции с исследуемых зубных поверхностей. Регистрацию излучаемой волны проводили через светофильтр с полосой пропускания волн 720-900 нм для уменьшения уровня рассеянного света. Далее осуществлялась компьютерная обработка полученного сигнала с помощью специальной программы, написанной в среде

программирования Delphi для работы под управлением MS Windows, которая посредством получаемых графиков интенсивности свечения позволяет определять относительный сигнал свечения.

## 2. Результаты и их обсуждение

Взаимодействие возбуждающего света с тканью определяется как длиной волны возбуждающего источника, так и оптическими свойствами ткани-мишени [2]. В работах [3, 4] показано, что ослабление интенсивности света прошедшего через образец эмали экспоненциально уменьшается (в диапазоне от видимой спектральной области до 1,6 мкм) с увеличением длины волны света (рисунок 2). Эмаль достаточно прозрачна в ближней ИК-области, на длинах волн, превышающих 1,6 мкм, поглощение эмали возрастает, т.к. начинает поглощать вода, содержащаяся в ней.

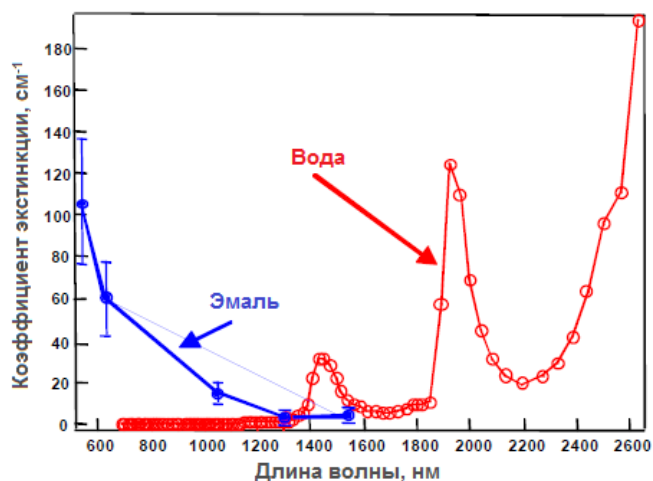


Рисунок 1 – Спектрометрический комплекс, разработанный в НИИ ПФП им. Севченко [1]

Рисунок 2 – Спектры поглощения эмали зуба человека [3] и воды [5]

Инфракрасное излучение меньше поглощается и рассеивается эмалью, что способствует увеличению глубины обнаружения кариозных разрушений. Для обнаружения скрытого кариозного поражения важно, чтобы излучение глубже проникало в твердые ткани зуба.

При проведении облучения поверхности зуба, не всегда удается избежать облучения придесневой области из-за особенностей строения челюсти и геометрических параметров оптического световода. Поэтому, на регистрируемый сигнал флуоресценции может оказывать влияние собственная флуоресценция биологических тканей, обуслов-

ленная наличием в них эндогенных биомолекул с достаточно интенсивным свечением. Известно, что в спектральном диапазоне 650-1000 нм поглощение света компонентами биологических тканей (гемоглобин, меланин, вода) минимально [6], следовательно, при увеличении длины волны возбуждающего излучения ожидаемо будет происходить понижение уровня их свечения. Таким образом, при диагностике кариеса наиболее подходящим излучением для лазерного возбуждения флуоресценции кариозного образования может быть излучение в области большей прозрачности биоткани, менее эффективно возбуждающее флуоресценцию интактной биоткани.

Согласно изложенным выше рассуждениям для исследования спектрально-люминесцентных свойств твердых тканей зуба в спектрометрическом комплексе, в качестве источника излучения выбран полупроводниковый лазер с длиной волны 684 нм. На рисунке 3 представлены спектры флуоресценции *in vitro* различных областей зуба при возбуждении светом данного источника. Полученные спектры флуоресценции представляют собой широкую полосу с четко выраженным пиком вблизи 755 нм. Понятно, что при таком возбуждении и использовании отрезающего фильтра описанного спектрометра, регистрируются лишь длинноволновые участки спектров флуоресценции исследуемых тканей. Вследствие этого, регистрируемые спектры флуоресценции здоровых и пораженных кариозным процессом твердых тканей зуба являются близкими по форме и имеют одинаковое положение максимума, но существенно различаются по величине регистрируемого сигнала флуоресценции. Наименьшей интенсивностью флуоресценции обладает интактная поверхность зубов. Интенсивность флуоресценции увеличивается с увеличением степени кариозной деминерализации. Анализ изменения интенсивности флуоресценции позволяет определить границы локализации патологической области. Кроме того, при регистрации спектров отложений зубного камня также фиксировался резкий рост интенсивности флуоресценции по сравнению с интактной областью (рисунок 4).

Зубной камень, заселенный множеством микроорганизмов, представляет особую проблему в стоматологии, так как провоцирует воспалительный процесс в прилегающих участках десны. Следовательно, увеличение интенсивности в спектре флуоресценции твердой ткани зуба по сравнению с интактной поверхностью свидетельствует о наличии проблемы: или кариес или зубной камень. Для определения природы регистрируемого свечения проводилась очистка поверхно-

сти зубов. Сохранение относительной интенсивности в спектре флуоресценции после очистки поверхности от отложений зубного камня свидетельствовало о проявлении кариозного участка.

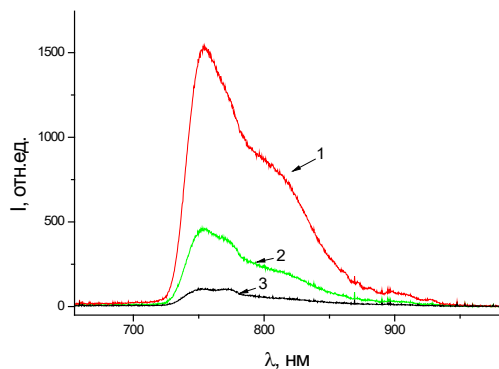


Рисунок 3 – Спектры флуоресценции пораженной поверхности (1), на границе пораженной области (2) и от интактной поверхности (3)

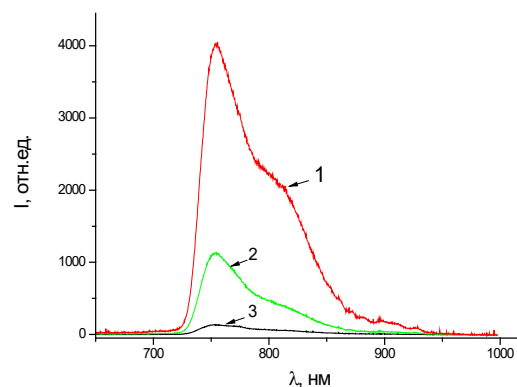


Рисунок 4 – Спектры флуоресценции зубного камня (1), на границе с зубным камнем (2) и от интактной поверхности (3)

Таким образом, представленные данные свидетельствуют об эффективности использования для диагностики ранних кариозных изменений метода лазерно-индуцированной флуоресценции, который позволяет диагностировать локализацию скрытого кариеса, а также дифференцировать степень кариозного процесса под тканями десны. Использование спектрометрического комплекса с полупроводниковым лазером на возбуждении позволяет определять наличие поражений по изменению интенсивности свечения интактных и кариозных областей открытой поверхности зубов, так и скрытого кариеса в пришеечной и прикорневой зонах под мягкими тканями десны.

### **Заключение**

Показано, что использование для возбуждения флуоресценции зубной поверхности излучение инфракрасного полупроводникового источника с длиной волны 684 нм способствует увеличению глубины обнаружения кариозных разрушений и позволяет диагностировать скрытый кариес в пришеечной и прикорневых зонах под мягкими тканями десны. Критерием определения наличия кариозного процесса является регистрация увеличения интенсивности сигнала флуоресценции от исследуемого участка по сравнению со здоровой тканью.

## Литература

1. Лазерный спектрометрический комплекс для флуоресцентной диагностики области локализации опухолей / Самцов М.П., Радько А.Е., Каплевский К.Н., Шевченко К.А. // Квантовая электроника: материалы V Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 22-25 ноября, 2004 г. – Мн.: БГУ, 2004. – 179 с.
2. The optical diagnostics of parameters of biological tissues of human intact skin in near-infrared range / Petruk V., Kvaternyuk S., Bolyuh B. [et al.] // Proc. SPIE, Photonics Applications in Astronomy, Communications, Industry, and High-Energy Physics Experiments. – 2016. – Vol. 100313. – P. 100313C-1–100313C-7.
3. Nature of light scattering in dental enamel and dentin at visible and near-infrared wavelengths / Fried D., Glens R.E., Featherstone J.D., Seka W. // Appl. Opt. – 1995. – Vol. 34, № 7. – P. 1278–1285.
4. Near-infrared transillumination at 1310-nm for the imaging of early dental decay / Jones R.S., Huynh G.D., Jones G.C. [et al.] // Opt. Express. – 2003. – Vol. 11, № 18. – P. 2259–2265.
5. Hale, G.M. Optical constants of water in the 200-nm to 200- $\mu$ m wavelength region / G.M. Hale, M.R. Querry // Appl. Optics. – 1973. – Vol. 12. – P. 555–563.
6. Review of short-wave infrared spectroscopy and imaging methods for biological tissue characterization / R.H. Wilson [et al.] // Journal of Biomedical Optics. – March, - 2015. – Vol. 20, №3. – P. 1–11.

**В.Е. Гайшун, Д.Л. Коваленко, В.В. Васькевич, М.И. Москвичёв,  
А.С. Русыкин, П.С. Яночкин**

УО «Гомельский государственный университет имени  
Франциска Скорины», Гомель, Беларусь

## **МЕТОДИКА ПОЛУЧЕНИЯ ЛЕГКОПЛАВКИХ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СТЕКЛОКОМПОЗИТОВ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В МИКРОЭЛЕКТРОНИКЕ**

### **Введение**

Легкоплавкие стеклокомпозиции активно используются в современной микроэлектронике для спаивания элементов при низких температурах, в вакуумной и электронной технике в качестве защитного покрытия деталей. Благодаря согласованию значений коэффициентов температурного расширения стеклокомпозитивов и соединяемых мате-



риалов становится возможным минимизировать деформации, напряжения и разрушения соединяемых материалов и обеспечить стабильность соединения во всем интервале рабочих температур.

Стремительное развитие технологии микроэлектроники открывает широкие возможности оснащения современных изделий ракетно-космической, авиационной и гражданской техники новыми датчиками физических величин. Эти датчики являются основными элементами информационно-измерительных систем на различных этапах эксплуатации, отличающихся воздействием широкого диапазона температур, ионизирующих излучений и жестких электромагнитных помех. В связи с этим постоянно растут требования к устройствам сбора информации – датчикам и преобразователям физических величин [1].

В качестве базовых технических решений применяют интегральный кремниевый чувствительный элемент с тензосхемой, выполненной на основе структуры «кремний – диэлектрик – кремний», а также сверхтонких кремниевых и диэлектрических мембран, встроенных в датчики схем компенсации и обработки сигналов, интегральной микрообработки и микросборки объемных кремниевостеклянных структур. С промежуточным слоем стекла можно сваривать две и более кремниевые пластины, формируя многослойные пакеты. В объемах приваренных кремниевой и стеклянной пластин в пределах единичных элементов заданной формы и размеров (несколько мм) формируются соответствующие структуры. Для таких целей, в настоящее время, применяют легкоплавкие стекла: свинецсодержащие, боратные, фосфатные, ванадатные, висмутсодержащие. Наиболее перспективными из них являются свинцовосиликатные, силикофосфатные и свинцовоборатные [2].

Поэтому разработка состава и способа получения легкоплавких стеклокомпозиций, обладающих умеренно проводящими свойствами и коэффициентом теплового расширения, близким к коэффициенту теплового расширения кремния является актуальной задачей.

### **1. Выбор состава и методики синтеза легкоплавких многокомпонентных стеклокомпозиций**

Для получения легкоплавких стеклокомпозиций было выбрано 8 составов стекол, содержащих следующие оксиды и соединения:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{CdO}$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{BaF}_2$ . Химический состав композиций представлен в таблице 1. При измельчении стекол выбранного состава получается одно-

родный порошок, который имеет температуру плавления значительно меньшую, чем температура варки исходного стекла.

Выбранные компоненты тщательно перемешивались в необходимых пропорциях и помещались в тигель для дальнейшей термообработки. Термообработка шихты осуществлялась при 850-950 °С в муфельной печи, где происходило формирование стекломассы. После охлаждения стекла, выполнялось его измельчение с помощью микромельницы FRITSCН Pulverisette 0.

Нанесение полученных порошков производилось методом распыления, для этого была сделана суспензия из порошка в пропорции 1:1 со смесью изопропилового и изобутилового спирта (3 части изобутилового и 2 части изопропилового спирта).

Таблица 1 – Химический состав стеклокомпозиций

№ состава	Компоненты
1	SiO <sub>2</sub> , B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Na <sub>2</sub> O, BaO, Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZnO, K <sub>2</sub> O, Li <sub>2</sub> O, CdO, PbO, CuO, Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , BaF <sub>2</sub>
2	SiO <sub>2</sub> , Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Na <sub>2</sub> O, BaO, BaF <sub>2</sub> , ZnO, K <sub>2</sub> O, Li <sub>2</sub> O, CdO, PbO
3	BaO, B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
4	SiO <sub>2</sub> , B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Na <sub>2</sub> O, BaO, Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZnO, K <sub>2</sub> O, Li <sub>2</sub> O, CdO, PbO, CuO, Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
5	SiO <sub>2</sub> , B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CuO, ZnO, Zr <sub>2</sub> O, PbO
6	SiO <sub>2</sub> , B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MgO, ZnO, Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CdO
7	SiO <sub>2</sub> , B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MgO, ZnO, Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CdO
8	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MnO, ZnO, F <sup>-</sup> , TeO <sub>2</sub> , CdO, PbO

Установка нанесения плёнки методом распыления представляет собой компрессор и пистолет для распыления, который подключается к компрессору. Преимуществом аэрозольного распыления является возможность покрытия поверхности произвольного размера и формы, чего сложно достичь при ручном способе нанесения.

После распыления суспензии на поверхность подложки выполнялась термообработка в муфельной печи при температуре 450-500 °С.

Для исследования характеристик полученных стеклокомпозиций, было получено 8 образцов различных составов, нанесенных на стеклянную подложку. Изображения образцов легкоплавких стеклокомпозиций, нанесенных на стеклянную подложку, представлены на рисунке 1.



Рисунок 1 – Внешний вид образцов легкоплавких стеклокомпозиций составов №1-8

Полученные образцы были исследованы с помощью спектрофотометра Varian CARY 50. В ходе исследований были получены спектры пропускания, представляющие зависимость коэффициента пропускания от длины волны излучения. Сводный график спектров пропускания образцов №2-8 представлен на рисунке 2. Образец №1 не использовался для исследований, как наиболее непрозрачный. Наибольшей прозрачностью (до 70%) обладает образец №3. Прозрачность образцов №2 и №7 не превышает 20%. Образец №4 обладает прозрачностью, не превышающей 10%. Образцы №5, №6 и №8 практически непрозрачны в диапазоне 300-1100 нм.

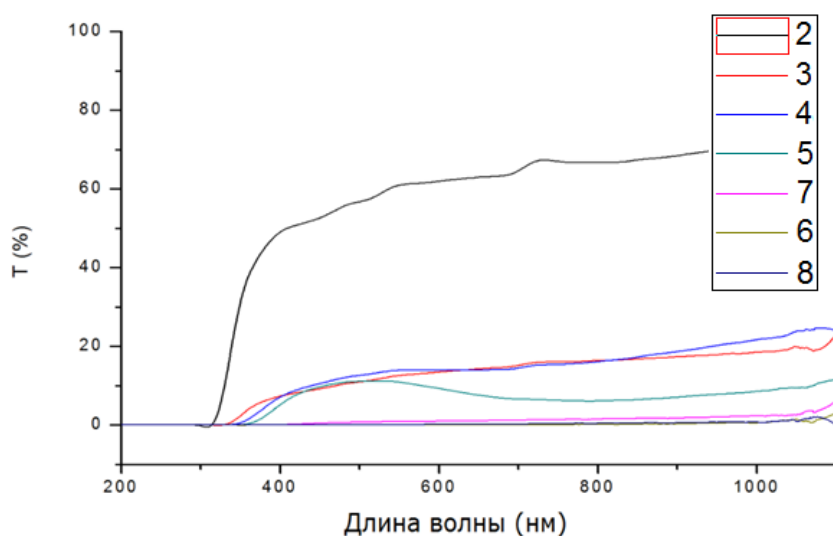


Рисунок 2 – Спектры пропускания образцов №2-8

Для дальнейшего исследования структурно-физических свойств был выбран оптимальный состав №4. В заводских условиях была выполнена низкотемпературная склейка кремниевых пластин в технологии получения датчиков атмосферного давления. Одна из пластин представляет собой набор кристаллов с диафрагмами датчика, вторая пластина является чистой полированной пластиной, используемой для герметизации кристаллов (рисунок 3).

Ширина слоя легкоплавкого стеклокомпозита между двумя пластинами кристалла датчика давления составила от 11 до 13 мкм, слой однородный на всей длине соединения. На дальнейших этапах исследований планируются испытания механических свойств полученной легкоплавкой низкотемпературной склейки.

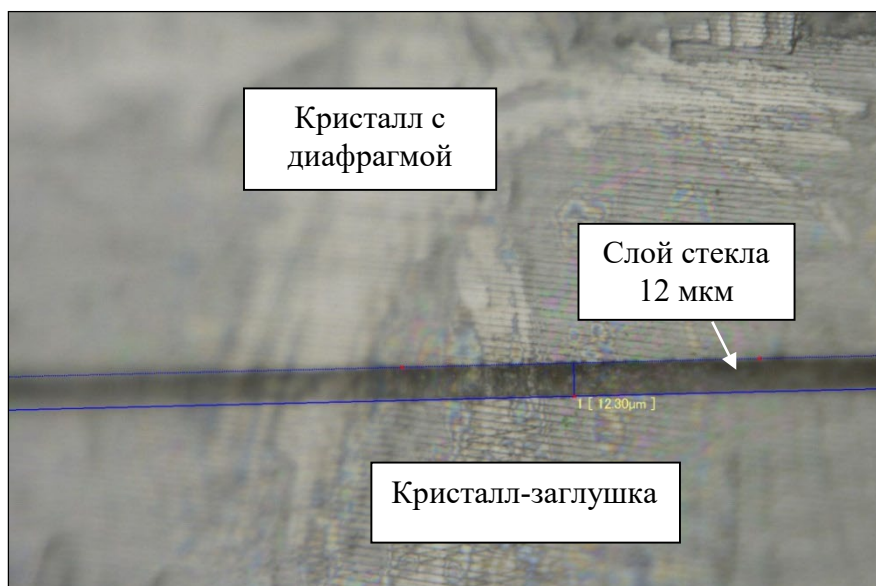


Рисунок 3 – Срез кристалла датчика давления

### Заключение

В Проблемной научно-исследовательской лаборатории перспективных материалов УО «ГГУ имени Ф.Скорины» были разработаны исходные оксидные составы и методика синтеза легкоплавких стеклокомпозиций. Было получено 8 образцов стеклокомпозиций на стеклянной подложке. Полученные образцы стеклокомпозиций были исследованы с помощью спектрофотометра Varian CARY 50 на пропускание излучения в диапазоне 300-1100 нм.

Для исследования соединительной способности композиций в заводских условиях была выполнена низкотемпературная склейка кремниевых пластин в технологии получения датчиков атмосферного давления. Ширина слоя составила от 11 до 13 мкм.

Легкоплавкие стеклокомпозиции могут найти применение в микроэлектронике для соединения элементов при низких температурах, в вакуумной и электронной технике в качестве защитного покрытия деталей. Согласование значений коэффициентов температурного расширения стеклокомпозитов и соединяемых материалов позволяет избежать деформаций, напряжений и разрушения элементов.

### Литература

1. Козин, С.А. Микроэлектронные датчики физических величин на основе МЭМС-технологий / С.А.Козин, И.Н.Баринов // Компоненты и технологии. – 2010. – № 1. – С. 24.

2. Легкоплавкие свинецсодержащие стекла / Д.А. Геодакян [и др.] // Изв. НАН РА и ГИУА. – 2007. – № 3. – С. 441–447.

**В.Е. Гайшун, Д.Л. Коваленко, В.В. Васькевич, В.А. Черчук**  
УО «Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины», Гомель, Беларусь

## **МНОГОКОМПОНЕНТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ**

### **Введение**

Разработка высококачественных материалов для базовых отраслей промышленности, а также производство новых материалов, сдерживается узкими рамками традиционных способов их производства. Это касается технологий материалов, основанных на физических процессах, например, плавлении и спекании, которые требуют применения высоких температур и давлений или условий вакуума. В условиях современного металлообрабатывающего производства уровень производительности и качества обработки определяется в первую очередь свойствами используемого инструмента. Разработанные в работе цитратные порошки оксидов применяются при синтезе сверхтвердых материалов из кубического нитрида бора. Полученные порошки выступают аналогом нанотрубок и позволяют уменьшить температуру и давление синтеза кристаллического нитрида бора [1, 2].

В работе для получения сверхтвердых материалов предполагается использование специальных добавок с целью управления процессом кристаллизации и спекания сверхтвердых материалов. Кроме того,



методы формирования сверхтвердых материалов могут быть очень эффективны при получении новых материалов, таких как халькопириты.

### 1. Синтез ультрадисперсных порошков

Разработанные к настоящему времени методы получения ультрадисперсных порошков весьма разнообразны, например: диспергационные методы и конденсационные методы. В работе для получения ультрадисперсных порошков использовали цитратный золь-гель метод. Требуемое количество солей металлов  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  растворяли в дистиллированной воде. В полученный раствор вводили лимонную кислоту и перемешивали, чтобы полностью растворить все соли полученные растворы помещали в ультразвуковую ванну. Для получения ультрадисперсных порошков очень важно контролировать уровень pH полученного раствора, который должен варьироваться в диапазоне от 7 до 8. Так как раствор кислотный, для достижения требуемого значения уровня pH в раствор добавляли концентрированный аммиак. После получения необходимого pH раствор помещался на электрическую плитку, для нагревания и испарения жидкости из раствора. Испарение производилось до тех пор, пока раствор не становился гелеобразным. После гелеобразования, раствор выливали в керамические тигли и помещали в муфельную печь для термообработки при температуре  $800^\circ\text{C}$  на протяжении 60 минут. В результате термообработки в тигле происходило формирования структур, состоящих из ультрадисперсного порошка. Внешний вид получаемых порошков представлен на рисунке 1.

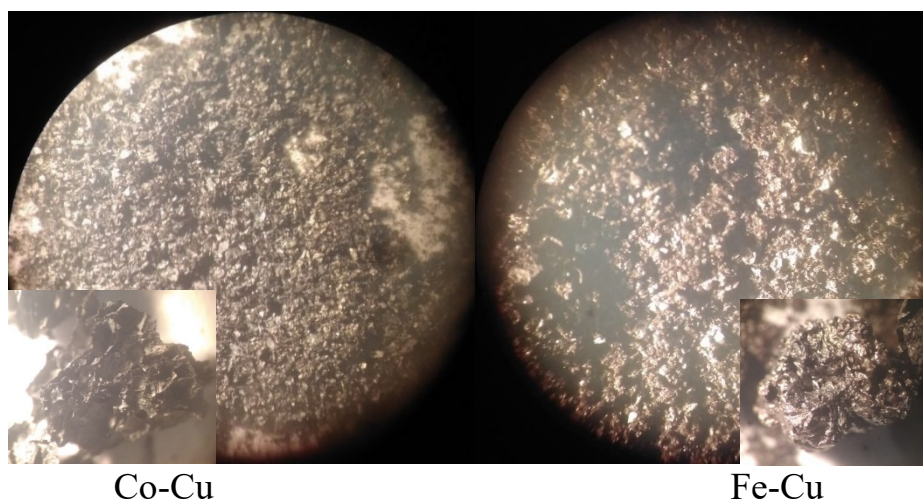


Рисунок 1 – Вид структуры порошков на основе оксидов Co-Cu и Fe-Cu

## 2. Формование заготовок композиционных изделий

Операция формования предназначена для придания заготовкам из порошков формы, размеров и механической прочности, необходимых для последующего изготовления изделий, обладающих комплексом заданных функциональных и механических свойств. Как правило, это может быть достигнуто приложением давления к заготовке тем или иным способом. Порошки сложных оксидов состоят, как правило, из высокодисперсных частиц, являются низкотекучими, обладают низкой пластичностью. При формовании из них заготовок, в частности, методом прессования, часто возникает потребность в применении пластификаторов или связующих веществ, обычно органической природы. В нашем случае мы использовали дистиллированную воду. Для формирования композиционных материалов в работе, использовался лабораторный гидравлический пресс ПЛГ-12. Полученные образцы ультрадисперсные порошков Co-Cu и Fe-Cu смешивали с порошком нитрида бора, полученную смесь увлажняли водой и помещали в пресс для формирования заготовок диаметром 12 мм. На рисунке 2 представлен внешний вид заготовок композиционных материалов.

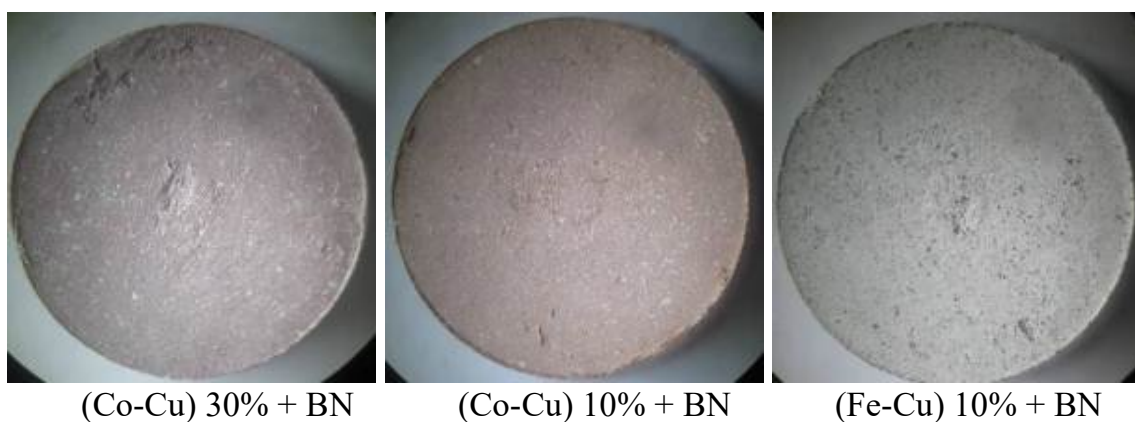


Рисунок 2 – Заготовки композиционных материалов, содержащие ультрадисперсные порошки комплексного состава

Для формирования сверхтвердых материалов, последним этапом является обработка полученных заготовок в атмосфере азота под давлением более 5 атмосфер. Изготовленные образцы помещали в тигель из нержавеющей стали, который в свою очередь помещали в реактор. Выдержка в реакторе проводилась в течение 15 минут при температуре 1000 °С. После выдержки образцы охлаждались вместе с реактором.

### 3. Исследование твердости полученных композиционных материалов

В ходе выполнения работы была измерена твердость всех полученных образцов, а также сделаны детальные снимки их поверхности.

В таблице 1 представлены результаты измерения микротвердости по Виккерсу в полученных заготовках композиционного материала.

Таблица 1 – Результаты измерения микротвердости по Виккерсу

Используемая добавка	Микротвердости по Виккерсу, ГПа
без ультрадисперсного порошка	8,42
30 % ультрадисперсного порошка Co-Cu	8,99
10 % ультрадисперсного порошка Co-Cu	15,61
10 % ультрадисперсного порошка Fe-Cu	15,83

На рисунке 3 представлены снимки поверхностей полученных образцов с отпечатком алмазной пирамидки.

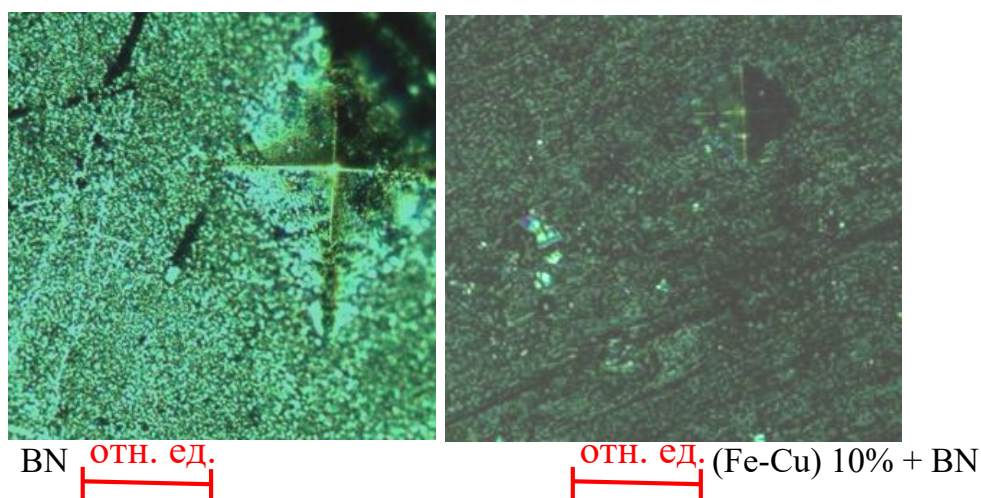


Рисунок 3 – Поверхности композиционного материала с отпечатком алмазной пирамидки

Результаты исследования показали, что самими твердыми являются композиционные материалы, содержащие в качестве армирующей фазы до 10 % ультрадисперсных порошков Co-Cu и Fe-Cu.

### Заключение

В работе представлены основные стадии получения порошков с использованием золь-гель метода. Установлено, что для синтеза структур, состоящих из порошков, необходимо, чтобы уровень рН



раствора был в диапазоне от 7 до 8. По описанной методике были сформированы образцы на основе гексагонального нитрида бора, содержащие ультрадисперсные порошки Co-Cu и Fe-Cu. Полученные образцы спекали при критических условиях ( $T = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 5\text{ ГПа}$ ) в атмосфере азота. Установлено, что эффективное упрочнение обеспечивается при содержании армирующей фазы до 10 %, увеличение содержания армирующих ультрадисперсных порошков приводит к уменьшению твердости получаемых композиционных материалов.

### **Литература**

1. Старченко И.М., Жданок С.А., Буяков И.Ф. Заявка на патент U 20050377 «Армированный нанотрубками/нановолокнами термостойкий инструмент из сверхтвердого материала». Приоритет 23.06.2005.

2. Инструменты из сверхтвердых материалов / под редакцией Н.В. Новикова и С.А. Клименко. – Изд. 2-е, переработанное и дополненное. – Москва: Машиностроение, 2014. – 608 с.

**А.А. Гузовец, Н.Н. Федосенко, Т.П. Желонкина**  
УО «Гомельский государственный университет  
имени Франциска Скорины», Гомель, Беларусь

## **ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ТИТАНА**

### **Введение**

Тонкие оксидные пленки (толщиной от долей микрометра до нескольких микрометров), обладают уникальными свойствами и их применение позволяет эффективно решать технические и научные проблемы в целом ряде отраслей, в том числе и бурно развивающейся области – нанотехнологии. В связи с интенсивным развитием нанотехнологий, технологий наноструктурных материалов разработка способов получения оксидных покрытий получила новый импульс.

Тонкие пленки широко применяются в качестве различных функциональных покрытий для повышения прочности, коррозионной стойкости, улучшения электрических и магнитных свойств материалов, используемых в авиационной и космической технике, машиностроении, медицине, энергетике, цифровой микроэлектронике. В связи с расширением возможностей применения таких покрытий, важной

задачей при получении тонких пленок является определения их оптических свойств.

Существуют различные методы определения оптических постоянных тонких пленок, основными из которых являются – метод эллипсометрии и метод спектрофотометрии. Одним из наиболее широко применяемых является спектрофотометрический метод. Спектрофотометрический метод основан на измерении спектральных значений коэффициентов отражения  $R_\lambda$  или коэффициентов пропускания  $T_\lambda$ . Данные коэффициенты являются традиционными для определения оптических констант тонких пленок и используются при получении дисперсионных характеристик показателей преломления и поглощения пленки в заданном спектральном интервале [1].

Цель работы: исследование оптических свойств и спектральных характеристик покрытий на основе диоксида титана, синтезированных электронно-лучевым способом.

### **1. Методика нанесения тонких оксидных покрытий**

Идеально чистые поверхности получить невозможно, так как они чрезвычайно активны и быстро покрываются находящимися в окружающей среде газами, влагой, пылью и различными поверхностно-активными веществами. Очищают подложки различными физико-химическими способами [2].

В качестве подложек для формирования покрытий использовались полированные пластины кремния и оптического стекла К8. Перед нанесением покрытия поверхность подложек предварительно подвергалась очистке с помощью низкоэнергетического ионно-лучевого источника типа «АИДА» в вакууме и последующему нагреву с помощью ИК-ламп до температуры 250 °С. В процессе ионной очистки ионами аргона с поверхности подложки эффективно удаляются различные поверхностные загрязнения. Параметры процесса очистки подложек перед нанесением покрытий представлены в таблице 1.

В качестве источника для синтеза покрытий применялся электронно-лучевой испаритель, состоящий из трех основных частей: электронной пушки, отклоняющей системы и водоохлаждаемого тигля различной емкости (7, 13, 15, 18, 25, 40 и 156 см<sup>3</sup>). Такая конструкция обеспечивает непрерывную работу испарителя без добавления материала мишени в процессе работы.

Таблица 1 – Параметры процесса ионно-лучевой очистки поверхности подложек

Тип подложки	$P_{Ar^0}$ , Па	$I_{соленоида}$ , А	$I_{катода}$ , А	$I_{анода}$ , А	$U_{анода}$ , В	$t_{очистки}$ , МИН
Кремниевая пластина, оптическое стекло марки К8	$4,3 \cdot 10^{-2}$	0,7	7	1,8	90	25

Электронно-лучевой испаритель размещается в камере, где поддерживается уровень вакуума в  $10^{-4}$  Па, необходимый для минимизации влияния остаточного газа на эффективность прохождения электронного луча, и исключение загрязнений другими материалами структуры получаемой пленки. Около 30–40% мощности электронного луча расходуется на плавление (2 – 10%) и испарение материала (30 – 35%). Остальная мощность идет на теплообмен посредством теплопроводности, излучения и уносится вылетающими из зоны нагрева свободными электронами. Эта мощность зависит от природы испаряемого материала и параметров электронного луча. Для формирования потока электронов предназначена электронная пушка, состоящая из вольфрамового термокатода и фокусирующей системы. Эмитируемые электроны проходят эту систему, ускоряются за счет разности потенциалов до 10 кВ между катодом и анодом и формируются в электронный луч. Отклоняющую систему создает магнитное поле, перпендикулярное направлению движения выходящих из фокусирующей системы пушки электронов. Это поле направляет электронный луч в центральную часть водоохлаждаемого тигля, причем в месте падения луча создается локальная зона разогрева и испарения вещества из жидкой фазы. Поток испарившегося материала осаждается в виде тонкой пленки на подложке, которая обычно располагается на определенном расстоянии над испарителем. Изменяя ток в катушке управляющего отклоняющей системой электромагнита, можно сканировать лучом вдоль тигля, что предотвращает образование «кратера» в испаряемом материале.

В простейшем случае электронный пучок направляется на испаряемый материал отвесно сверху или под косым углом к поверхности. Для фокусировки пучка и получения на поверхности материала требуемой удельной мощности используются длиннофокусные генераторы электронных пучков. Такое расположение имеет несколько существенных недостатков: возможность образования пленки на деталях

электронно-оптической системы, приводящей к изменению параметров электронного луча, и ограничение полезной площади для размещения подложки из-за затенения части технологической камеры пушкой. Этих недостатков можно избежать, если поместить пушку горизонтально, а отклонение электронного пучка на испаряемый материал осуществлять с помощью систем, обеспечивающих поворот пучка на угол до  $270^\circ$ .

Основным недостатком электронных пушек является то, что для их устойчивой работы необходимо достаточно низкое давление ( $P < 10^{-2}$  Па). В плохом вакууме возможно образование электрических разрядов между электродами, что нарушает стабильность работы пушки [3].

## 2. Результаты и их обсуждение

Для измерения оптической толщины тонких прозрачных пленок в процессе их напыления удобен фотометрический метод. Суть его заключается в том, что на контрольный образец (подложку) падает монохроматический свет с длиной волны  $\lambda_0$  и контролируется интенсивность отраженного (или пропущенного) от (через) контрольного образца. Если растущая в процессе напыления тонкая пленка слабо поглощает свет длиной волны  $\lambda_0$ , то имеем случай интерференции в ней. В этом случае об оптической толщине напыляемого материала можно судить по изменению коэффициента пропускания или отражения образца. Экстремальным значениям коэффициента пропускания  $T$  (или отражения  $R$ ) соответствует оптическая толщина  $nd$  (где  $d$  – геометрическая толщина) пленки, кратная значениям:

$$nd = \frac{\lambda}{4} k \quad (1)$$

где  $d$  – геометрическая толщина,  $\lambda$  – длина волны излучения,  $k=1, 2, 3, \dots$

Наносились однослойные покрытия диоксида титана; контроль оптической толщины осуществлялся на длине волны  $\lambda = 580,45$  нм. С помощью встраиваемой системы оптического контроля оптических характеристик (модель Iris 0211) получали на интерфейсе измеренные спектры отражения в заданном спектральном интервале для фиксированной длины волны.

Начальное значение «нулевого» сигнала с интерфейса при регистрации спектра отражения со «свидетеля» из стекла марки К8 и отсутствии покрытия из диоксида титана представлено на рисунке 1.



Рисунок 1 – Значение «нулевого» сигнала при отсутствии покрытия

На рисунке 2 представлена кривая зависимости коэффициента отражения на фиксированной длине волны для оценки оптической толщины при значении точки экстремума  $k=1$ .

Непрерывный синтез покрытий из диоксида титана электронно-лучевым испарением в вакууме приводит к изменению характера зависимости коэффициента отражения для заданной длины волны с учетом увеличения точек экстремума.

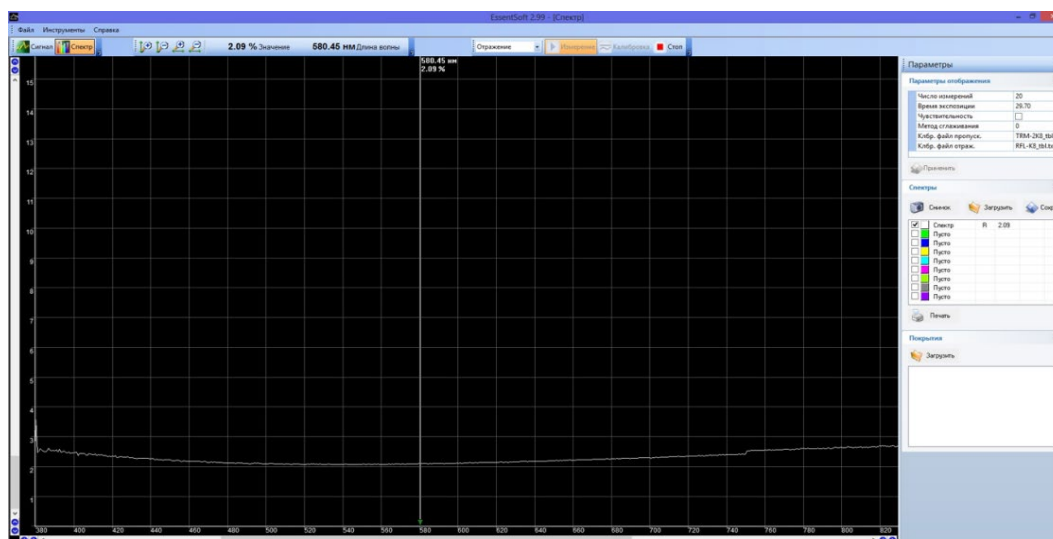


Рисунок 2 – Значение коэффициента отражения покрытия  $\text{TiO}_2$  для заданной длины волны  $\lambda=580,45$  нм и  $k=1$

На рисунке 3 представлены значения коэффициента отражения для  $\lambda=580,45$  нм и точки экстремума  $k=3$ .

Дальнейший рост толщины покрытия из диоксида титана при электронно-лучевом синтезе приводит к изменению характера кривой отражения.

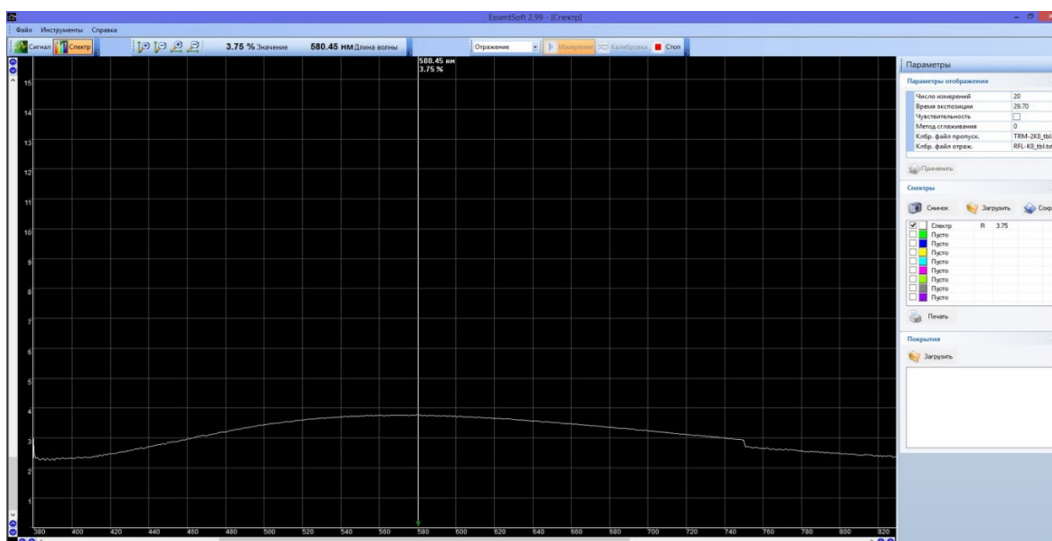


Рисунок 3 – Значение коэффициента отражения покрытия  $\text{TiO}_2$  для заданной длины волны  $\lambda=580,45$  нм и  $k=3$

На рисунке 4 показана зависимость коэффициента отражения для  $\lambda=580,45$  нм и  $k=5$ .

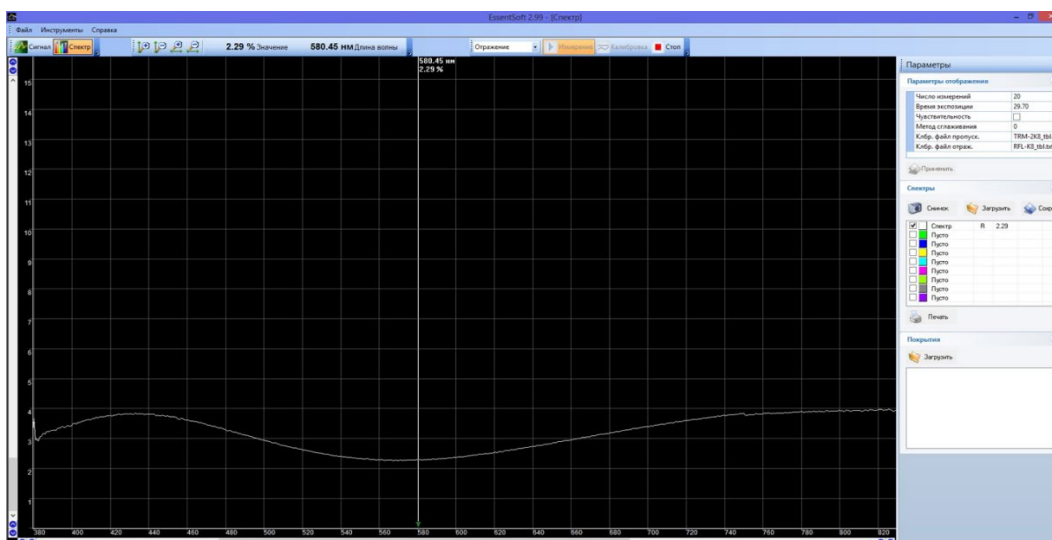


Рисунок 4 – Значение коэффициента отражения покрытия  $\text{TiO}_2$  для заданной длины волны  $\lambda=580,45$  нм и  $k=5$

При непрерывном нанесении покрытия и увеличении толщины слоя в кривой отражения при  $k=7$  на длине волны  $\lambda=580,45$  нм наблюдается характерный максимум, показанный на рисунке 5.

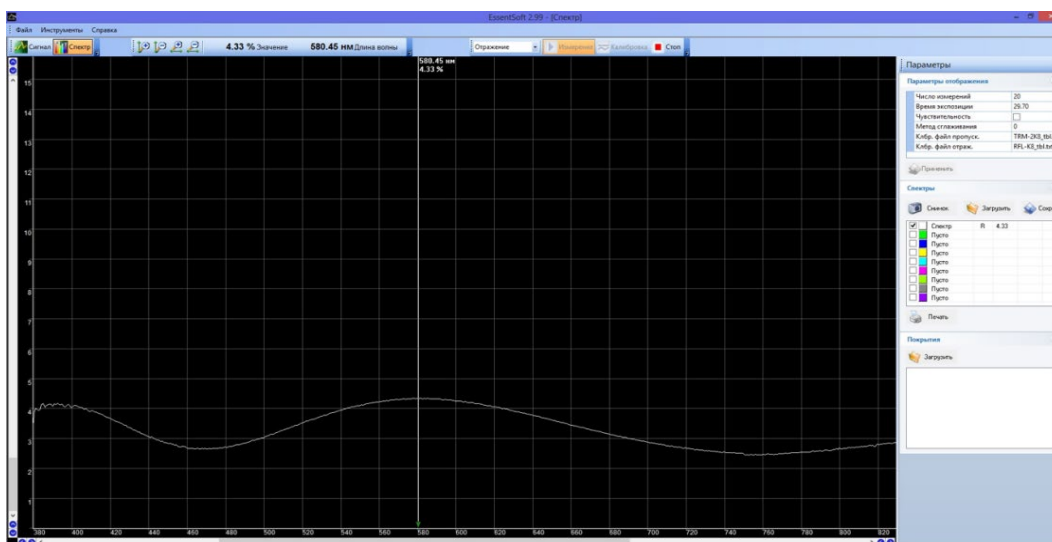


Рисунок 5 – Значение коэффициента отражения покрытия  $\text{TiO}_2$  для заданной длины волны  $\lambda=580,45$  нм и  $k=7$

Результаты фотометрического контроля оптической толщины покрытий из диоксида титана, полученных способом электронно-лучевого синтеза представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Результаты измерений оптической толщины с помощью системы Iris 0211

$\lambda, \text{нм}$	$k$	$nd, \text{нм}$
580,45	1	145,1125
	3	435,3375
	5	725,5625
	7	1015,7875

Измерение показателей преломления покрытий диоксида титана проводилось на спектрофотометре PhotonRT с помощью программы PhotonSoft.

Расчет показателя преломления указанных покрытий осуществлялся по стандартной методике определения оптических постоянных по спектрам пропускания или отражения в заданном спектральном интервале [4]. Результаты расчета приведены в таблице 3.

Сравнительный анализ оптических констант проводился с учетом совпадения экстремумов выбранной и экспериментальной длины волны при регистрации спектров отражения и пропускания спектрофотометром PhotonRT. Совпадение экстремумов установлено на  $\lambda=625$  нм и на  $\lambda=430$  нм для покрытий из  $\text{TiO}_2$ .



Таблица 3 – Расчет оптических характеристик по спектральным кривым пропускания

Параметры	Покрытие	
	TiO <sub>2</sub>	
T' <sub>max</sub>	70,242	93,936
T' <sub>min</sub>	27,740	69,242
R <sub>3</sub>	0,0337	
$\nu_{n+1} \cdot 10^{-4}, \text{M}^{-1}$	16	23,26
$\nu_n \cdot 10^{-4}, \text{M}^{-1}$	25,64	26,31
T'' <sub>max</sub>	2,367	3,541
T'' <sub>min</sub>	0,935	2,333
T <sub>max</sub>	72,609	97,477
T <sub>min</sub>	28,675	71,575
C	2,532	1,362
n <sub>расчетное</sub>	3,453	2,139
R <sub>1</sub>	0,303	0,126
R <sub>2</sub>	0,167	0,033
T · 10 <sup>3</sup>	3,678	10,77
d, мкм	0,0259	0,0820
χ <sub>2</sub>	4,409	3,973

Дисперсионные кривые покрытий диоксида титана представлены на рисунках 6 и 7.

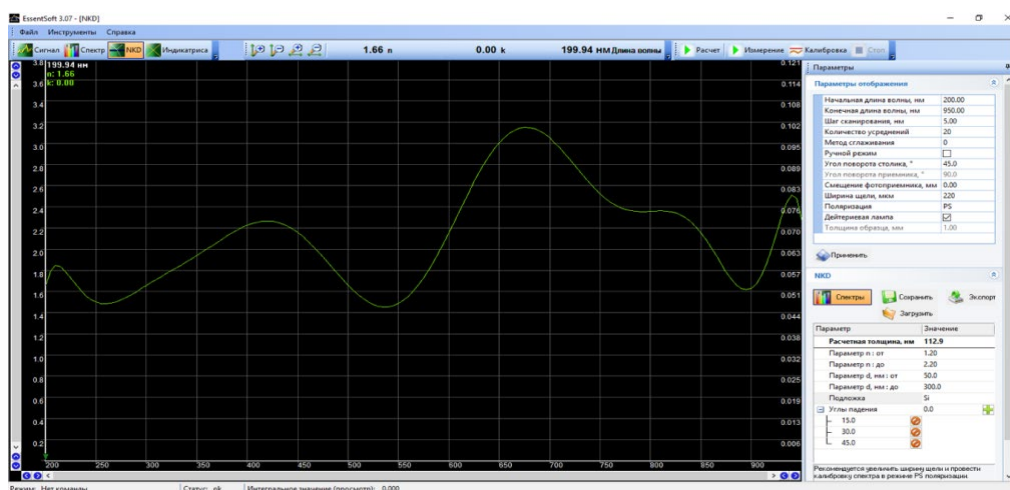


Рисунок 6 – Значение показателя преломления покрытия TiO<sub>2</sub> на длине волны λ=625 нм

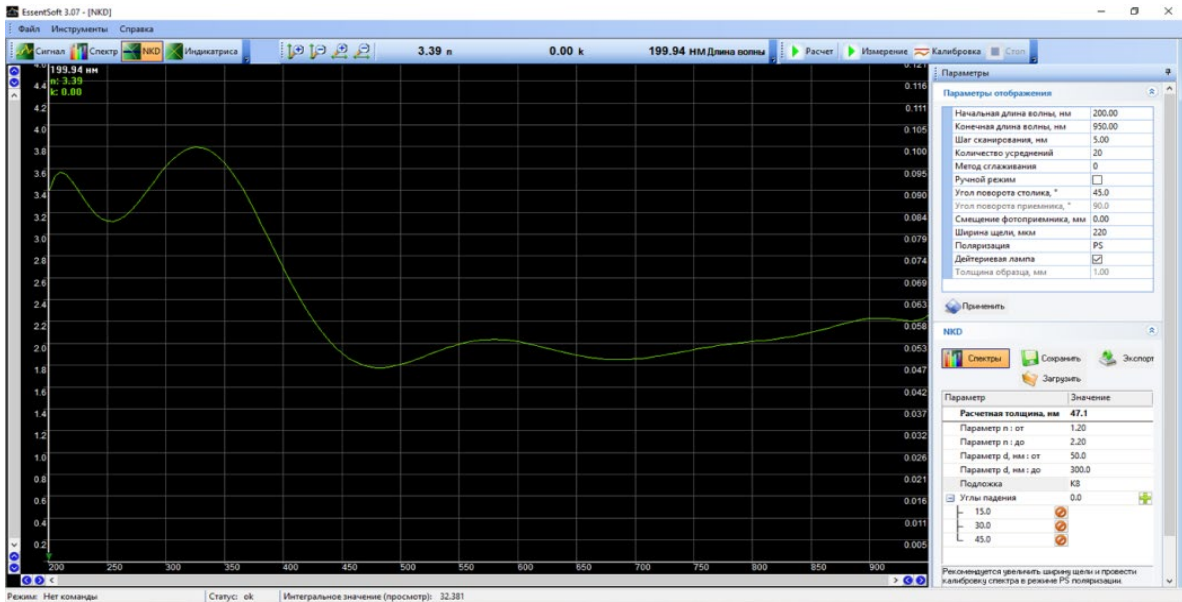


Рисунок 7 – Значение показателя преломления покрытия  $\text{TiO}_2$  на длине волны  $\lambda=430\text{nm}$

Полученные значения показателей преломления покрытий от длины волны представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Значения показателя преломления покрытий диоксида титана для заданных длин волн

Покровтие	$\lambda, \text{nm}$	$n_{\text{приборное}}$	$n_{\text{расчетное}}$
$\text{TiO}_2$	625	1,66	2,14
	535	6,42	-
	455	1,65	-
	430	3,39	3,45
	630	4,30	-

Анализ таблицы показывает, что измеренный показатель преломления и расчетный для выбранных длин волн отличаются друг от друга. Отличие может быть объяснено тем, что в реальных покрытиях имеются определенные дефекты, например, поры или поверхностное загрязнение, которые могут способствовать при наличии сорбентов в порах снижению показателя преломления. Это снижение обусловлено сложением удельных рефракций вещества сорбента, например, молекулярной воды в порах и материала самого покрытия.

## Заключение

Проанализировав полученные результаты, были сделаны следующие выводы:

Отличие расчетных значений и измеренных спектрофотометрическим методом значений показателей преломления может быть объяснено наличием пор в формируемых покрытиях. При достаточных размерах сквозных и открытых пор исходного покрытия возможно проникновение в поры молекулярной воды за счет адсорбции ее на поверхности и последующей диффузии. Действительная часть показателя преломления воды  $n_{\text{H}_2\text{O}} = 1,33$ . Расчетное значение при  $\lambda = 625$  нм и  $\lambda = 430$  нм, показатель преломления  $n_{\text{расч}} = 2,14$  и  $n_{\text{расч}} = 3,45$ . Согласно методу сложения удельных рефракций, измеренные показатели преломления ( $n_{\text{приб}}$ ) примерно составляют среднее значение суммы  $n_{\text{расч}}$  и  $n_{\text{H}_2\text{O}}$  (воды в порах). Это объясняет тот факт, что  $n_{\text{приб}}$  меньше  $n_{\text{расч}}$ .

## Литература

1. Котликов, Е.Н. Определение оптических констант пленок на подложках из кремния / Е.Н. Котликов, В.М. Адреев, Ю.А. Новикова // Сб. трудов Научная сессия ГУАП. ч.1. Технические науки. – СПб.: ГУАП. – 2013.
2. Лапшинов, Б.А. Нанесение тонких пленок методом вакуумного термического испарения: метод. указания к лабораторной работе / Б.А. Лапшинов; М-во образования и науки Рос. Федерации, Мос. гос. ин-т электроники и математики. – М.: МИЭМ, 2006.
3. Иванов, А, Электронно-лучевое напыление: технология и оборудование / А.Иванов, Б.Смирнов // Научно-технический журнал. – 2012. – № 6. – URL: <http://www.nanoindustry.su/journal/article/3388>.
4. Гольдаде, В.А., Рогачев, А.В., Федосенко, Н.Н. Тонкие пленки: Методические указания к лабораторным работам по курсу «Материалы электронной техники» для студентов физического факультета / В.А. Гольдаде, Н.Н. Федосенко. – Гомель: ГГУ им. Ф. Скорины, 2015. – С.13–18.

Г.А. Гусаков<sup>1</sup>, М.П. Самцов<sup>1</sup>, Е.С. Воропай<sup>1</sup>  
<sup>1</sup>НИИПФП им. А.Н. Севченко БГУ, Минск, Беларусь  
<sup>2</sup>УО «Белорусский государственный университет»,  
Минск, Беларусь

## ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ПУЧКА ЛАЗЕРА НА СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ АЛМАЗНЫХ ПОРОШКОВ

### Введение

Спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) является одним из наиболее информативных методов неразрушающего контроля различных материалов. Этот метод позволяет однозначно идентифицировать фазовый состав исследуемых образцов, а также получить ценную информацию о степени совершенства кристаллической решетки алмаза и наличии в ней внутренних напряжений [1]. Спектры КР широко используется и при оценке размера кристаллитов в наноструктурированных образцах графита и алмаза [2]. Вместе с тем, известно, что на параметры линии КР алмаза может оказывать существенное влияние разогрев образца анализирующим лазерным пучком [1-3]. Увеличение температуры кристалла приводит к уширению линии КР алмаза и к смещению ее максимума в низкочастотную область. Этот эффект может ошибочно интерпретирован как наличие в кристаллах растягивающих внутренних напряжений или уменьшением размеров кристаллитов для алмазных нанопорошков. Тем не менее, при анализе алмазных порошков методом КР температура образцов, как правило, не контролируется. Целью настоящей работы являлось исследование эффекта разогрева образца лазерным пучком при анализе спектров комбинационного рассеяния алмазных микро- и нанопорошков.

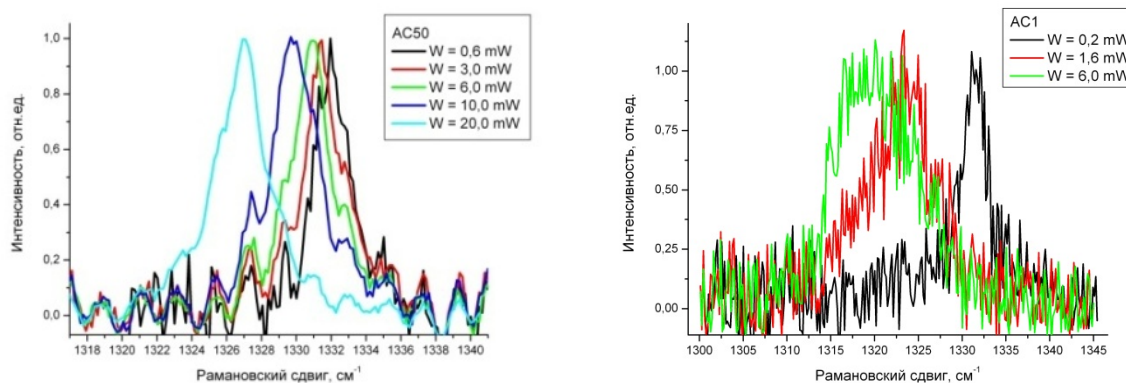
### 1. Материалы и методы

Для исследований были отобраны образцы алмазных микропорошков с размерностью 50/40 и 1/0 мкм, синтезированных в стационарных условиях при высоких температурах и давлениях (метод НРНТ). Эти образцы получили обозначение АС50 и АС1, соответственно. Также исследовались образцы ультрадисперсных алмазов (УДА) детонационного синтеза размерностью (по данным производителя) 30 и 5 нм, которые получили обозначение УДА30 и УДА5. Исследования производились на микро-Раман спектрометре *Nanofinder* (Lotis ТП, Беларусь, Япония). Возбуждение спектра осуществлялось

излучением лазера с длиной волны 532 нм, которое фокусировалось на поверхности образца в пятно диаметром  $\sim 1,5$  мкм. Мощность лазерного излучения (ЛИ) варьировалась в диапазоне 0,2...20 мВт путем введения светофильтров. Соответственно, плотность мощности лазерного излучения изменялась в диапазоне 0,01...10 МВт/см<sup>2</sup>. Все измерения производились в геометрии обратного рассеяния. Для каждого образца были выполнены 2 серии измерений: первая – на воздухе; вторая с целью улучшения теплоотвода от исследуемых образцов – в водной суспензии.

## 2. Результаты и обсуждение

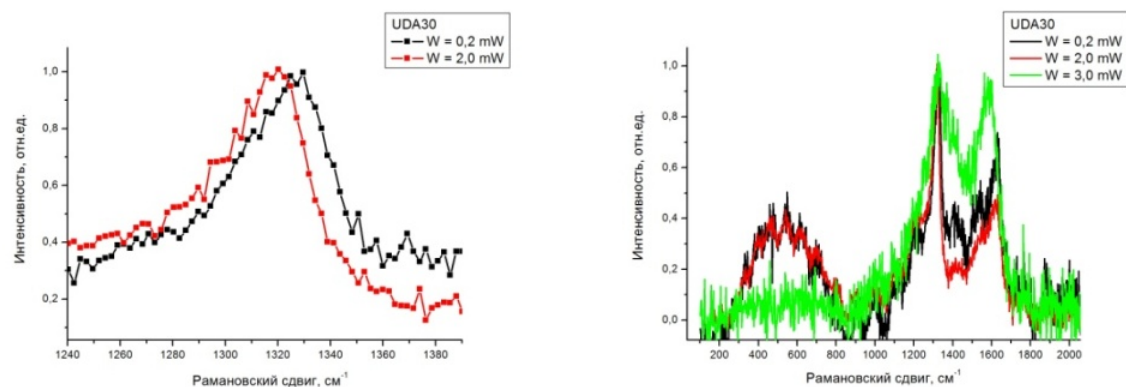
Результаты первой серии экспериментов, в которой регистрация спектров КР осуществлялась на воздухе, приведены на рисунках 1, 2 и 3а.



а)

б)

Рисунок 1 – Изменение спектра КР с ростом мощности ЛИ, зарегистрированного на воздухе для образцов: (а) – АС50 (грань 100); (б) – АС1



а)

б)

Рисунок 2 – Изменение спектра КР, зарегистрированного на воздухе для образца УДА30, с ростом мощности ЛИ: (а) общий вид спектра; (б) сдвиг основной линии КР алмаза

Для всех образцов с ростом мощности ЛИ наблюдается низкочастотный сдвиг максимума основной линии КР алмаза, а также ее уширение. Это свидетельствует о наличии существенного разогрева образцов анализирующим лазерным пучком. При этом температура разогрева анализирующим лазерным пучком растет с уменьшением размера алмазных частиц. Для порошка АС1 при мощности ЛИ 6 мВт регистрируется сдвиг максимума линии КР на  $\sim 12 \text{ см}^{-1}$ , что соответствует разогреву образца на  $\sim 800 \text{ }^\circ\text{C}$ . При мощности 10 мВт начинается активное взаимодействие поверхности данного образца с кислородом воздуха, в результате чего линия алмаза в спектре КР полностью исчезает. Для образцов УДА также наблюдается заметный сдвиг максимума линии КР в низкочастотную область с ростом мощности ЛИ (рисунок 2а). Для образца УДА30 при мощности ЛИ 3 мВт начинается заметная графитизация поверхности, в спектре КР (рисунок 2б) начинают появляться две широкие полосы с максимумами 1350 и 1580  $\text{см}^{-1}$ , которые характерны для аморфного алмаза. Для образца УДА5 мощность начала графитизации еще ниже и составляет 2 мВт.

Для образца АС50, который состоит преимущественно из хорошо оформленных кристаллов в форме кубооктаэдра, проявляется выраженный ориентационный эффект. В связи с такой формой для образца АС50 возможны два варианта расположения лазерного пучка на поверхности кристаллов (рисунок 3).

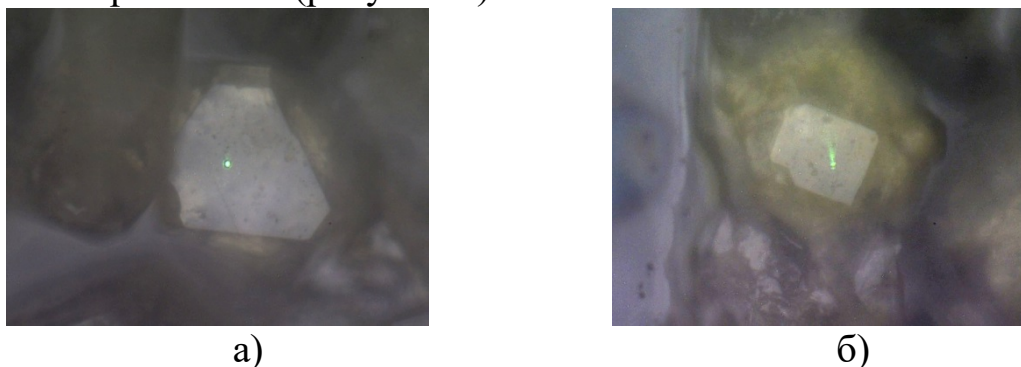


Рисунок 3 – Микрофотографии двух типичных вариантов расположения лазерного пятна на поверхности образца АС50: грань (111) (а); грань (100) (б)

Нами установлено, что при возбуждении и регистрации спектра через грань (111) сдвиг линии КР с ростом мощности ЛИ заметно ниже, чем для граней (100) (рисунок 4а). Поэтому, можно предположить, что сектора роста  $\{100\}$  кристаллов порошка АС50 имеют существенно меньшую теплопроводность по сравнению с секторами роста  $\{111\}$ . За счет этого достигается больший разогрев образца в области регистрации спектра. Это предположение согласуется с данны-



ми литературы по характерному распределению примесей в синтетических алмазных микропорошках [4]. Известно, что сектора роста {100} захватывают большее количество микровключений металл-катализатора. Наличие примесей металла в решетке алмаза может в несколько раз уменьшать его теплопроводность.

Использование водной суспензии позволяет существенно снизить эффект разогрева образцов лазерным пучком (рисунок 4б). Для порошков НРНТ-синтеза все точки ложатся практически на одну горизонтальную линию. Для порошков УДА эффект разогрева присутствует даже в водной суспензии, но он существенно меньше, чем при регистрации спектров образцов на воздухе. В результате этого не наблюдается графитизация образцов УДА при использовании мощности лазерного излучения даже 20 мВт.

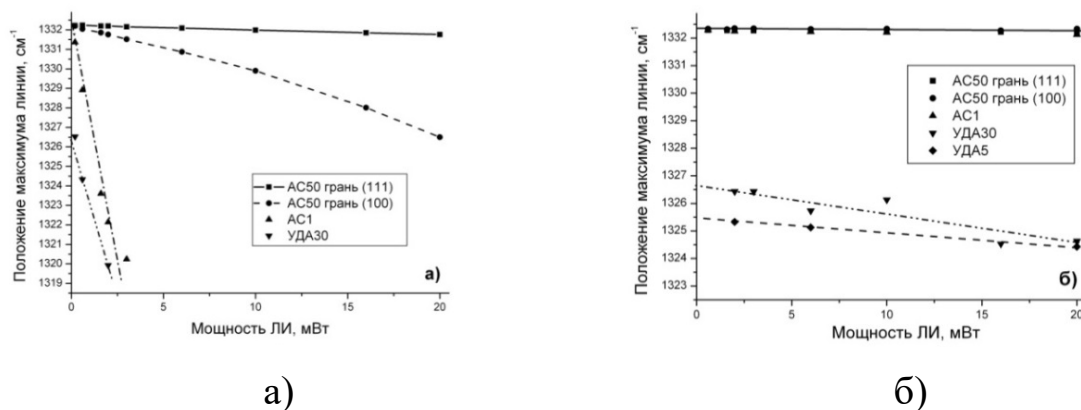


Рисунок 4 – Изменение положения максимума линии КР алмаза с ростом мощности ЛИ для различных образцов при регистрации спектра на воздухе (а) и в водной суспензии (б)

Для алмазных порошков НРНТ-синтеза все полученные зависимости положения максимума линии КР ( $X_C$ ) от мощности лазерного излучения ( $W$ ) сходятся в одной точке  $X_C = 1332,3 \text{ см}^{-1}$  при  $W \rightarrow 0$ . Это значение близко к  $X_C$  качественных монокристаллов алмаза [1, 3]. Для порошков УДА положения максимумов линии КР при  $W \rightarrow 0$  смещены в низкочастотную область по отношению к порошкам НРНТ-синтеза и составляют  $1326,7 \text{ см}^{-1}$  для образца УДА30 и  $1325,4 \text{ см}^{-1}$  для образца УДА5. Таким образом, подтверждается наличие для наноалмазов влияния размера частиц на положение максимума основной линии КР, которое описывается в рамках модели фононного конфинмента [2]. Полученные экспериментальные результаты удовлетворительно согласуются с предсказаниями данной модели (рисунок 5).



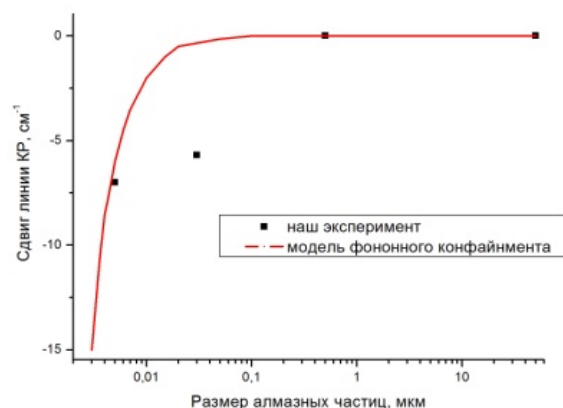


Рисунок 5 – Сравнение полученных результатов по влиянию размеров алмазных частиц на положение максимума линии КР с моделью фононного конфинмента [2]

### Заключение

Для диапазона мощностей лазерного излучения 0,2–20 мВт (0,01...10 МВт/см<sup>2</sup>), который, как правило, используется для возбуждения спектров комбинационного рассеяния алмазных микро- и нанопорошков, возможен разогрев образцов до нескольких сотен градусов, что оказывает существенное влияние на положение и форму полосы КР алмаза. Эффективность разогрева образцов определяется их размерами и кристаллографической ориентацией относительно пучка лазера. При этом для порошков субмикронного размера сдвиг максимума линии КР алмаза за счет разогрева образца может превышать 10 см<sup>-1</sup>. Показано, что использование водных суспензий алмазных порошков позволяет значительно снизить влияние разогрева образцов лазерным излучением. Кроме того, путем построения зависимостей  $X_C(W)$  на воздухе и в водной суспензии для алмазных порошков и экстраполяции этих зависимостей в точку  $W = 0$  возможно исключить эффект разогрева образца анализирующим лазерным пучком. В результате подтверждено, что при комнатной температуре максимум основной линии КР алмаза для наноразмерных порошков детонационного синтеза смещен в низкочастотную область по сравнению с положением линии алмазных микропорошков НРНТ-синтеза.

### Литература

1. Praver, S. Raman spectroscopy of diamond and doped diamond / S. Praver, R. Nemanich // Phil. Trans. R. Soc. Lond. A. – 2004. – Vol. 362. – P. 2537–2565.

2. Lipp, M. Nanocrystalline diamond: Effect of confinement, pressure, and heating on phonon modes / M. Lipp, V. Baonza, W. Evans, H. Lorenzana // Phys.Rev.B. – 1997. – Vol. 56. – P. 5978–5984.

3. Гусаков, Г.А. Влияние плотности мощности лазерного излучения на параметры линии комбинационного рассеяния монокристаллического алмаза / Г.А. Гусаков, М.П. Самцов, Е.С. Воропай // ЖПС. - 2017. –Т. 84, №4. – С. 559–567.

4. Природные и синтетические алмазы / Г. Б. Бокий [и др.]; под ред. И. И. Шафрановского. – М.: Наука, 1986. – 220 с.

**К.Д. Данильченко**

УО «Гомельский государственный университет  
имени Франциска Скорины», Гомель, Беларусь

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ОБРАБОТКИ НА ОПТИЧЕСКИЕ И СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПЛЕНОК ZnO:Al.**

### **Введение**

Оксид цинка ZnO, который обладает исключительными электрическими, оптическими и акустическими свойствами, обширно применяется в ряде оптоэлектронных устройств (лазерные отражатели, жидкокристаллические дисплеи, преобразователи акустических волн, оптические волноводы, солнечные элементы, а также широкополосные фильтры). ZnO-пленки получают такими методами, как: вакуумное испарение, химическое осаждение, магнетронное напыление и спрей-пиролиз. Сильный интерес вызывает исследование возможности получения пленок ZnO путем легирования различными металлами, в частности, алюминием, с управляемыми физическими характеристиками, используя золь-гель осаждение.

Данный метод сочетает в себе простоту процесса и низкую стоимость оборудования и материалов. В этой работе рассмотрена допустимость воздействия температуры обработки на оптические и структурные свойства нано-структурированных пленок ZnO:Al .

### **1. Методика и материалы и эксперимента**

Для получения слоев на основе пленок ZnO:Al золь-гель методом за основу взят метод центрифугирования. Для получения хорошей

однородности и требуемой толщины пленок установлена корреляция между параметрами коллоидного раствора и методом получения слоев на основе ZnO:Al-пленок. Пленки ZnO:Al синтезированы на основе изопропилового спирта с содержанием 1,5 ат. % нитрата алюминия по нижеприведенной схеме (Рисунок 1).

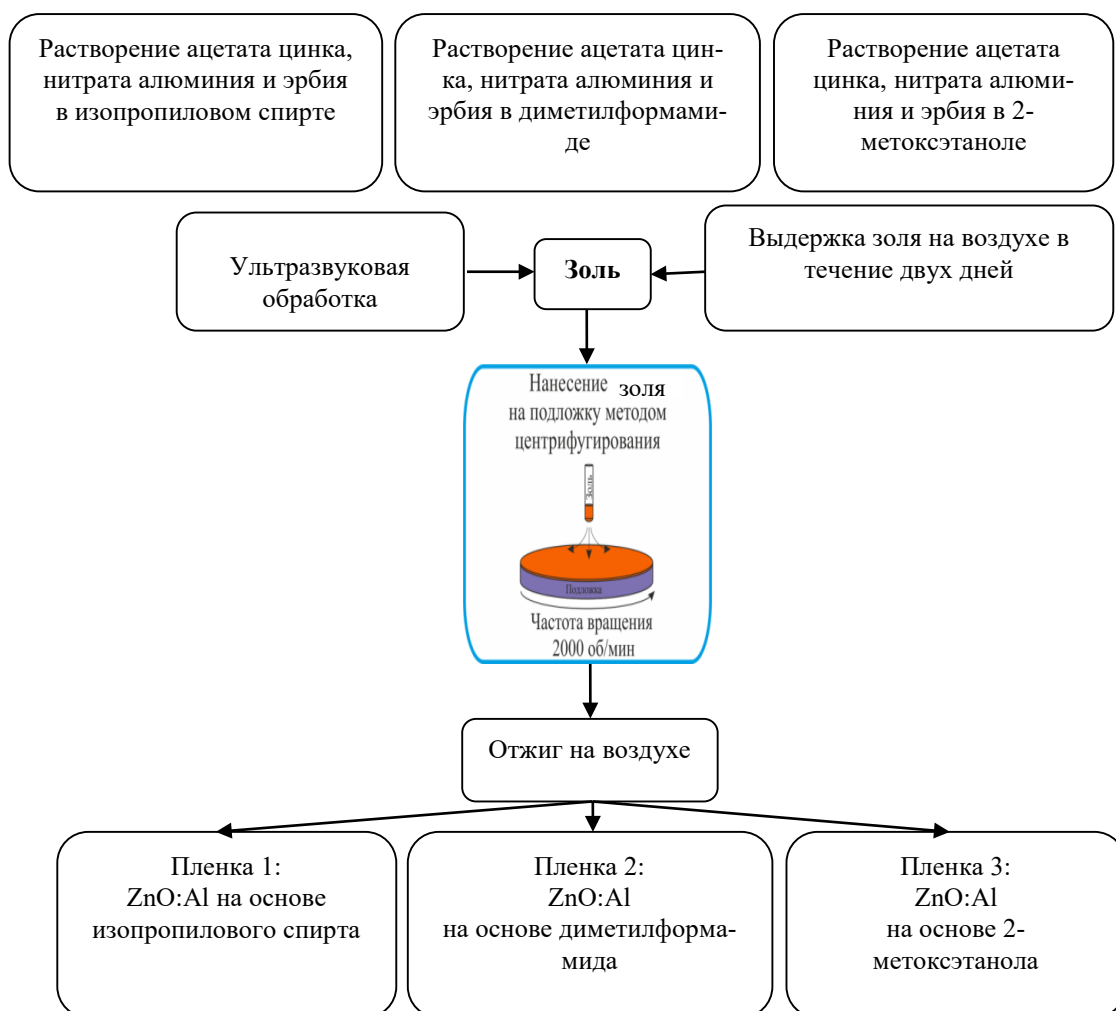


Рисунок 1 – Блок-схема синтеза слоев на основе ZnO:Al-пленок

## 2. Методика приготовления пленкообразующего раствора

Требуется залить абсолютным изопропиловым спиртом, деметилформамидом, 2-метоксиэтанолом (зависит от вида золя) нужное количество ацетата цинка и перемешать. После чего поместить растворы в ультразвуковую ванну на 30 минут. Для «созревания» раствора необходимо выдержать его около 2-3 дней при температуре окружающей среды ( $22 \pm 2$ ) °С.

После нанесения золя на поверхность пластин (стекла или монокристаллического кремния), поместить в печь и нагреть их до темпе-

ратуры 350 °С пошагово с интервалом в 20 °С. Процесс нанесения и сушки повторяют до получения требуемой толщины. На итоговой стадии поместить подложки в печь и нагреть до 550 °С пошагово с интервалом в 20 °С.

Чтобы определить воздействие температуры синтеза на оптические и структурные свойства ZnO:Al-пленок, полученные пленки требуется отжечь при температурах 350 °С, 450 °С, 500 °С.

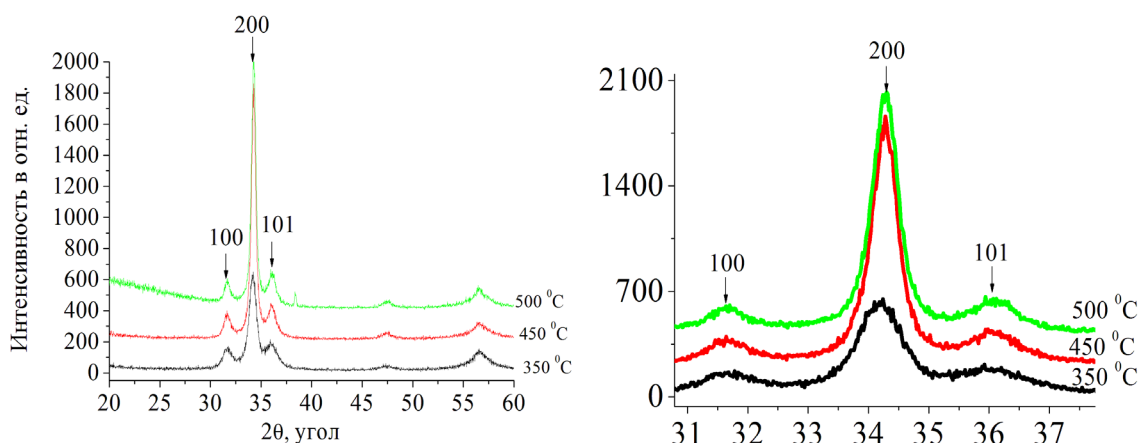


Рисунок 2 – Дифрактограммы ZnO:Al-пленок в зависимости от температуры отжига на основе изопропилового спирта

Выше (рисунок 2) приведены дифрактограммы ZnO:Al-пленок в зависимости от температуры отжига на основе изопропилового спирта. Как и до этого, в образцах ZnO:Al, которые получили при температуре отжига 350-500 °С, при углах  $2\theta = 34,37^\circ$  можно обнаружить сверхструктурный пик (200). Это указывает на наличие гексагональной структуры вюрцита. Также у всех пленок наблюдались пики (100), (200) и (101), что говорит об их высокой степени кристалличности с преимущественной ориентацией вдоль перпендикулярной поверхности подложки С - оси. Как видно из дифрактограмм, в ZnO:Al-пленках при температуре 350 °С замечается начало кристаллизации.

Предположительно, зародыши кристаллической фазы начинают появляться уже при температуре 200 С (температура сушки после послойного нанесения пленок методом центрифугирования). Пленки ZnO:Al, которые получили при температуре 350 °С, имеют не так явно выраженную текстуру, о чём говорит пониженная интенсивность рефлекса (002) и большее значение его полуширины, в следствие чего можем говорить о малом размере зерен пленкообразующих покры-

тий. Так и было показано ранее при определении воздействия выбора реагентов на структурные свойства полученных пленок.

С увеличением температуры в границах от 450 до 500 °С кристалличность пленок увеличивается, а на дифрактограммах ZnO:Al-слоев проявляется доминирующий рефлекс при 34,37°, который соответствует отражению от плоскости (002) гексагональной структуры ZnO, а также рефлексы незначительной интенсивности от плоскостей (100), (101) и от плоскости (002) второго порядка отражения, что говорит о снижении в ZnO размера зерна в направлении нормали к образцу поверхности (рисунок 1). Угловое положение пиков согласуется с JCPDS-данными для номинально чистого оксида цинка.

То есть, важным фактором, который влияет на структурное упорядочение слоев, является не только выбор самих реагентов, но и температура, при которой происходит обработка.

### Литература

1. Green cathodoluminescence properties of zinc oxide films prepared by excimer laser irradiation of a sol-gel-derived precursor / T. Nagase [et al.] // Jpn. J. Appl. Phys. – 2003. – Vol. 42. – P. 1179–1184.
2. The path to ZnO devices: donor and acceptor dynamics / D. Look [et al.] // Phys. Stat. Sol. (a). – 2003. – Vol. 195, № 1. – P. 171–177.

**О.Г. Девойно, М.А. Кардаполова, Н.И. Луцко, А.С. Лапковский**  
Филиал БНТУ «Научно-исследовательский  
политехнический институт», г. Минск, Беларусь

## **ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ ЛАЗЕРНОЙ НАПЛАВКИ НА МИКРОТВЕРДОСТЬ ФАЗ МУЛЬТИМОДАЛЬНОГО ПОКРЫТИЯ**

### **Введение**

Потребность промышленности в высоко-износостойких материалах постоянно растет. При этом пределы упрочнения однокомпонентных материалов близки к исчерпанию. По этой причине возрастает роль композиционных материалов, позволяющих значительно увеличить износостойкость, в том числе композиционных упрочняющих покрытий. Особое место среди композиционных покрытий занимают так называемые мультимодальные покрытия, которые показывают особенно высокие физико-механические свойства [1, 2]. Под модой

понимается значение какого-либо признака (размера частиц упрочняющей фазы, пористости, вида материала), которые встречаются наиболее часто. Если имеются несколько значений какого-либо признака, имеющие одинаковую частоту повторения, то покрытие считают мультимодальным (бимодальным). Поскольку лазерная наплавка позволяет наносить валики небольших размеров, поперечные сечения которых сравнимы с размером лазерного пятна, она дает возможность проектировать и создавать мультимодальные покрытия, состоящие из полосчатых слоев, полученных чередованием материалов, обладающих различными физико-механическими свойствами. В том числе метод лазерной наплавки позволяет создавать покрытия с полосчатой архитектурой из металлических материалов.

### **1. Материалы, методики и оборудование**

В данной работе сделана попытка исследовать распределение изменения микротвердости в мультимодальном покрытии, полученном чередованием валиков из самофлюсующегося сплава на основе никеля ПГ-12Н-01 с валиками из бронзы ПГ-19М-01, а также исследовать изменение микротвердости фаз мультимодального покрытия при различных режимах лазерной наплавки.

Покрытия наносились на технологическом комплексе на базе СО<sub>2</sub>-лазера непрерывного действия типа «Комета 2» и координатного стола с системой числового программного управления «Mach 3». Наплавка велась в два этапа. На первом этапе на основу наносилась сетка из параллельных валиков из сплава ПГ-12Н-01 с различными шагами, а на втором этапе между валиками из сплава ПГ-12Н-01 наплавлялись валики из бронзы ПГ-19М-01. Схема поперечного сечения такого покрытия показана на рисунке 1.

Как видно из рисунка 1, однослойное мультимодальное покрытие представляет собой матрицу из сплава ПГ-12Н-01 со средней микротвердостью 5500 Мпа, в которую при помощи лазерной наплавки внедрены области из бронзы ПГ-19М-01 со средней микротвердостью 4500 Мпа. В плане сверху такое покрытие представляет собой полосчатую структуру, в которой чередуются полосы сплава ПГ-12Н-01 и бронзы ПГ-19М-01. Фотография шлифа поперечного сечения покрытия приведена на рисунке 2.

Измерения микротвердости выполнялись на микротвердомере ПМТ-3 при нагрузке 100 г в продольном направлении вдоль поперечного сечения слоя параллельно основе с шагом 0,1 мм.

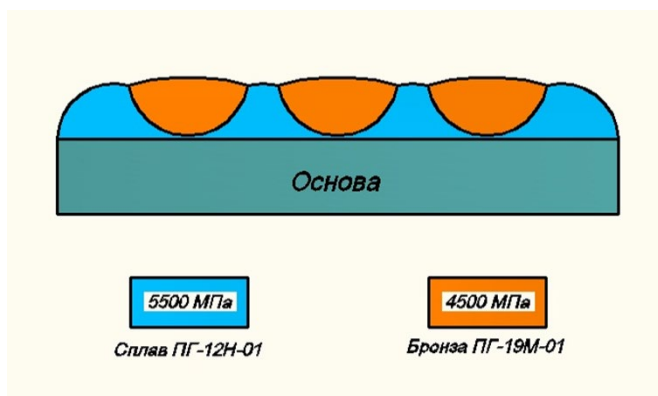


Рисунок 1 – Схема поперечного сечения однослойного мультимодального покрытия из сплава ПГ-12Н-01 и бронзы ПГ-19М-01

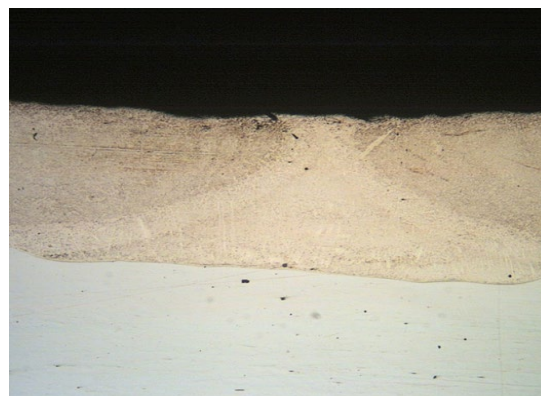


Рисунок 2 – Поперечное сечение мультимодального полосчатого покрытия  $\times 50$

## 2. Результаты и обсуждение

Результаты измерения микротвердости в направлении вдоль поперечного сечения слоя параллельно основе представлены на рисунке 3.

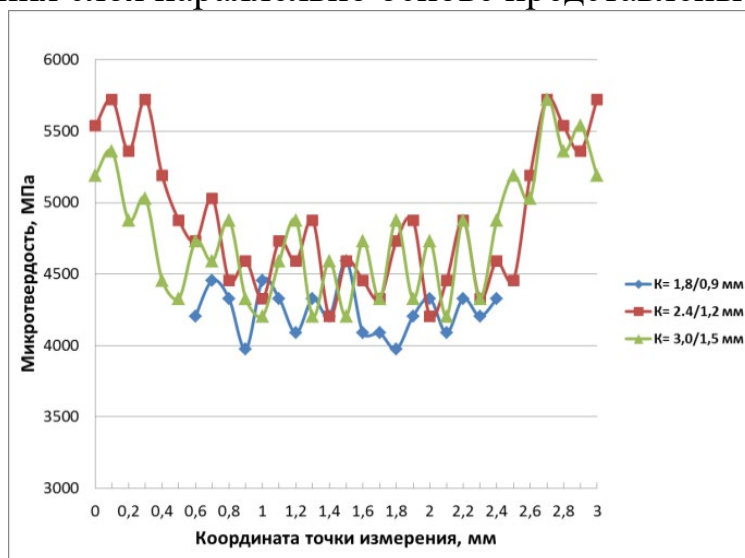


Рисунок 3 – Распределение микротвердости вдоль поперечного сечения параллельно основе в однослойном мультимодальном покрытии

Координата начальной точки измерения соответствовала середине левого валика из сплава ПГ-12Н-01, а координата конечной точки измерения – середине правого валика из сплава ПГ-12Н-01. Из рисунка 3 видно, что при шагах наплавки одноименных/разноименных валиков 2,4/1,2 мм и 3,0/1,5 мм в продольном направлении покрытия наблюдается периодичность изменения микротвердости. Когда измерения выполняются в левом валике из сплава ПГ-12Н-01, микротвердость покрытия находится на уровне 5500 Мпа, когда измерения про-



водятся в среднем валике из бронзы ПГ-19М-01, наблюдается снижение микротвердости до 4500 Мпа, и, наконец, когда измерения проводятся в правом валике из сплава ПГ-12Н-01 микротвердость опять поднимается до 5500 Мпа. Такая периодичность наблюдается вдоль всего поперечного сечения однослойного мультимодального покрытия.

Для определения влияния режимов лазерной наплавки на микротвердость фаз в однослойном мультимодальном покрытии были построены зависимости средней микротвердости фаз сплава ПГ-12Н-01 и бронзы ПГ-19М-01 от скорости наплавки и шага наплавки.

Как видно из рисунка 4, средняя микротвердость фазы сплава ПГ-12Н-01 в однослойном мультимодальном покрытии уменьшается при увеличении скорости наплавки. Такая зависимость объясняется тем, что с увеличением скорости наплавки уменьшается энергозатраты в покрытие. При скорости наплавки фазы сплава ПГ-12Н-01 80 мм/мин энергозатраты в покрытие достаточны для образования сравнительно большой ванны расплава, в то же время скорость отвердевания довольно велика для образования зернистости структуры, обеспечивающей повышенную микротвердость. При увеличении скорости наплавки до 120 и 160 мм/мин энергозатраты в покрытие уменьшаются. При этом уменьшается размер ванны расплава и увеличивается скорость отвердевания при одном и том же количестве подаваемого порошкового материала. В результате все большую роль играет неполное сцепление материала валиков по границам зерен, которое приводит к уменьшению средней микротвердости фазы сплава ПГ-12Н-01 в мультимодальном покрытии.

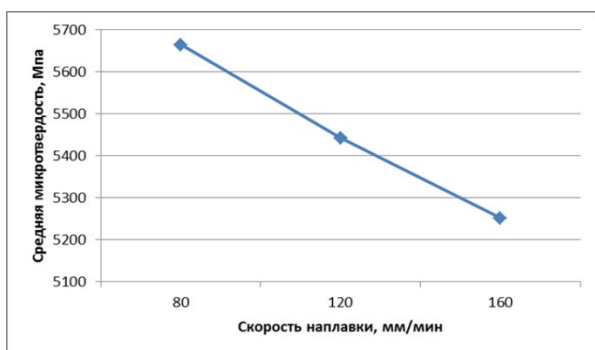


Рисунок 4 – Зависимость средней микротвердости фазы сплава ПГ-12Н-01 от скорости наплавки

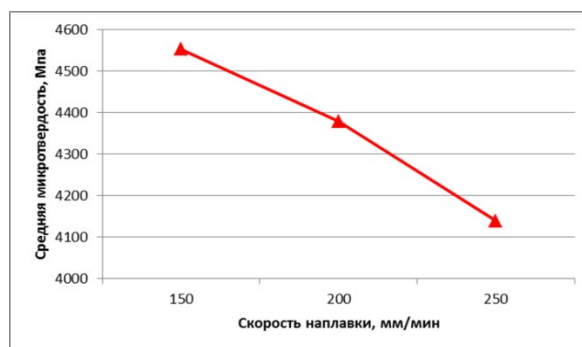


Рисунок 5 – Зависимость средней микротвердости фазы бронзы ПГ-19М-01 в мультимодальном покрытии от скорости наплавки

На рисунке 5 представлена зависимость средней микротвердости фазы бронзы ПГ-19М-01 в мультимодальном покрытии от скорости наплавки. Видно, что средняя микротвердость фазы бронзы ПГ-19М-01 в однослойном мультимодальном покрытии уменьшается с увеличением скорости наплавки. Такой характер зависимости объясняется, видимо, теми же причинами, которые рассмотрены выше для фазы сплава ПГ-12Н-01.

Зависимость средней микротвердости фазы сплава ПГ-12Н-01 в мультимодальном покрытии от шага наплавки представлена на рисунке 6. Наиболее высокие значения средней микротвердости фазы сплава ПГ-12Н-01 наблюдаются при шаге наплавки одноименных/разноименных валиков 2,4/1,2 мм. При уменьшении шага наплавки до 1,8/0,9 мм и при его увеличении до 3,0/1,5 мм, средняя микротвердость фазы самофлюсующегося сплава уменьшается. Скорее всего, при шаге наплавки 2,4/1,2 мм за счет хороших условий нагрева-охлаждения при наплавке соседних валиков в фазе самофлюсующегося сплава мультимодального покрытия создаются условия для формирования оптимальной зернистости структуры, которые обуславливают повышенную величину средней микротвердости. При уменьшении шага наплавки до 1,8/0,9 мм за счет повторных нагревов при наплавке соседних валиков происходит перегрев материала фазы сплава ПГ-12Н-01 с увеличением размеров зерен, что ведет к уменьшению средней микротвердости. Увеличение шага наплавки до 3,0/1,5 мм приводит к тому, что повторные нагревы при наплавке соседних валиков сказываются в меньшей степени, имеет место уменьшение энерговыклада в фазу сплава ПГ-12Н-01. В этом случае начинается неполное сплавление материала валиков из сплава ПГ-12Н-01 по границам зерен, вызывающее уменьшение средней микротвердости.

На рисунке 7 показана зависимость средней микротвердости фазы бронзы ПГ-19М-01 в мультимодальном покрытии от шага наплавки. Как и для фазы сплава ПГ-12Н-01 наивысшая средняя микротвердость наблюдается при шаге наплавки 2,4/1,2 мм. При уменьшении и при увеличении шага наплавки, средняя микротвердость фазы бронзы ПГ-19М-01 уменьшается. Причины такой зависимости объясняются теми же факторами, которые рассмотрены для фазы сплава ПГ-12Н-01.

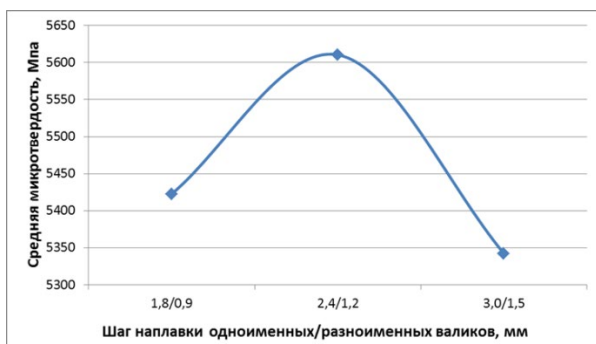


Рисунок 6 – Зависимость средней микротвердости фазы сплава ПГ-12Н-01 в мультимодальном покрытии от шага наплавки одноименных/разноименных валиков



Рисунок 7 – Зависимость средней микротвердости фазы бронзы ПГ-19М-01 от шага наплавки одноименных/разноименных валиков

### Заключение

Проведенные исследования позволяют понять механизм формирования мультимодальных покрытий из разнородных материалов методом лазерной наплавки и влияние режимов лазерной наплавки на микротвердость фаз мультимодального покрытия.

Показано, что в мультимодальных покрытиях из разнородных материалов существует возможность получения периодического изменения микротвердости. При изменении шага наплавки период изменения микротвердости меняется пропорционально шагу наплавки валиков. Полученные результаты позволяют предположить периодичность изменения и других физико-механических свойств таких покрытий. Можно также с достаточной уверенностью говорить, что существует возможность регулирования физико-механических и эксплуатационных свойств, в том числе износостойкости и коэффициента трения, в мультимодальных покрытиях, полученных методом лазерной наплавки.

Изучено также влияние режимов лазерной наплавки на микротвердость фаз мультимодального покрытия (сплава ПГ-12Н-01 и бронзы ПГ-19М-01), увеличение скорости лазерной наплавки приводит к уменьшению средней микротвердости как фазы сплава ПГ-12Н-01, так и фазы бронзы ПГ-19М-01 в мультимодальном покрытии. В зависимостях средней микротвердости от шага наплавки как для фазы сплава ПГ-12Н-01, так и для фазы бронзы ПГ-19М-01 существует диапазон шагов наплавки, в пределах которого средняя микротвердость имеет максимальную величину.

## Литература

1. Ratajski, J. Mechanical properties of antiwear Cr/CrN multimodule coatings / J. Ratajski, A. Gilewicz, P. Bartosik, L. Szparaga // Archives of Materials Science and Engineering. – 2015. – Vol. 75. – I. 2. – P. 35–45.
2. Gilewicz, A. The properties of multi-module and gradient coatings base on CrN/CrCN deposited on nitride 4140 steel / A. Gilewicz, R. Olik, L. Szpraga, J. Ratajski // Problemy Eksploatacji – Maintenance Problems. – 2014. – I. 3. – P. 27–43.

**В.А. Емельянов<sup>1</sup>, А.В. Рогачев<sup>2</sup>, Е.А. Кулеш<sup>2</sup>, Н.Н. Федосенко<sup>2</sup>,  
Д.Г. Пилипцов<sup>2</sup>, А.С. Руденков<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>ОАО «Интеграл», Минск, Беларусь

<sup>2</sup>УО «Гомельский государственный университет  
имени Франциска Скорины», Гомель, Беларусь

## **УГЛЕРОДНЫЕ АЛЮМИНИЙСОДЕРЖАЩИЕ ПОКРЫТИЯ, СФОРМИРОВАННЫЕ В УСЛОВИЯХ ИОННОГО АССИСТИРОВАНИЯ И В СРЕДЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО АЗОТА**

### **Введение**

Углеродные материалы привлекают значительное внимание как научных, так и промышленных сообществ благодаря наличию превосходных электронных, оптических, тепловых и механических свойств. В зависимости от соотношения атомов углерода с  $sp^2$ - и  $sp^3$ -типами гибридизации электрические свойства углеродных покрытий могут изменяться от полуметаллических, характерных для графита, до диэлектрических, как у алмаза.

Для формирования легированных наночастицами аморфных углеродных структур применяются различные методы осаждения. Введение легирующих элементов в состав аморфной углеродной матрицы является эффективным методом получения многофазной нанокристаллической структуры с высокой микротвердостью и высокой пластичностью. Введение азота в структуру а-С покрытий приводит к образованию различных типов химической связи с углеродом, таких как N- $sp^3$ C, пиридиноподобной N, графитоподобной N, что определяет значительную разницу в физических и химических свойствах [1, 2].

Таким образом, целью исследования было изучение процессов взаимодействия ионов/атомов Al, C и N, осаждаемых на подложку с различными энергетическими параметрами, что является актуальной

задачей, решение которой позволит понять процессы, связанные с направленным изменением микроструктуры, химической связи и физических свойств а-C:Al:N покрытия.

### **1. Методика нанесения покрытий**

Покрытия а-C:Al:N были осаждены на кремниевых подложках импульсным катодно-дуговым осаждением по методике описанной в работе [1] при различных частотах работы генератора углеродной плазмы и токах дугового испарителя. В качестве металлического катода в дуговом источнике постоянного тока использовалась металлическая мишень, выполненная из алюминия марки А0 с чистотой 99,9%. Ток дугового разряда при распылении Al мишени изменялся в диапазоне 50÷80 А. В качестве катода в импульсном источнике использовали графитовую мишень с чистотой 99,5%. Нанесение углеродной компоненты покрытия проводили при частоте следования импульсов 3÷15 Гц и числе импульсов 3000. Энергия и концентрация падающих Al и C ионов/атомов на подложку может контролироваться путем регулирования тока мишени и частоты импульсов. Введение азота высокой химической чистоты в растущее покрытие происходило из ионизированного потока, формируемого с помощью ионного источника типа End Hall. При проведении ионного ассистирования давление азота в камере было постоянным и составляло 0,06 Па. Перед нанесением покрытия кремниевую подложку подвергали ультразвуковой обработке в течение 20 мин в ацетоне, этаноле и деионизированной воде. С целью удаления оксидного слоя на поверхности подложки проводилась ионная очистка при парциальном давлении аргона  $6 \times 10^{-2}$  Па в течение 15 мин. После ионной очистки подложку охлаждали до комнатной температуры.

Микроструктуру а-C:Al:N покрытий исследовали методом спектроскопии комбинационного рассеивания с использованием спектрометра SENTERRA (Bruker) с длиной волны лазерного излучения 532 нм и мощностью 10 мВт. Химический состав и типы связей между атомами C, N и Al изучали методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS, PERKIN-ELMER CHI5300) с линией излучения Al K $\alpha$  (1486,6 эВ) и мощностью 250 Вт. Исследование топографии поверхности покрытий проводилось методами атомно-силовой микроскопии.

## 2. Результаты и их обсуждение

При исследовании спектров комбинационного рассеяния а-C:Al:N покрытий, установлено, что спектры имеют схожие формы пиков, лежащих в диапазоне  $1100 \div 1800 \text{ см}^{-1}$  с центром, локализованным при  $1570 \text{ см}^{-1}$ , которые можно представить в виде суммы двух гауссовых функций (пики D и G). Интенсивность спектра комбинационного рассеяния а-C:Al:N покрытий нелинейно изменяется с увеличением тока мишени и частоты импульсов.

При частотах импульсов равной 3 Гц или 15 Гц и токах дугового испарителя 50 и 80 А интенсивность пиков является самой высокой. Это указывает на то, что при высокой средней энергии ионов Al и высоким мгновенным количеством испаренных с поверхности катода ионов C увеличивается содержание  $sp^3$ -C связей в а-C:Al:N покрытии.

Проанализировав результаты математической обработки КР-спектров, можно получить сведения о размере, количестве и степени упорядочения кластеров  $Csp^2$  в аморфном углеродном покрытии. Установлено (таблица 1), что для а-C:Al:N (3 Гц, 80А) покрытия характерно высокое значение отношения  $I_D/I_G$  в сравнении с а-C:Al:N (3 Гц, 50А) покрытием, что определяет меньший размер C- $sp^2$  кластеров в покрытии. Сдвиг центра G пика в область высоких волновых чисел указывает на увеличение содержания  $sp^3$  фазы углерода в покрытии. Покрытие а-C:Al:N (15 Гц, 80А) характеризуется высоким значением отношения  $I_D/I_G$  и сужением G-пика при одновременном смещении его положения G-пика в область низких волновых чисел, что означает увеличение содержания  $Csp^2$  кластеров с меньшим размером [3]. При режиме осаждения (6 Гц, 60А) величина  $I_D/I_G$  принимает наибольшее значение, что указывает на наименьший размер  $Csp^2$  кластеров [4].

Таблица 1 – Математическая обработка КР-спектров с использованием функции Гаусса

Образец	Положение пика G, $\text{см}^{-1}$	$I_D/I_G$	Ширина G пика, $\text{см}^{-1}$
а-C:Al:N (3 Гц, 50 А)	1384,12	3,0	322,51
а-C:Al:N (3 Гц, 80 А)	1367,61	4,6	303,11
а-C:Al:N (6 Гц, 60 А)	1382,53	4,8	332,36
а-C:Al:N (15 Гц, 50 А)	1373,24	2,8	359,54
а-C:Al:N (15 Гц, 80 А)	1387,52	3,9	343,92

Таким образом, при частоте импульсов 6 Гц и токе дугового испарителя 60А большое количество атомов углерода/ионов с низкой энергией адсорбируется и агрегируется на поверхности подложки. Низкая энергия адсорбированных ионов ограничивает возможность перемещения и диффузии на поверхности подложки, и за счет более высокоэнергетических атомов Al или AlN происходит их сжатие и организация в более мелкие кластеры.

Элементный состав полученных a-C:Al:N покрытий показан на рисунке 1.

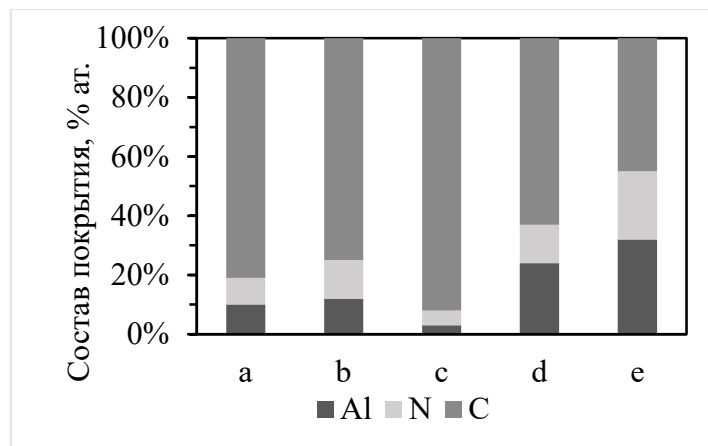


Рисунок 1 – Химический состав покрытий a-C:Al:N:  
a – a-C:Al:N (3 Гц, 50А); b – a-C:Al:N (3 Гц, 80А); c – a-C:Al:N (6 Гц, 60А);  
d – a-C:Al:N (15 Гц, 50А); e – a-C:Al:N (15 Гц, 80А)

Атомное отношения  $nN/nC$  a-C:Al:N покрытий принимает наибольшее значение при более высоком токе работы дугового испарителя, и объясняется тем, что плотный поток высокоэнергетических ионов/атомов Al способствует образованию AlN и увеличивает поглощение атомов N в углеродной матрице. Этот механизм отличается от процесса взаимодействия ионов/атомов при формировании a-C:Ti:N покрытия, так как атомы Ti преимущественно образуют карбид титана и ограничивают взаимодействие N атомов с углеродной матрицей. Для активации процесса взаимодействия между атомами азота и углерода необходимо увеличить степень ионизации азота. Установлено, что при высоких токах дугового разряда и высоких частотах работы генератора углеродной плазмы атомы C рассеиваются на плотном потоке атомов алюминия, что приводит к снижению содержание атомов C в объеме покрытия.

Результат анализа данных РФЭС показывает, что реакционная способность между алюминием и азотом недостаточна для 100 % образования в покрытии AlN и в покрытии присутствует незначитель-



ное количество металлического алюминия. Кроме того, в покрытии присутствует и оксид алюминия, сформированный в результате окисления алюминия в воздушной среде.

Установлено, что при одинаковых частотах импульсов генератора углеродной плазмы, концентрация N-sp<sup>2</sup>C связей зависит от тока дугового испарителя (таблица 2). С ростом тока дугового испарителя происходит формирование потока ионов алюминия высокой плотности, что приводит к образованию N-sp<sup>3</sup>C и пиридиноподобных N–C связей в a-C:Al:N покрытии.

Таблица 2 – Параметры N1s пика для a-C:Al:N, полученных при различных частотах импульсов и токах мишени, в условиях обработки ионами азота

Образец	P1/ (P2+P3)	P3/P2	P1 (эВ) 397,5-398,2 N-sp <sup>3</sup> C		P2 (эВ) 399,1±0,2 пиридиноподобные N		P3 (эВ) 400,4±0,1 графитоподобные N		P4 (эВ) NO или другие NC связи	
			Площадь (%)	FWHM	Площадь (%)	FWHM	Площадь (%)	FWHM	Площадь (%)	FWHM
a-CNAI (3Hz,50A)	1,29	0,78	0,53	1,7	0,23	1,6	0,18	1,4	0,05	1,1
a-CNAI (3Hz,80A)	0,70	1,15	0,39	1,4	0,26	1,5	0,30	2,1	0,05	2,5
a-CNAI (6Hz,60A)	0,25	0,16	0,20	1,2	0,68	1,4	0,11	1,7	0,06	1,5
a-CNAI (15Hz,50A)	0,72	0,86	0,39	1,4	0,29	1,5	0,25	1,7	0,06	2,0
a-CNAI (15Hz,80A)	0,29	0,50	0,21	1,3	0,48	1,6	0,24	1,4	–	–

АСМ-исследование поверхности покрытий показало, что независимо от режимов осаждения поверхности характеризуются однородным распределением частиц разного размера. По поверхности покрытий распределено множество мелких частиц, но на поверхности a-C:Al:N (15 Гц, 50А) и a-C:Al:N (15 Гц, 80А) покрытий присутствуют отдельные частицы большего размера. Мелкие частицы, как правило, представляют соединения углерода и азота, графита, карбида металла и/или нитрида или их смеси. Частицы большего размера, находящиеся на поверхности, образуются за счет микрокапельной фазы присутствующей в потоке металлической или углеродной плазмы. По данным АСМ можно сделать вывод о плотной структуре, характерной для покрытий, полученных при низкой частоте и невысоком токе дугового разряда.

## **Заключение**

В а-C:Al:N покрытии обнаружено формирование нитрида алюминия. Также показано, что при частоте импульсов углеродного испарителя 6 Гц и токе дугового испарителя 60 А размер  $Csp^2$  кластеров в покрытии а-C:Al:N наименьший, но при этом покрытие характеризуется самой высокой микротвердостью. При частоте импульсов 6 Гц и токе мишени равном 60 А отношение  $N-Csp^3/N-Csp^2$  минимально, а значение отношения  $N-Csp^3/N-Csp^2$  для а-C:Al:N покрытия полученного при 3 Гц и токе 50А является самым высоким.

Предложенные способы осаждения алюминий-углеродных покрытий в среде молекулярного и ионизированного азота могут использоваться при модифицировании поверхности металлообрабатывающего инструмента.

## **Литература**

1. Direct observation of  $sp^3$  bonding in tetrahedral amorphous carbon UV Raman spectroscopy / K.W.R. Gilkes [et al.] // Journal of Non-Crystalline Solids. –1998. – Vol. 227–230, Part 1. – P. 612–616.
2. Long-term stability of hydrogenated DLC coatings: Effects of aging on the structural, chemical and mechanical properties / M. Cloutier [et al.] // Diamond and Related Materials. – 2014. – Vol. 48. – P. 65–72.
3. Carbon nitride deposited using energetic species: a reviews on XPS studies / C. Ronning [et al.] // Physical Review B. – Vol. 58. – 1998. – P. 2207–2215.
4. Bonding structure in amorphous carbon nitride: a spectroscopic and nuclear magnetic resonance study / J.C. Sánchez-López [et al.] // Journal of Applied Physics. – 2001. – Vol. 90. – P. 675–681.

**Э.И. Зенькевич<sup>1</sup>, К. фон Борцисковски<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Белорусский национальный технический университет,  
Минск, Беларусь

<sup>2</sup>Институт физики, Технический университет Хемнитца, Германия

## **СПЕКТРОСКОПИЯ ОДИНОЧНЫХ ОБЪЕКТОВ: ОТ МОЛЕКУЛ К ГЕТЕРОГЕННЫМ НАНОСТРУКТУРАМ**

За последние 25-30 лет достигнуты принципиальные успехи в развитии и применении современных методов и возможностей спектроскопии высокого спектрального и пространственного разрешения

при исследовании свойств одиночных органических молекул, нано-объектов (полупроводниковые квантовые точки) и биоструктур (природные светособирающие антенны, мембраны, клетки и т.д.) [1, 2]. В настоящее время в мире имеется несколько научных групп, успешно проводящих такие эксперименты. Высокая значимость и актуальность данного направления фундаментальной науки была отмечена в 2014 г. Нобелевской премией по химии за развитие методов флуоресцентной микроскопии сверхвысокого пространственного разрешения (Eric Betzig, Stefan W. Hell and William E. Moerner). Возможности современных методов многоканальной спектроскопии со сверхвысоким пространственным разрешением (превышающим дифракционный предел) в сочетании с лазерным возбуждением широко продемонстрированы при исследовании оптических свойств и динамики релаксационных процессов для одиночных объектов различной природы и морфологии (органические молекулы-флуорофоры, гетерогенные наноансамбли на основе квантовых точек, природные биоструктуры и природные комплексы) [3, 4].

В докладе излагается краткая история этого направления, отмечается вклад советской школы в развитии спектроскопии высокого спектрального разрешения и рассматриваются основные физические и оптические принципы современных методов спектральной пространственно-разрешенной спектроскопии. В 1950-х годах в СССР был открыт так называемый эффект Шпольского - возникновение квазилинейчатых электронно-колебательных спектров сложных органических молекул при  $C < 10^{-6}$  М в специально подобранных прозрачных жестких матрицах ниже точки кристаллизации (н-парафиновые углеводороды, полистирольные пленки,  $T \leq 77$  К). Молекулы изолированы друг от друга и жестко закреплены в матрице, что позволяет получать квазилинейчатые спектры, состоящие из серий спектральных линий, (напоминающих атомные) и обладающие ярко выраженной индивидуальностью (рисунок 1).

Структура спектра (взаимное расположение и интенсивности линий) дает информацию о внутреннем устройстве молекулы. При этом структура спектра – взаимное расположение и интенсивности линий несут информацию о внутреннем устройстве молекулы. Благодаря этому был осуществлен переход от спектроскопии атомов и простых молекул к спектроскопии сложных органических соединений.

Обсуждается также ряд результатов, полученных как авторами доклада [см. обзор 5], так и другими исследователями, показывающих возможности селективной лазерной спектроскопии при низких тем-

пературах, когда оказывается возможным возбуждать свечение только отдельных ансамблей (сайтов).

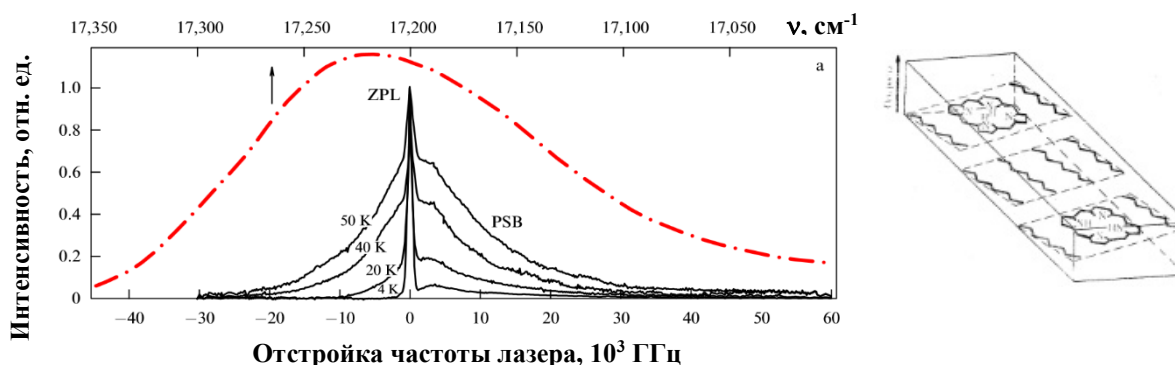


Рисунок 1 – Квазилинейчатый спектр Mg-октаэтилпорфина при низких температурах и узкополосном лазерном возбуждении и внедрение молекул в матрицу

В этом плане несомненный интерес представляют результаты, полученные в нашей группе методами селективного лазерного возбуждения (СЛВ) и выжигания спектральных провалов (ВСП) для димеров тетрапиррольных соединений при гелиевых температурах. На основании полученных результатов установлено, что вероятность направленного ПЭ между идентичными макроциклами в этанбиспорфинах(OEP)<sub>2</sub> при 4,2 К составляет  $k^{\text{экспер}}=1/\tau_S^D=10^{11}\text{c}^{-1}$  и существенно превышает значения  $k^{\text{теор}}$ , рассчитанные по интегралам перекрытия бесструктурных спектров (рисунок 2).

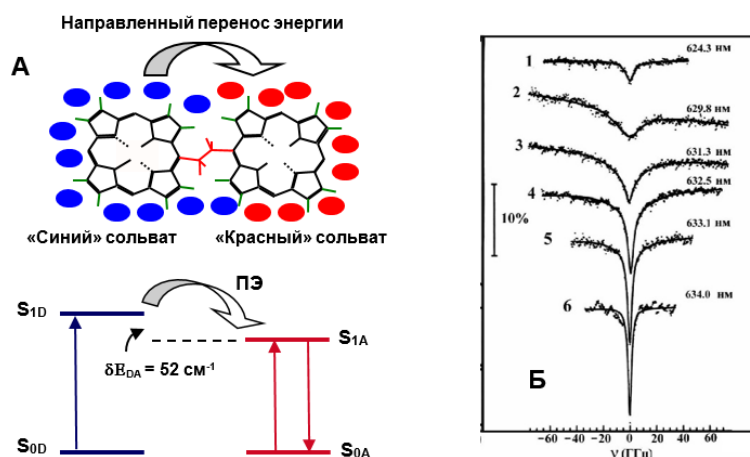
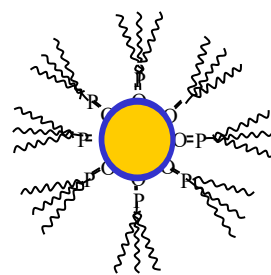


Рисунок 2 – А: Схема направленного переноса энергии (А) для этан-биспорфина (OEP)<sub>2</sub> в смеси тетрагидрофуран-толуол (3:1) при 1,8 К. Б: Зависимость эффективности и полуширины выжигаемого провала от длины волны возбуждения

Полученные результаты показывают, что лазерная спектроскопия одиночных нанобъектов является сверхчувствительным методом изучения физико-химической природы органических молекул (в том числе и тетрапиррольных соединений) при минимальных модификациях структуры и малых концентрациях, когда другие методы (например, ЯМР-, ИК-спектроскопия) оказываются малоинформативными.

В докладе также анализируются экспериментальные результаты по спектральной визуализации и кинетике затухания фотолюминесценции (ФЛ) одиночных квантовых точек (КТ) CdSe/ZnS, стабилизированных триоктил-фосфин оксидом или длинноцепочечным амином (CdSe/ZnS-AM), а также одиночных наноансамблей CdSe/ZnS-AM-PDI на основе КТ CdSe/ZnS-AM и молекул перилен-диимида (PDI). Визуализация и статистический анализ спектров ФЛ одиночных нанобъектов были выполнены на конфокальном микроскопе с временным разрешением до 100 мс/кадр и эффективностью светосбора 10%, сопряженном с детектирующей системой на основе лавинного фотодиода (Perkin-Elmer SPCM-AGR 13). Образцы одиночных КТ и наноансамблей CdSe/ZnS-AM-PDI с молярным отношением  $x=[PDI]/[KT]=1$  получены из толуольных растворов ( $C \sim 10^{-11}$  М) методом «spin coating» при 295 К в полистироле или на кварцевых подложках.



На основании статистического анализа ФЛ индивидуальных КТ показано, что характеристические времена флуктуации интенсивностей находятся в диапазоне  $5 \text{ мс} \leq \langle t_c \rangle \leq 60 \text{ мс}$ . Это означает, что релаксация экситонного возбуждения каждой индивидуальной КТ сопровождается последующими переходами через систему электронных уровней, индуцируемых изменениями микроокружения, и средние времена флуктуации  $\langle t_c \rangle$  являются характеристиками как каждой индивидуальной КТ, так и ее соответствующего микроокружения. Обнаруженная корреляция между затуханием ФЛ и ее относительной квантовой эффективностью для индивидуальных квантовых точек в режиме обратимого мерцания интенсивности («blinking») интерпретируется в рамках модели туннелирования заряда от возбужденной КТ в локальное микроокружение, характеризуемое неоднородным пространственным распределением ловушечных состояний. Эти ловушки находятся в ближайшем микроокружении КТ или в интерфейсном CdSe-ZnS слое, приводя к дальнейшей ионизации заряженной КТ, предотвращенной кулоновской блокадой.

Для КТ проявляется обратимое мерцание интенсивности ФЛ («blinking»), которое прямо свидетельствует о режиме детектирования одиночных центров. Параллельные измерения кинетик затухания (метод «time-tagged time-correlated single photon counting») и временных флуктуаций квантовой эффективности ФЛ для одних и тех же одиночных КТ обнаруживают выраженную корреляцию этих параметров (рисунок 3).

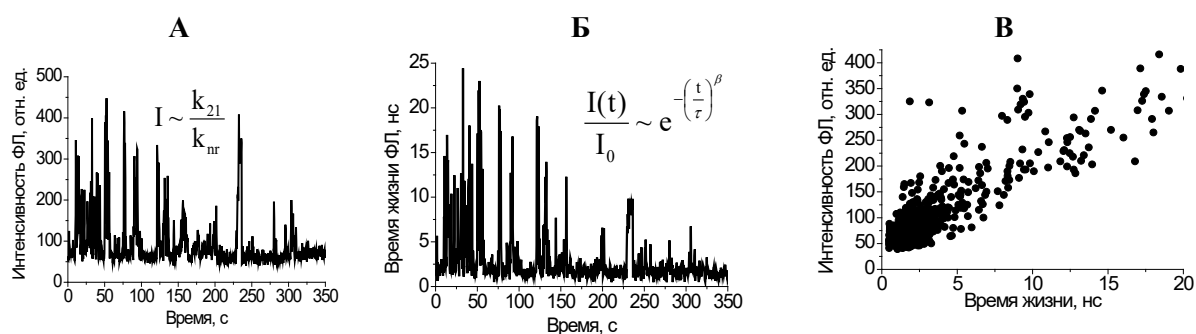


Рисунок 3 – Мерцание интенсивности ФЛ (А) и измеряемых средних времен жизни  $\langle \tau \rangle$  ФЛ (Б) при постоянном лазерном возбуждении, а также корреляция этих величин (В) на основании статистического анализа свечения 23 индивидуальных КТ

Для наноансамблей CdSe/ZnS-AM-PDI с молярным отношением  $x = [PDI]/[КТ] = 1$  обнаруживается корреляция мерцаний интенсивности ФЛ КТ и свечения молекул PDI, а также сокращение времен  $\langle \tau \rangle$  ФЛ, обусловленные безызлучательным переносом энергии электронного возбуждения КТ  $\rightarrow$  PDI. 3). Вариация интенсивности и кинетики затухания ФЛ КТ в индивидуальных наноконкомпозитах (при  $x = \text{const}$ ) при переходе от одного объекта регистрации (spot) к другому связывается с конформационной динамикой молекул PDI при связывании с поверхностью КТ (рисунок 4).

Таким образом, разработанные методы и подходы в спектроскопии одиночных нанообъектов различной морфологии и природы позволяют решать широкий круг междисциплинарных задач в физике, физической химии, оптике и спектроскопии, биофизике, медицинской физике, квантовой информатике, а также осуществлять оперативную диагностику и высокочувствительный спектральный анализ сложных молекулярных систем, а также природных и искусственных нанообъектов. Разработки в этой области характеризуются высокой практической значимостью, поскольку открывают широкие возможности при решении диагностических и других смежных задач материаловедения, биомедицины, нанотехнологий и др.

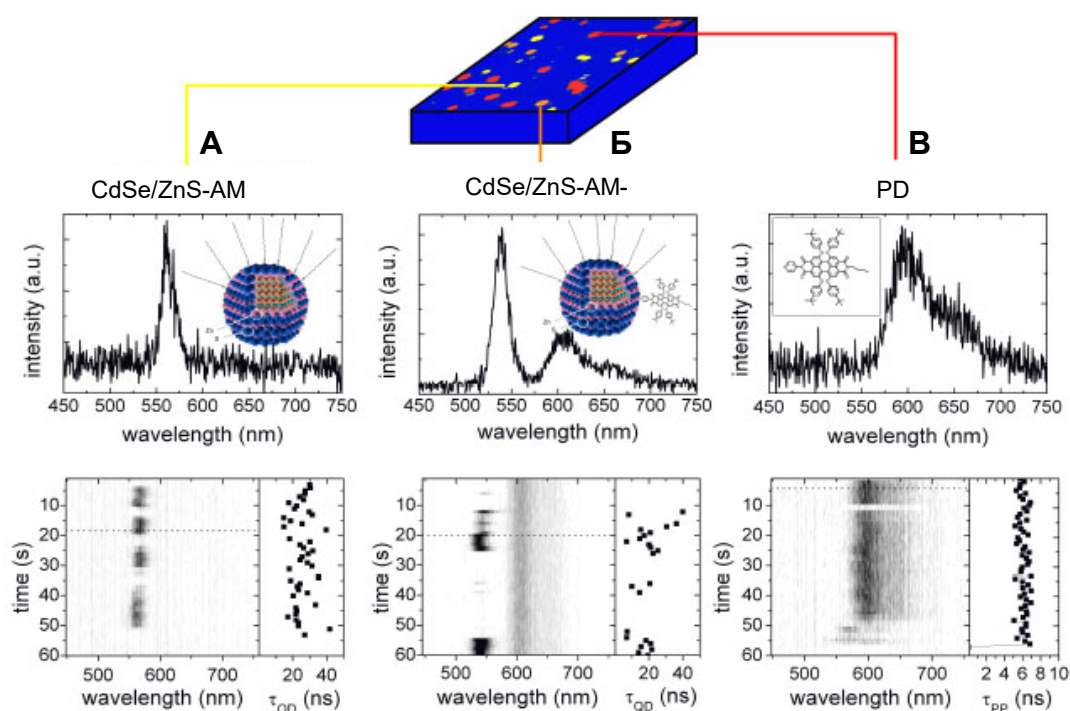


Рисунок 4 – Спектрально-временная динамика полос свечения и кинетики затухания одиночных КТ CdSe/ZnS-AM (А), наноансамблей CdSe/ZnS-AM-PDI (Б) и одиночных молекул перилена дисимида PDI (В), фиксированных на поверхности Si/SiO<sub>2</sub>

Финансовая поддержка работы: ГПНИ «Конвергенция – 2020 3.0.3» (Беларусь) и DFG Priority Unit FOR 877 (Германия).

### Литература

1. Moerner, W.E. A dozen years of single-molecule spectroscopy in physics, chemistry and biophysics / W.E. Moerner // *J. Phys. Chem. B.* – 2002. – Vol. 106. – P. 910–927.
2. Wrachtrup, J. Optical detection of magnetic resonance in a single molecule / J. Wrachtrup, V. von Borczyskowski, J. Bernard, M. Orrit, R. Brown // *Nature.* – 1993. – Vol. 363. – P. 244–245.
3. Von Borczyskowski, C. Formation Principles and Exciton Relaxation in Semiconductor Quantum Dot - Dye Nanoassemblies / C. von Borczyskowski, E. Zenkevich // In: “Quantum Dot Molecules”, Lecture Notes in Nanoscale Science and Technology 14. Springer Series in Materials Science, Eds. Wu, J. and Wang, Z. M. New York: Springer Science+Business Media, 2014. – Vol. 14. – P. 77–148.



4. Zenkevich, E. Self-Assembled Organic-Inorganic Nanostructures: Optics and Dynamics / E. Zenkevich, C. von Borczyskowski (Eds.) // Singapore: Pan Stanford, 2016. – 408 p.

5. Зенькевич, Э.И. Процессы релаксации энергии возбуждения с участием молекул хлорофилла *in vitro*: растворы и самоорганизованные наноансамбли / Э.И. Зенькевич // Российский химический журнал. 2017. – Т. LXI. – С. 110–142.

**И.В. Ивашкевич<sup>1</sup>, В.В. Филиппов<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>УО «Могилевский государственный университет имени А.А. Кулешова», Могилев, Беларусь

<sup>2</sup>УО «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники», Минск, Беларусь

## **СПЕКТРАЛЬНАЯ ЭЛЛИПСОМЕТРИЯ КЛИНОВИДНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПЛЕНОК НА КРЕМНИЕВЫХ ПОДЛОЖКАХ**

### **Введение**

Прозрачные проводящие оксиды металлов являются перспективными тонкопленочными покрытиями в первую очередь в фотовольтаике. В солнечных ячейках прозрачные проводящие плёнки оксидов могут использоваться в качестве электродов и буферных слоёв между электродом и активным материалом ячейки [1-3]. В настоящее время разработано несколько методов формирования тонких пленок, среди которых наибольшее распространение получил метод ВЧ магнетронного распыления. При этом часто наблюдается разнотолщинность пленок по площади (неоднородность по толщине). Как правило, неоднородность можно считать локально клиновидной. Такой подход позволяет, в принципе, рассматривать произвольную зависимость толщины пленки от координат вдоль ее поверхности. Развитию как спектрофотометрических, так и спектроэллипсометрических методов корректного определения оптических характеристик пленок с рассматриваемой неоднородностью посвящен ряд работ [4-7]. При этом в методе эллипсометрии для нахождения оптических постоянных и толщины пленки предварительно необходимо определять матрицу Мюллера исследуемой отражающей системы при нескольких углах падения. При этом измеряемые эллипсометрические параметры зависят от размера освещаемого пятна и его ориентации относительно

направления градиента толщины пленки. Все это значительно усложняет процедуру измерений и обработки измеренных данных. В настоящей работе показаны возможности определения клиновидности по измерениям в разнесенных точках клина и в предположении, что в них можно локально пренебречь клиновидностью пленки, а также применения специального программного приложения к спектроэллипсометру ES-2, которое позволяет довольно простым образом определять клиновидность и толщину пленки, на примере пленок оксида цинка, осажденных на кремниевые подложки методом ВЧ магнетронного распыления в условиях скользящего углового осаждения (GLAD).

## 1. Эксперимент

На спектральном эллипсометре ES-2 были измерены спектры  $\text{tg}\Psi(\lambda)$ ,  $\text{cos}\Delta(\lambda)$  пленок ZnO на кремниевых подложках при угле падения излучения  $70^\circ$  в спектральном диапазоне 400 – 1000 нм. Измерения проводились в трех различных областях (А, В, С) поверхности пленки (рисунок 1). Причем в области С плоскость падения излучения поворачивалась на  $90^\circ$  относительно областей А и В. При этом локальность измерений изменялась с 2,00 мм до 5,00 мм.

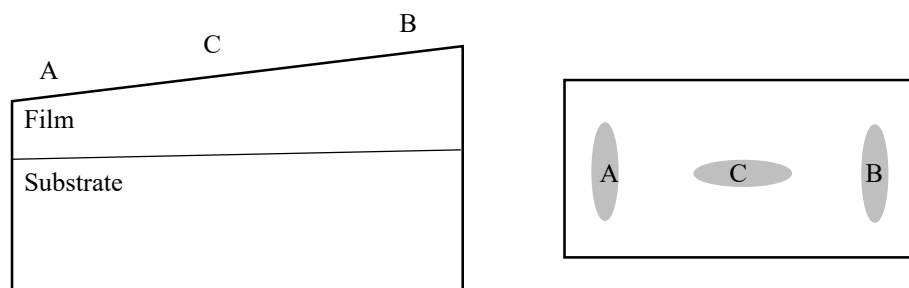


Рисунок 1 – Модель клиновидной пленки на подложке

На рисунке 2 представлены измеренные спектры одного из исследуемых образцов (кривые 1 – область А, 3 – область В, 4 – область С). Несовпадение спектров различных областей поверхности пленки говорит о том, что толщина пленок неоднородна вдоль образца.

## 2. Обсуждение результатов

Обратная задача спектральной эллипсометрии решалась в программном обеспечении эллипсометра ES-2. Неоднородность толщины  $d$  пленки ZnO учитывалась параметром  $dd$ , учитывающим изменение толщины пленки в площади светового пучка.

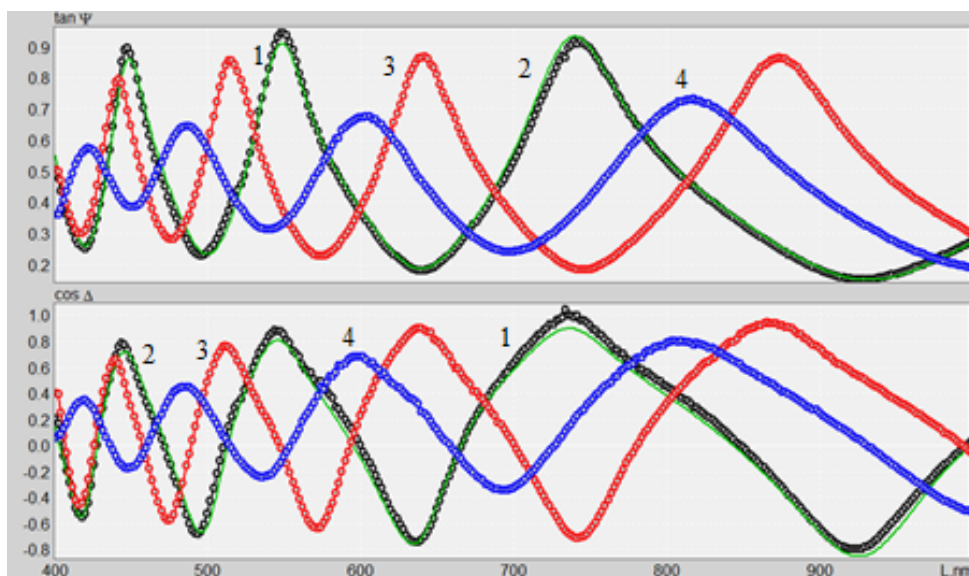


Рисунок 2 – Экспериментальные (1, 3, 4) и рассчитанные (2) спектры  $\text{tg}\Psi(\lambda)$ ,  $\text{cos}\Delta(\lambda)$

Оказалось, что структура пленок ZnO оптимально описывается двуслойной моделью (функционал невязки принимает минимальное значение): подложка – неоднородный слой ZnO ( $d$ ,  $dd$ ) – поверхностный слой ( $d_1$ ), моделируемый бинарной смесью ZnO и воздуха в равных долях. Переходный слой между пленкой и подложкой не обнаруживается. Возможно, он имеет малую толщину, и его параметры не оказывают существенного влияния на измеряемые эллипсометрические параметры. Что говорит о хорошем качестве границ между пленкой и подложкой, в отличие от пленок ZnO, исследуемых в работе [8], сформированных методом ВЧ магнетронного распыления при нормальном падении частиц на кремниевые подложки. Рассчитанная толщина переходного слоя для тех пленок составляла около 20% толщины пленки. Геометрические параметры слоев модели для одного из исследуемых образцов представлены в таблице 1.

Из таблицы видно, что при одинаковой локальности измерений (области А и В) относительный параметр  $dd/d$  остается практически неизменным для любой точки поверхности неоднородной по толщине пленки. При этом на всей поверхности пленки есть поверхностный рыхлый слой с высоким содержанием воздуха в междендритных образованиях оксида цинка, толщина которого составляет около 4% толщины пленки.

Таблица 1 – Геометрические параметры слоев в оптической модели

Параметр	Область А	Область В	Область С
$d$ , nm	540,5	648,9	601,8
$dd$ , nm	39,3	48,0	83,5
$d_1$ , nm	24,5	20,6	20,5
$dd/d$	0,073	0,074	0,14

По модели Коши восстановлен ход дисперсионных кривых показателей преломления и поглощения пленок ZnO (рисунок 3), который хорошо коррелирует с данными, полученными в работе [9]. При этом полученные значения показателя преломления пленок ZnO оказались немного ниже (~ 5%) показателя преломления аналогичных пленок, осажденных на стеклянные подложки в тех же условиях [8].

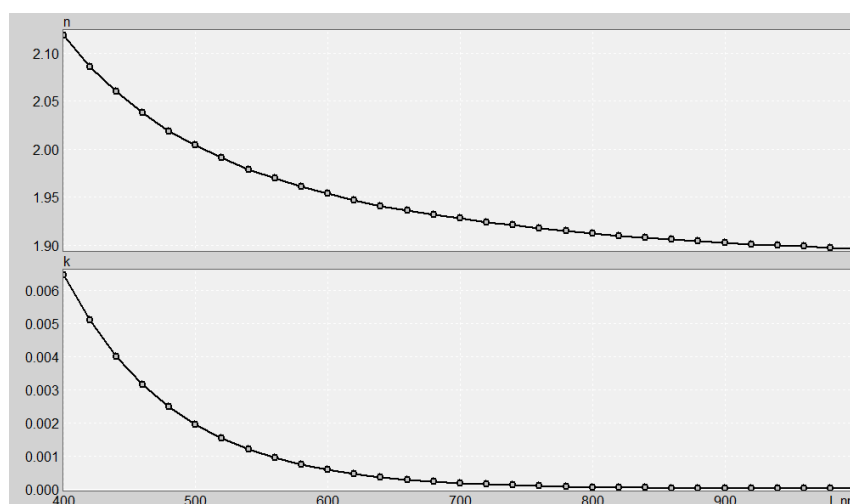


Рисунок 3 – Дисперсионные зависимости показателей преломления и поглощения пленок ZnO

Невязка решения обратной задачи во всех случаях оказалась менее 0,07, что не превышает погрешностей измерения (рисунок 2 кривые 1, 2).

### Заключение

Таким образом, пленки оксида цинка, осажденные на кремниевые подложки, методом ВЧ магнетронного распыления по технологии GLAD оказались клиновидными, при этом неоднородность по толщине пленки можно описать параметром  $dd/d$ . Скользящее угловое осаждение пленок на кремниевые подложки улучшает их адгезию к подложке. На поверхности пленки существует пористый слой, кото-

рый можно смоделировать бинарной смесью ZnO и воздуха в равных долях. Рассчитанный показатель преломления полученных пленок хорошо коррелирует с ранее полученными данными.

### Литература

1. Tadatsugu, M. Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes / M. Tadatsugu // *Semiconductor Science and Technology*. – 2005. – Vol. 20 – P. 35–49.

2. Zhang, F. Recent development of the inverted configuration organic solar cells / F. Zhang, X. Xu, W. Tang // *Solar Energy Materials & Solar Cells*. – 2011. – Vol. 95 – P. 1785–1799.

3. Kim, S. H. Efficiency enhancement in polymer optoelectronic devices by introducing titanium sub-oxide layer / S. H. Kim, S. H. Park, K. Lee. // *Curr. Appl. Phys.* – 2010. – doi:10.1016/j.cap.2009.11.084.

4. Pisarkiewicz, T. Inhomogeneity of amorphous silicon thin films from optical transmission and reflection measurements / T. Pisarkiewicz, T. Stapinski, H. Czternastek, and P. Rava // *J. Non-Cryst Solids*. – 1991. – № 137–138. – P. 619–622.

5. Kushev, D. B. Transmittivity, reflectivities and absorptivities of a semiconductor film with a linear variation in thickness / D. B. Kushev, N. N. Zheleva // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 1995. – Vol. 28. – № 6 – P. 1239–1243.

6. Филиппов, В.В. Учет клиновидности и неоднородности тонких слоев в обратной задаче спектрофотометрии на отражение / В.В. Филиппов, В.П. Кутавичюс // *Оптика и спектроскопия*. – 2002. – Т. 92. – № 3. – С. 510 – 517.

7. Nečas, D. Ellipsometric characterisation of thin films non-uniform in thickness / D. Nečas, D. Franta, V. Buršikova, I. Ohlidal // *Thin Solid Films*. – 2011. – № 519. – P. 2715–2717.

8. Оптические характеристики пленок оксида цинка на стеклянных подложках / Н.И. Стаськов [и др.] // *ЖПС*. – 2018. – Т.85. – Вып.3. – С. 512–519.

9. Исследование структуры пленок ZnO и TiO<sub>x</sub> методами эллипсометрии / И.В. Ивашкевич [и др.] // *Итоги научных исследований ученых МГУ имени А.А. Кулешова 2014 г.: сб. научн. ст. / под ред. Е.К. Сычовой*. – Могилев: МГУ имени А.А. Кулешова, 2015. – С.43–47.

**О.С. Кабанова<sup>1</sup>, И.И. Рушнова<sup>1</sup>, Е.А. Мельникова<sup>1</sup>,  
А.Л. Толстик<sup>1</sup>, А.А. Муравский<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

<sup>2</sup>ГНУ «Институт химии новых материалов» НАН Беларуси,  
Минск, Беларусь

## **ЭЛЕКТРИЧЕСКИ УПРАВЛЯЕМЫЕ ДИФРАКЦИОННЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ НА ОСНОВЕ ПЕРИОДИЧЕСКИХ НЕМАТИЧЕСКИХ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР**

### **Введение**

Оптические элементы на основе нематических жидких кристаллов (ЖК) отличаются компактностью, низким энергопотреблением, невысокой рыночной стоимостью, а также возможностью перестройки оптических параметров, что в совокупности обуславливает их широкое применение для решения как научно-исследовательских, так и прикладных задач современной фотоники [1]. Большой интерес, в частности, представляют тонкопленочные нематические ЖК-структуры с периодической модуляцией ориентации директора, представляющие собой высоко эффективные дифракционные решетки с электрически управляемыми оптическими свойствами [2].

В настоящей работе представлены способы создания динамических дифракционных ЖК-решеток с различными геометриями ориентации директора реализованные на основе технологии фотоориентации нематических жидких кристаллов. Экспериментально и теоретически исследованы поляризационные свойства дифракционных ЖК-решеток в зависимости от величины управляющего электрического напряжения.

### **1. Методики изготовления дифракционных ЖК структур**

На рисунке 1 приведены структурные схемы разработанных дифракционных ЖК-элементов с твист-планарной ориентацией директора (рисунок 1 *a*), а также с планарной ортогональной ориентацией директора в смежных доменах (рисунок 1 *б*). Начальная ориентация молекул нематического жидкого кристалла в ячейках сэндвич-типа с периодически чередующимися микродоменами ( $d=40$  мкм) создавалась методом фотоориентации азокрасителя AtA-2, синтезированного в Институте химии новых материалов НАН Беларуси [3]. Достоинством азокрасителя AtA-2, определившим его выбор в качестве ориентирующего материала, является возможность многократного изме-

нения ориентации молекул посредством поворота плоскости поляризации экспонирующего излучения, что легло в основу формирования выбранных геометрий ориентации директора ЖК в смежных доменах периодических (решетчатых) ЖК-структур.

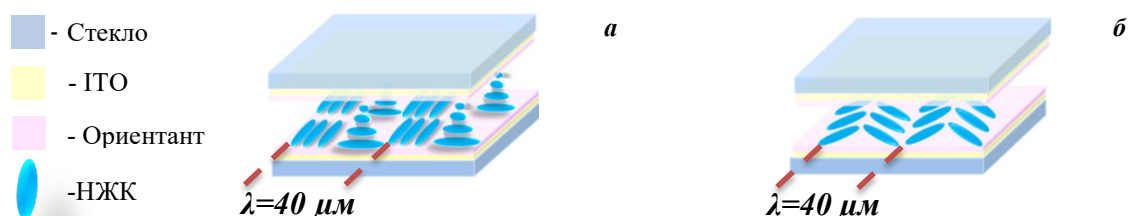


Рисунок 1 – Структурные схемы ЖК-решеток с а) твист-планарной геометрией ориентации директора и б) планарной-ортогональной ориентацией директора

На внутреннюю поверхность стеклянных пластин (рисунок 1) наносился тонкий слой ( $\approx 50$  нм) прозрачного электропроводящего слоя из оксида индия-олова (ITO), благодаря которому под действием внешнего электрического поля длинные оси молекул ЖК переориентируются из планарного положения в гомеотропное (т.е. перпендикулярно плоскости подложек ячейки) согласно эффекту Фредерикса.

Топология ориентации директора, соответствующая начальной твист-планарной геометрии (рисунок 1 а), была реализована в ЖК-ячейках методом фотоориентации тонких пленок азокрасителя AtA-2. Слой ориентанта AtA-2 наносился на стеклянные пластины с прозрачным электропроводящим слоем ITO из 2%-го раствора в N,N-диметилформамиде методом род коутинга. Для удаления следов растворителя производился отжиг образцов при температуре  $t=140^\circ\text{C}$ . Экспонирование верхней подложки (рисунок 2 а) излучением светодиода на длине волны  $\lambda=450$  нм происходило в два этапа: вначале выполнялась однородная засветка образца линейно поляризованным излучением с интенсивностью светового потока  $I=20$  мВт/см<sup>2</sup> в течение  $\tau=20$  с, что соответствовало дозе облучения 0,4 Дж/см<sup>2</sup>; далее поляризатор поворачивался на  $90^\circ$  и происходило повторное экспонирование ячейки через амплитудную маску с П-образным профилем и периодом  $d=40$  мкм, в течение  $\tau=60$  с, что соответствовало дозе облучения 1,2 Дж/см<sup>2</sup>. В областях ячейки, которые закрывалась маской, ориентация молекул азокрасителя не изменялась (фотоориентация 1), в отличие от смежных (немаскированных) областей, где молекулы поворачивались согласно новому направлению колебаний вектора поляризации, что обеспечило планарную ортогональную ориентацию



молекул в периодически чередующихся микродоменах. Изготовление нижней подложки включало: нанесение ориентирующего материала на стеклянную пластину с прозрачным электродом; отжиг образца и облучение линейно поляризованным излучением с интенсивностью светового потока  $I = 20 \text{ мВт/см}^2$  в течение  $\tau = 20 \text{ с}$ , вследствие чего на поверхности формировалась однородная планарная ориентация молекул. Далее собиралась ячейка, где толщина ЖК слоя задавалась спейсерами и составила 7 мкм. Заполнение ячейки нематическим ЖК-материалом НЖК-1289 с анизотропией показателя преломления  $\Delta n = 0,156$  на длине волны  $\lambda = 632,8 \text{ нм}$  осуществлялось в условиях изотропной фазы.

Топология, соответствующая начальной планарной ортогональной ориентации директора в смежных доменах (рисунок 1 б), где директор ЖК составлял угол  $45^\circ$  с осью  $OY$ , была реализована в ЖК-ячейках при помощи технологического процесса, схема которого приведенного на рисунке 2.

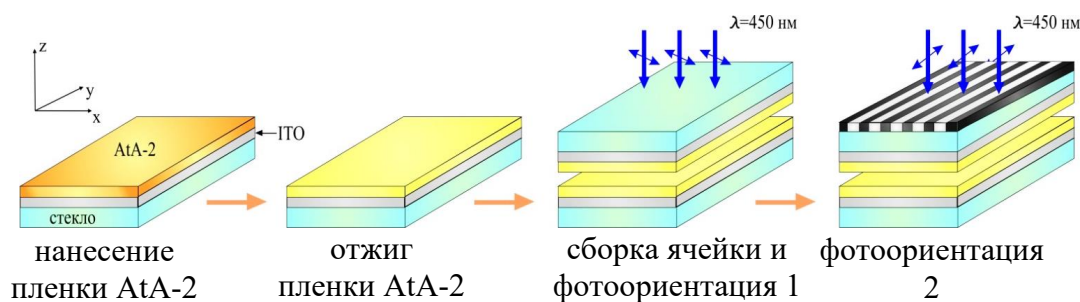


Рисунок 2 – Схема процесса изготовления дифракционных ЖК-ячеек с планарной-ортогональной геометрией ориентации директора в смежных микродоменах

После сборки корпуса ячейки из подложек, покрытых фотоориентантом, производилась однородная засветка образца линейно поляризованным излучением с интенсивностью светового потока  $I = 20 \text{ мВт/см}^2$  в течение  $\tau = 20 \text{ с}$ . Далее поляризатор поворачивался на  $90^\circ$  и производилось повторное экспонирование ячейки через амплитудную маску с П-образным профилем и периодом  $d = 40 \text{ мкм}$  в течение  $\tau = 60 \text{ с}$ . Экспонирование уже собранных ячеек позволило реализовать самосовмещение планарных жидкокристаллических доменов, характеризующихся одинаковым направлением ориентации директора в смежных доменах.

## 2. Экспериментальные результаты

Для экспериментального исследования дифракционных свойств разработанных ЖК-решеток вертикально поляризованное излучение He–Ne-лазера с длиной волны 632,8 нм направлялось перпендикулярно плоскости подложек исследуемой электроуправляемой ЖК-ячейки. Интенсивность дифрагированного излучения регистрировалась при помощи высокочувствительного фотодетектора. На рисунке 3 приведены поляризационные микрофотографии ЖК-решеток с твист-планарной и планарной-ортогональной геометриями ориентации директора соответственно, зарегистрированные при разных значениях управляющего напряжения на ячейках.

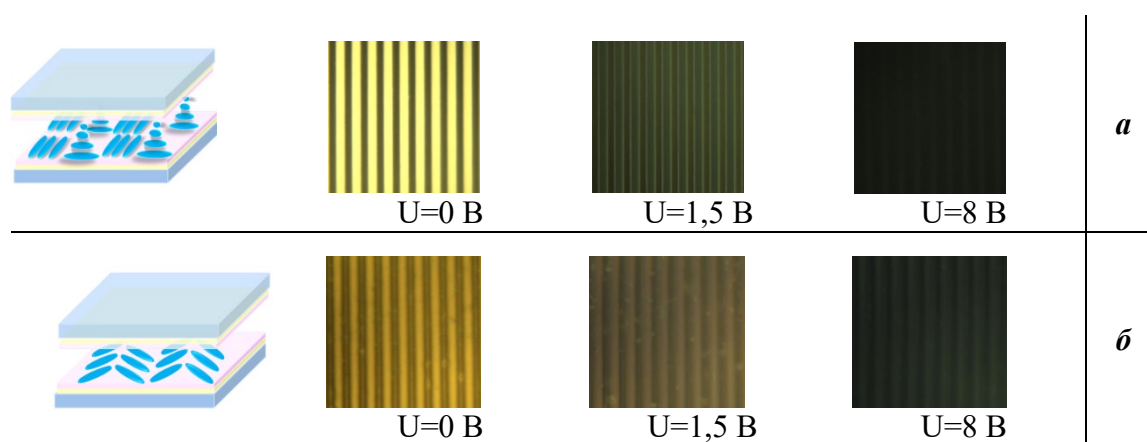


Рисунок 3 – Поляризационные микрофотографии ЖК-решеток (размер области 400X400 мкм) с а) твист-планарной геометрией ориентации директора и б) планарной-ортогональной геометрией ориентации директора при разных управляющих напряжениях  $U$

На рисунке 4 приведена экспериментальная зависимость дифракционной эффективности ЖК-решетки с твист-планарной геометрией ориентации директора от величины управляющего напряжения на ячейке.

Разработанные ЖК-решетки с выбранными геометриями ориентации директора характеризуется высокой дифракционной эффективностью. Так в ЖК-элементе с твист-планарной геометрией ориентации директора дифракционная эффективность для первого порядка дифракции составила  $\eta_1=33\%$  и зарегистрирована с величиной контрастного отношения 520:1.

Также в процессе выполнения работы для ЖК-решетки с твист-планарной геометрией ориентации директора с помощью теоретических и экспериментальных методов были изучены поляризационные диаграммы для нулевого порядка дифракции на выходе ЖК-элемента при

различных управляющих напряжениях. Получено хорошее соответствие между экспериментальными и расчетными данными.

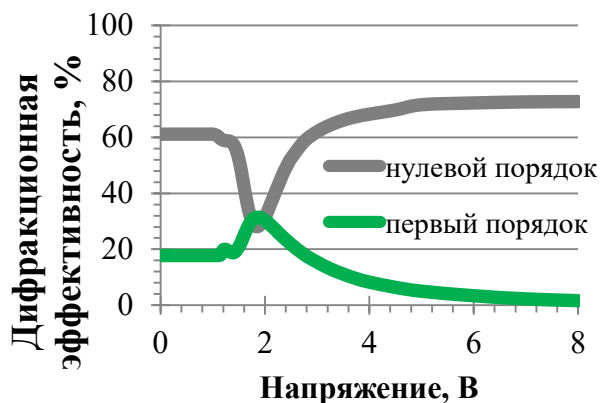


Рисунок 4 – Зависимость дифракционной эффективности  $0^{\text{го}}$  и  $1^{\text{го}}$  порядков для ЖК-решеток с твист-планарной геометрией ориентации директора

### Заключение

В данной работе на основе технологии фотоориентации тонких пленок азокрасителя AtA-2 реализовано два простых и эффективных метода создания периодических (локально-неоднородных) дифракционных ЖК-решеток с различными геометриями ориентации директора.

Разработанные ЖК-решетки с твист-планарной и планарной-ортогональной ориентациями директора в смежных доменах реализуют переключение между нулевым и  $\pm$ первым дифракционными порядками при достаточно низком значении управляющего электрического напряжения ( $U=8$  В) и характеризуются высокими значениями дифракционной эффективностью и величинами контрастного отношения. Экспериментально и теоретически исследованы поляризационные свойства ЖК-решеток в зависимости от величины внешнего электрического напряжения.

Миниатюрные дифракционные ЖК-решетки с электрически управляемыми оптическими свойствами могут быть использованы для создания новейших оптических устройств пространственно-поляризационного управления световыми пучками, включая переключаемые дифракционные компоненты.

### Литература

1. Chigrinov, V.G. Liquid crystal applications in photonics / V.G. Chigrinov // Front. Optoelectron. China. – 2010. – Vol. 3. – № 1. – P. 103–107.
2. Simulation and optimization of liquid crystal gratings with alternate

twisted nematic and planar aligned regions / J. Li [et al.] // Appl. Opt. – 2014. – Vol. 53. Is. 22. – P. E14–E18.

3. Electrically controlled spatial-polarization switch based on patterned photoalignment of nematic liquid crystals / E.A. Melnikova [et al.] // Appl. Opt. – 2016. – Vol. 55. – Is. 23. – P. 6491–6495.

**Н.М. Казючиц, М.С. Русецкий, О.В. Королик,  
В.Н. Казючиц, А.М. Зайцев\***

Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

\*The College of Staten Island, New York, USA

## **СРАВНЕНИЕ ОТЖИГА С ДАВЛЕНИЕМ И БЕЗ ДАВЛЕНИЯ НА ПРИМЕРЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ АЛМАЗОВ Ib ТИПА**

### **Введение**

Алмаз, будучи метастабильной фазой углерода, переходит в графит при нагревании. Для снижения графитизации высокотемпературный отжиг проводят при стабилизирующем алмазную фазу давлении. Отжиг при высоком давлении и высокой температуре (НРНТ отжиг) требует дорогостоящего оборудования и квалифицированного обслуживающего персонала. Устранение технических проблем НРНТ отжига стимулирует разработку методов отжига алмазов при атмосферном давлении в простых высокотемпературных печах (ЛРНТ отжиг). Происходящие в алмазе процессы при НРНТ и ЛРНТ отжигах различаются с точки зрения термодинамики. Возникает очевидный вопрос, какие дефекты формируются в алмазах при НРНТ и ЛРНТ отжигах? Ниже приведены результаты прямого сравнения трансформации дефектов в синтетических алмазах типа Ib, подвергнутых НРНТ и ЛРНТ отжигам в одинаковых температурно-временных режимах.

### **1. Подготовка, отжиг и методы исследования образцов**

Исследования были выполнены на пластинах, вырезанных вдоль плоскости (100) из центральной части монокристалла алмаза Ib типа, синтезированного в ООО «АдамасИнвест» [1]. После механической полировки толщина пластин составляла около 500 мкм. Одна пластина была отожжена в аппарате для синтеза алмазов при давлении 5.2 ГПа и температуре 1870 °С в течение 4 часов (НРНТ отжиг), другая – в графитовой печи НТТ-G10 [2] при той же температуре в атмосфере водорода в течение 3.5 часов (ЛРНТ отжиг). Для исследования

примесно-дефектного состава алмазов до и после отжига использовали спектроскопию поглощения в ультрафиолетовом-видимом (УФ-вид) и инфракрасном (ИК) спектральных диапазонах, катодо- и фотолюминесценцию (КЛ/ФЛ), комбинационное рассеяния света (КРС).

## 2. Результаты и обсуждение

Фотографии исследованных пластин до и после отжига показаны на рисунке 1.

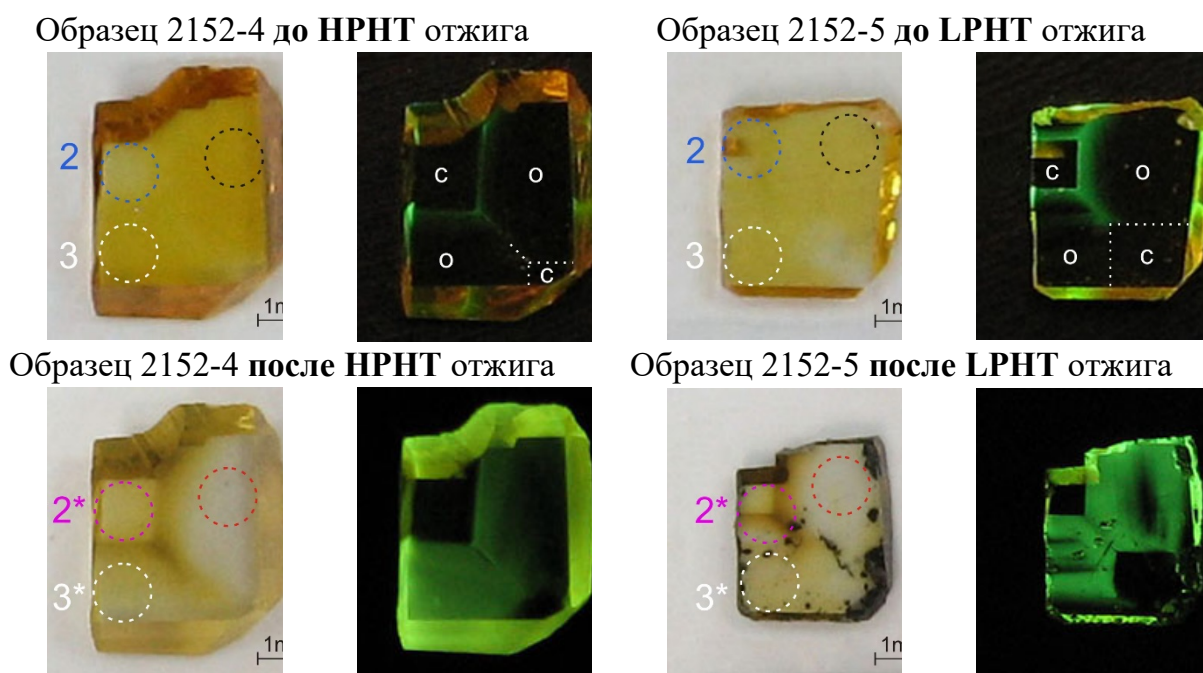


Рисунок 1 – Оптические и ФЛ изображения образцов алмаза до (верхняя строка) и после (нижняя строка) НРНТ (слева) и ЛРНТ (справа) отжига; области измерений показаны окружностями

Фотографирование проводилось на белом фоне при дневном освещении и на черном нелюминесцентном фоне при освещении излучением лазера с длиной волны 337 нм. В последнем случае ФЛ изображения содержали хорошо различимые кубические (обозначены «с») и октаэдрические (обозначены «о») сектора роста. До отжига обе пластины не содержали визуально наблюдаемых дефектов за исключением зарождающейся трещины в пластине 2152-5 (область измерений 2). Октаэдрические сектора пластин были желтого цвета, кубические – светло-желтого. Зеленая ФЛ на границах секторов роста, связанная с никельсодержащими центрами излучательной рекомбинации [3], имела резкую границу со стороны кубического сектора роста в



центре пластин и размытую со стороны октаэдрических секторов. Это связано с преимущественным захватом никеля октаэдрическими секторами роста при синтезе кристалла [3].

После НРНТ отжига никаких серьезных повреждений не произошло: поверхность пластины стала слегка матовой, но без следов графитизации. ЛРНТ отжиг оказался более разрушительным: откололись кусочки пластины вдоль её периметра, видны следы графитизации, особенно существенной на границах секторов и на плоскостях (111). Цвет кубических секторов после НРНТ и ЛРНТ отжигов практически не изменился. Цвет октаэдрических секторов стал светло-желтым или почти бесцветным. В обоих случаях проявилась темно-желтая граница между секторами роста в центре кристалла. Зелёная ФЛ распространилась по всем октаэдрическим секторам роста. Распределение интенсивности ФЛ неоднородно и отражает распределение никеля, захваченного во время роста кристалла. В кубические сектора зеленая ФЛ не распространилась. Вследствие этого, границы между кубическими и октаэдрическими секторами роста четко обозначились на ФЛ изображениях.

Визуально наблюдаемые изменения цвета пластин после отжига отражены также в спектрах УФ-вид поглощения. Как видно из рисунка 2, до отжига поглощение обеими алмазными пластинами начиналось в окрестности 500 нм с постепенным увеличением в коротковолновой области. Это связанное с С-дефектами поглощение больше в октаэдрических секторах (кривые 1) и меньше в кубических секторах (кривые 2). После отжига спектры поглощения кубическими секторами практически не изменились (кривые 2\*), тогда как поглощение октаэдрическими секторами (кривые 1\* и 3\*) значительно сместилось в коротковолновую область.

Поглощение октаэдрическими секторами после отжига похоже на поглощение природными алмазами типа IaA [3], что свидетельствует об агрегации азота при обоих отжигах. Напротив, незначительное изменение спектров поглощения кубическими секторами свидетельствует о медленных процессах агрегации. Спектры из областей с ФЛ (кривые 1\* и 3\*) содержат широкие полосы поглощения при 430, 340 и 309 нм, характерные для никельсодержащих алмазов, отожденных при высоких температурах [3]. Высокая температурная стабильность полос поглощения 430, 340 и 309 нм является причиной темно-желтого цвета на границах секторов, который нельзя полностью устранить при высокотемпературном отжиге.

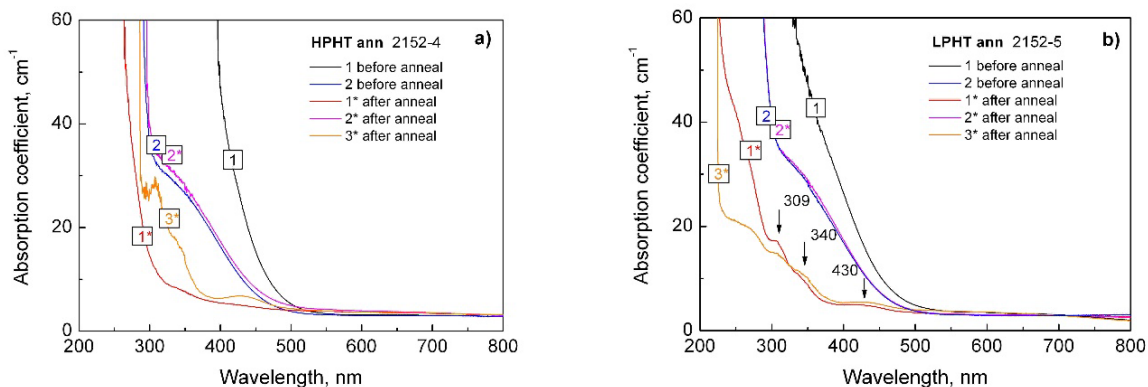


Рисунок 2 – Спектры поглощения в УФ-вид диапазоне до (кривые 1, 2) и после (кривые 1\*, 2\*) НРПТ (а) и ЛРПТ (b) отжигов; номера спектров соответствуют областям измерений, показанным на рисунке 1

На рисунке 3 показаны типичные ИК спектры поглощения до и после отжига. До отжига октаэдрические сектора обеих пластин (кривые 1) содержали примесь азота преимущественно в С-форме в количестве 150-145 ppm.

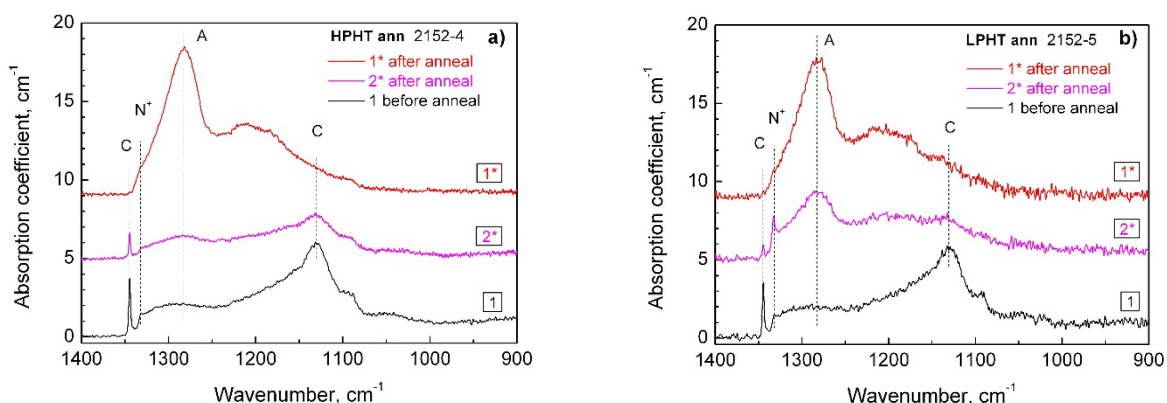


Рисунок 3 – Спектры поглощения в ИК диапазоне до (кривые 1) и после (кривые 1\*, 2\*) НРПТ (а) и ЛРПТ (b) отжигов; номера спектров соответствуют областям измерений, показанным на рисунке 1

Доля агрегированного в А-форму азота составляла около 1-2%. После отжига примесь азота в октаэдрических секторах (кривые 1\*) обеих пластин находилась преимущественно в А-форме. Степень агрегации азота в кубических секторах после отжига значительно ниже, чем в октаэдрических. Одинаковая трансформация спектров поглощения в результате НРПТ и ЛРПТ отжигов свидетельствует об приблизительно одинаковых процессах агрегации азота из С- в А-форму в обоих случаях. Меньшая степень агрегации азота в кубических секторах согласуется с визуально наблюдаемым остаточным желтым



цветом этих областей и связана с отсутствием никеля в кубических секторах роста, который ускоряет процесс агрегации [3].

На рисунке 4 приведены спектры КЛ из октаэдрических секторов роста до и после отжига пластин. Спектры КЛ обеих пластин до отжига имели одинаковый вид, характерный для выращенных из никельсодержащих расплавов синтетических алмазов Ib типа [3]. Основное излучение было связано с примесью Ni: центр 484 нм и дуплет при 884 нм. Оба центра имеют простую атомную структуру и, согласно [3], содержат один атом Ni.

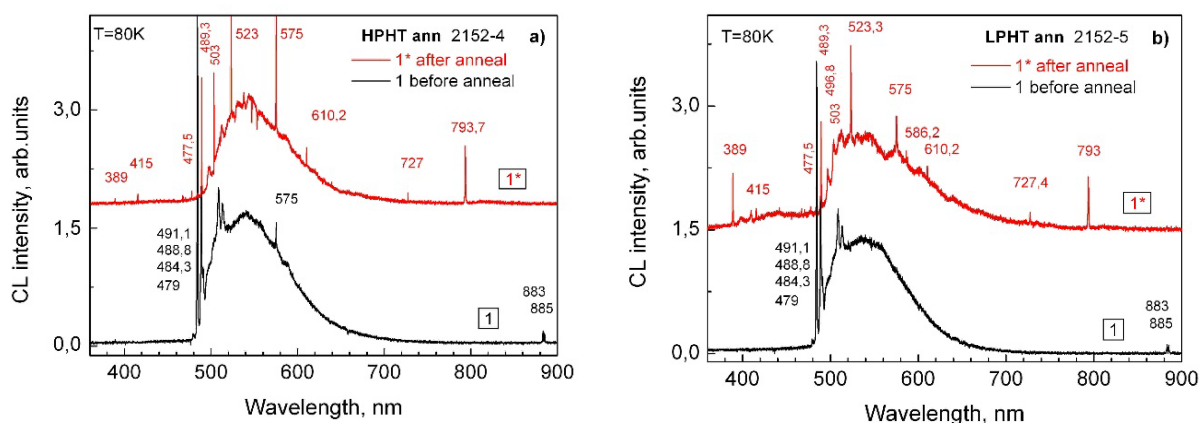


Рисунок 4 – Спектры КЛ из октаэдрических секторов роста до (кривые 1) и после (кривые 1\*) НРНТ (а) и ЛРНТ (б) отжигов; номера спектров соответствуют областям измерений, показанным на рисунке 1

После НРНТ и ЛРНТ отжигов спектры КЛ трансформировались приблизительно одинаково в обоих случаях. Центры 484 и 884 нм с простой атомной структурой отождились, появился центр 389 нм, связанный с междоузельными атомами азота, и центры 575, 503 и 415 нм, в состав которых, наряду с вакансией, входят один, два и три атома азота, соответственно [3]. Появились никельсодержащие центры 477.5, 489.3, 496.8, 523.3, 727.4, 793 нм, в которых, наряду с никелем, содержатся А-агрегаты азота [3]. Появление этих центров в спектрах КЛ является следствием агрегации азота как при НРНТ, так и при ЛРНТ отжиге. Регистрация центра 415 нм свидетельствует об образовании В-дефектов с более глубокой, чем А-форма, агрегацией азота.

Спектры ФЛ (рисунки не приведены) из близко расположенных областей кристалла, независимо от вида отжига (НРНТ или ЛРНТ), также имели практически одинаковый вид. Октаэдрические сектора, захватывающие больше примесей при росте кристалла, отличались от кубических большим количеством и разнообразием центров ФЛ. После обоих видов отжига спектры ФЛ из кубических секторов роста

содержали азот-вакансионные центры с линиями 415, 503, 575 и 637 нм и никельсодержащие центры с линиями 477.5, 484, 489 и 523 нм. В октаэдрических секторах роста доминировало излучение с линиями 415, 417.2, 477.5, 489, 496.3, 496.7, 523, 575, 639.2, 727.3, 746.9, 793.5, дуплет 883-885 нм. Атомная структура указанных центров приведена в [3].

Существенная разница между отжигом НРНТ и ЛРНТ заключалась в большей ширине линии ФЛ в последнем случае. Линии от вакансионных центров 415, 496.3, 503, 575, 638, 429, 793.5 нм уширились в 1,3-2 раза. Следует отметить, что ширина линии  $1332\text{ см}^{-1}$  КРС, отражающая структурное совершенство кристаллической решетки алмаза, не изменилась после ЛРНТ отжига и составляла около  $1.80\text{ см}^{-1}$ . Поэтому уширение линий ФЛ не может быть отнесено к изменению всей кристаллической решетки алмаза после ЛРНТ отжига, а связано, по-видимому, с процессами дефектно-примесной перестройки в локальном окружении некоторых центров. Такими процессами могут быть зарождение графитовой фазы или скопление водорода в окрестности точечных вакансионных дефектов при ЛРНТ отжиге.

### **Заключение**

Поведение основных дефектов, связанных с азотом и никелем, в синтетическом алмазе Ib типа при температурах отжига около  $1900\text{ }^{\circ}\text{C}$  существенно не зависит от давления. Основное различие между НРНТ и ЛРНТ отжигами состоит в структурной целостности отожженных алмазов и их графитизации. Уширение некоторых линий ФЛ после ЛРНТ отжига, по-видимому, связано с процессами дефектно-примесной перестройки в локальном окружении соответствующих центров ФЛ.

### **Литература**

1. ООО «АдамасИнвест» [Электронный ресурс] / Официальный сайт ООО «АдамасИнвест». – Режим доступа: <http://www.adamas.by> – Дата доступа: 09.10.2018.
2. MEO Engineering Company, Inc. [Electronic resource] / Official site of MEO Engineering Company, Inc. – Mode of access: [http://www.freudlabs.com/high\\_t\\_equipment](http://www.freudlabs.com/high_t_equipment). – Date of access: 09.10.2018.
3. Zaitsev A.M. Optical Properties of Diamonds: A Data Handbook. – Springer Science & Business Media, 2001.

**Д.Л. Коваленко<sup>1</sup>, В.Е. Гайшун<sup>1</sup>, В.В. Васькевич<sup>1</sup>, А.С. Русыкин<sup>1</sup>,  
М.И. Москвичёв<sup>1</sup>, Mhin S.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>УО «Гомельский государственный университет  
имени Франциска Скорины», Гомель, Беларусь

<sup>2</sup>Korea Institute of Industrial Technology, Siheung, Republic of Korea

## **ВЛИЯНИЕ АРМИРУЮЩИХ ДОБАВОК В ВИДЕ ПОРОШКОВ ОКСИДА ТИТАНА И УГЛЕРОДА НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЗАЩИТНЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ПОКРЫТИЙ**

### **Введение**

Проблема повышения коррозионной и термостойкости деталей из металлов и сплавов, является весьма актуальной и ее решение традиционными методами, использующимися в машиностроении, как показывает практика, не всегда эффективно и зачастую связано с большими материальными затратами. В последние годы значительно возрос интерес к разработке новых методов обработки рабочих поверхностей узлов изделий, в числе которых важное место занимают методы вакуумного осаждения функциональных покрытий, приводящие к изменению структуры и состава поверхностных слоев и, в конечном счете, к повышению эксплуатационных характеристик изделий использующихся в условиях агрессивных сред. Большое распространение среди методов защиты имеют покрытия, а одной из прогрессивных и быстроразвивающихся методов получения покрытий с заданными свойствами является золь-гель метод. С использованием этого метода становится возможным создавать многослойные покрытия, состоящие из слоев разного состава для улучшения не только адгезионных свойств, но и для придания получаемым материалам улучшенных физико-химических и структурно-прочностных характеристик по сравнению с существующими методами защиты поверхности [1].

### **1. Синтез золь-гель покрытий**

Для синтеза защитных композиционных покрытий использовали пленкообразующие растворы на основе металлоорганических соединений кремния и титана. Гидролиз в растворах проводили с использованием воды в присутствии растворителя. После созревания, в приготовленные растворы вводили армирующие добавки: мелкодисперсный порошок углерода (20–30 масс. %) и оксид титана (10–20 масс. %), для придания получаемым покрытиям дополнительных защитных свойств.

Нанесение защитных золь-гель покрытий на подложки может осуществляться несколькими способами. В зависимости от необходимого эффекта выбирается определенный материал покрытия (прекурсор) и технология нанесения золь-гель пленки. Композиционные покрытия на металлических подложках 100x50 мм сформировали методом распыления с последующей сушкой потоком горячего воздуха с температурой 200–250 °С в течении 10-15 минут.

## 2. Исследование структурно-механических свойств полученных покрытий

### 2.1 Исследование адгезии к подложке

Испытание адгезии может выполняться в целях контроля качества, но, как правило, более предпринимается для соблюдения промышленных стандартов и технических условий заказчика. Для определения адгезии используют метод решетчатого надреза и метод параллельных надрезов [2].

Результаты испытания показали, что все полученные покрытия имеют самый высокий класс адгезии согласно ISO 2409:2013 – Класс 0 (края надрезов полностью гладкие; ни один из квадратов в решетке не отслоился).

### 2.2 Измерение толщины полученных покрытий

Так как получаемые композиционные покрытия по толщине близки к лакокрасочным покрытиям контроль толщины проводили с использованием толщиномера CAEdt-156.

Таблица 1 – Результаты исследования толщины силикатных покрытий

Образец		Толщина, мкм
TiO <sub>2</sub> покрытие		12,3
SiO <sub>2</sub> покрытие		20,5
TiO <sub>2</sub> покрытие	+ порошок TiO 10 масс.%	21,7
	+ порошок TiO 20 масс.%	21,4
	+ порошок углерода 20 масс.%	29,5
	+ порошок углерода 30 масс.%	30,2
SiO <sub>2</sub> покрытие	+ порошок TiO 10 масс.%	45,2
	+ порошок TiO 20 масс.%	47,8
	+ порошок углерода 20 масс.%	35,0
	+ порошок углерода 30 масс.%	34,6

Результаты исследований показали, что наибольшей толщиной обладают силикатные покрытия на основе диоксида кремния с добавлением оксида титана. Однако использование тех же добавок при легировании покрытий на основе диоксида титана уже не вносит существенный вклад в толщину покрытий. Увеличение концентрации порошка в обоих случаях несущественно влияет на толщины исследуемых силикатных покрытий.

### 2.3 Исследование твердости полученных покрытий

Из многочисленных методов испытаний твердости были выбраны два метода. Первый метод определения твердости методом Виккерса.

Исследование проводили на покрытиях, сформированных на алюминиевых подложках. Результаты измерения твердости по Виккерсу полученных композиционных покрытий представлены в таблице 2, оказываемая нагрузка на поверхность равна 100 г.

Таблица 2 – Результаты измерения твердости по Виккерсу

Образец		Твердость по Виккерсу, МПа
Без покрытия		332
TiO <sub>2</sub> покрытие		405
SiO <sub>2</sub> покрытие		577
TiO <sub>2</sub> покрытие	+ порошок TiO 10 масс.%	425
	+ порошок TiO 20 масс.%	441
	+ порошок углерода 20 масс.%	403
	+ порошок углерода 30 масс.%	407
SiO <sub>2</sub> покрытие	+ порошок TiO 10 масс.%	674
	+ порошок TiO 20 масс.%	671
	+ порошок углерода 20 масс.%	699
	+ порошок углерода 30 масс.%	711

Результаты исследования твердости по Виккерсу показывают, что использование в качестве армирующих добавок порошков оксида титана и углерода увеличивает твердость получаемых покрытий на основе SiO<sub>2</sub> на 100 - 130 МПа в зависимости от концентрации. Введение армирующих порошков в покрытия на основе TiO<sub>2</sub> не оказывает существенного влияния на твердость получаемых покрытий.

Второй метод, распространен в лакокрасочной промышленности,

твердость покрытия сравнивают с твердостью карандаша. При испытаниях используют набор карандашей с различной твердостью, как базис для сравнения. Твердость покрытия соответствует твердости карандаша, который еще не повреждает покрытие [3].

Карандаши используются с твердостями в диапазоне от 6В до 9Н. На твердость могут повлиять атмосферные условия (температура и влажность), поэтому все пленки должны подготавливаться, испытываться в одинаковых условиях.

Оригинальный метод Вольфа-Виборна, основанный на том же принципе, отличается только тем, что твердость определяется по самому мягкому карандашу, который уже оставляет след на поверхности. Результаты измерения твердости с помощью карандаша представлены в таблице 3.

Результаты испытания твердости по методу Вольфа-Виборна показали, что полученные покрытие на основе  $TiO_2$  имеет твердость 4Н, а покрытие на основе  $SiO_2$  – 6Н. Введение армирующих добавок в покрытия на основе  $TiO_2$  и  $SiO_2$  приводит к увеличению твердость на 1Н, при этом концентрация не оказывает влияния на итоговую твердость покрытий.

Таблица 3 – Результаты измерения твердости

Образец		Твердость
TiO <sub>2</sub> покрытие		3Н
SiO <sub>2</sub> покрытие		5Н
TiO <sub>2</sub> покрытие	+ порошок TiO 10 масс.%	4Н
	+ порошок TiO 20 масс.%	4Н
	+ порошок углерода 20 масс.%	4Н
	+ порошок углерода 30 масс.%	4Н
SiO <sub>2</sub> покрытие	+ порошок TiO 10 масс.%	6Н
	+ порошок TiO 20 масс.%	6Н
	+ порошок углерода 20 масс.%	6Н
	+ порошок углерода 30 масс.%	6Н

#### 2.4 Исследование механической прочности покрытий методом истирания

Для определения механической прочности защитных покрытий применяют склерометрический метод и (или) метод истирания. Наиболее подходящими методами определения механической прочности покрытий являются те, которые основаны на определении прочности покрытий к истиранию. Это ближе к реальным условиям

как изготовления разнообразных изделий с покрытиями, так и их эксплуатации.

Прочность полученных в работе защитных золь-гель покрытий определялась методом истирания резиновым наконечником, изготовленным из пищевой резины средней плотности, через батистовую прокладку при следующих параметрах: частота вращения, 300 об/мин, общее число оборотов – 6000, нагрузка на наконечник, 200 г, расстояние от оси вращения, 5 мм.

По результатам исследования механической прочности можно сделать вывод, что полученные покрытия обладают высокой механической стойкостью к истиранию.

### **Заключение**

Исследование адгезии показало, что все полученные покрытия имеют самый высокий класс адгезии согласно ISO 2409:2013 – Класс 0 (края надрезов полностью гладкие; ни один из квадратов в решетке не отслоился). Установлено, что толщина покрытий варьируется от 21 до 45 мкм и зависит от состава покрытия и наполнителя. Использование в качестве армирующих добавок порошков оксида титана и углерода увеличивает твердость получаемых покрытий на основе SiO<sub>2</sub> на 100 - 130 МПа в зависимости от концентрации. Результаты испытания показали, что полученные покрытия на основе TiO<sub>2</sub> имеют твердость 4Н, покрытие на основе SiO<sub>2</sub> – 6Н. Исследование механической прочности показало, что полученные покрытия обладают высокой механической стойкостью к истиранию более 6000 циклов.

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект Т16КОР-003).

### **Литература**

1. Антикоррозионные золь-гель SiO<sub>2</sub> покрытия для защиты металлических поверхностей / Д.Л. Коваленко [и др.] // Известия Гомельского государственного университета имени Ф. Скорины. – 2011. – №6 (69). – С. 94–97.
2. ГОСТ 31149-2014 (ISO 2409:2013). Материалы лакокрасочные. Определение адгезии методом решетчатого надреза. – Введ. 01.09.2015. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2015. – 12 с.
3. ГОСТ Р 54586-2011 (ISO 15184:1998) Материалы лакокрасочные. Метод определения твердости покрытия по карандашу. – Введ. 01.09.2011.



**В.И. Кондратенко, Е.Л. Тихова**  
 УО «Гомельский государственный университет  
 имени Франциска Скорины», Гомель, Беларусь

## ГИРОТРОПНАЯ МЕТАСРЕДА

### Введение

В настоящее время достаточно пристальное внимание уделяется проблеме построения искусственных моделей оптических сред в радиодиапазоне (метасреды) на основании применения проводящих элементов различной формы с размерами, меньшими длины волны электромагнитного излучения. Известный интерес представляет моделирование оптических процессов в радиодиапазоне, как с точки зрения изучения соответствующих механизмов взаимодействия электромагнитных волн с веществом, так и с точки зрения построения структур с новыми свойствами. В работах [1-2] теоретически рассматривается возможный механизм гирации в среде с планарной структурой на основе представления среды в виде совокупности слоев с анизотропией проводимости, развернутых друг относительно друга на малый постоянный угол. Показано, что такая структура может быть описана, как совокупность последовательно размещённых идеальных поляризаторов, развёрнутых на некоторый угол, в общем случае - не постоянный. Получены рекуррентные формулы для расчета параметров, пропускания и отражения данной многоэлементной структуры

$$\Gamma_{n+1} = \Gamma_n + \frac{\theta_n^2 \Gamma_{\text{эфф}}}{1 - \Gamma_n \Gamma_{\text{эфф}}} \quad \text{и} \quad \theta_n^2 = \frac{\theta_n \theta_{\text{эфф}}}{1 - \Gamma_n \Gamma_{\text{эфф}}}, \quad (1)$$

где

$$\theta_{\text{эфф}} = \frac{-2i \cos \alpha \sin \varphi e^{i2\varphi}}{1 - \cos^2 \alpha e^{i2\varphi}} = 2iA \cos \alpha \sin \varphi, \quad (2)$$

$$\Gamma_{\text{эфф}} = -\frac{\sin^2 \alpha e^{i2\varphi}}{1 - \cos^2 \alpha e^{i2\varphi}} = A \sin^2 \alpha, \quad (3)$$

$$A = \frac{-e^{i2\varphi}}{1 - \cos^2 \alpha e^{i2\varphi}}. \quad (4)$$

В диапазоне радиочастот планарный поляризатор легко реализуется в виде решетки равноудаленных проводников с расстоянием между ними, значительно меньшим половины длины волны электромагнитного излучения. Данное обстоятельство позволило провести моделирование гиротропной структуры СВЧ на основе дискретных решётчатых элементов, а также сравнение полученных экспериментальных данных с результатом расчёта.

## 1. Экспериментальное исследование

Моделирование проводилось в диапазоне частот от 5-ти до 10 ГГц. Предварительно был произведен расчёт пропускания для структур с различным количеством поляризаторов в соответствии с выражением (1). На рисунке 1 представлены соответствующие зависимости пропускания для четырёхэлементной структуры в зависимости от угла разворота элементов и фазовой задержки волны между элементами. Следует отметить, что подобные зависимости были рассчитаны и для структур с иным количеством элементов- от трёх до десяти.

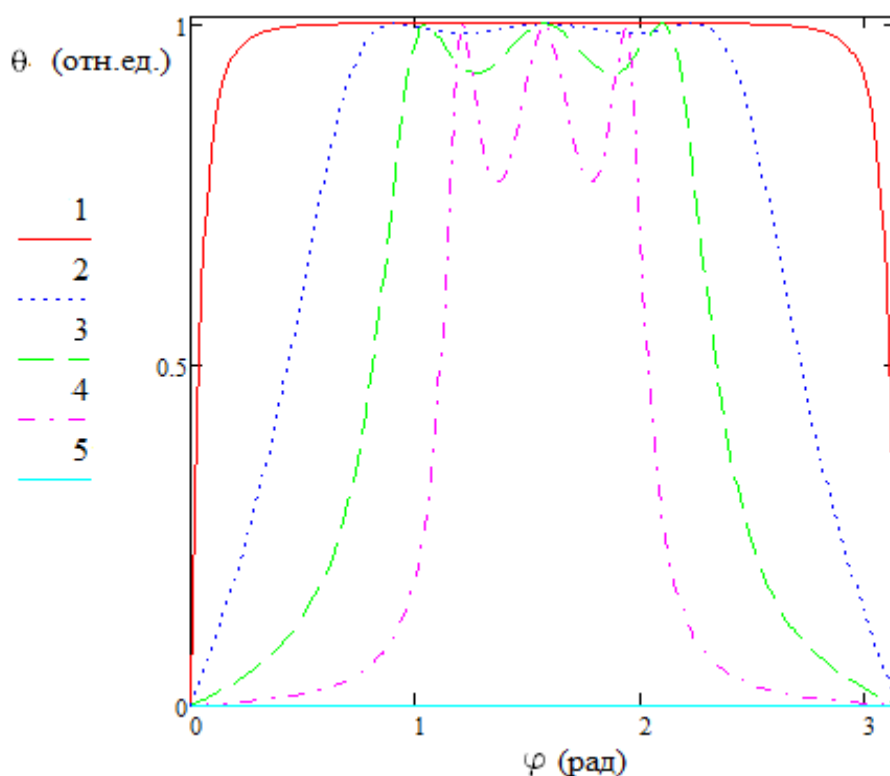


Рисунок 1 – Зависимость коэффициентов прохождения от фазовой задержки  $\varphi$  для четырех решеток, где угол  $\alpha = 10^\circ, 30^\circ, 45^\circ, 60^\circ, 90^\circ$  для кривых 1,2,3,4, и 5 соответственно

При выборе условий эксперимента исходили из принципа разумной достаточности. Четырёхэлементная система поляризаторов позволяет реализовать поворот поляризации на  $90^\circ$  (угол разворота при этом составляет  $30^\circ$ ) с высоким коэффициентом пропускания в достаточно широкой полосе частот. Прогнозное значение полосы прозрачности соответствует в этом случае расстоянию между элементами от  $0,4$  до  $0,6 \lambda$  что позволяло судить о полосе прозрачности с динамическим диапазоном по частоте не хуже 1,5. Минимальное расстояние

между поляризующими элементами определялось толщиной несущей конструкции (пенопласт). Исследования проводились в диапазоне частот 4-8 ГГц. Установка содержала генератор качающейся частоты, что позволяло исследовать частотную зависимость. В качестве приемной и излучающей антенн использовались рупорные антенны, развязка по ортогональной поляризации для которых составила не менее 23-х децибелл. Фоновое излучение было на пределе чувствительности прибора – не выше -31дБ. В целом результат вполне соответствовал ожидаемому. В диапазоне 4-6 ГГц ослабление при повороте плоскости поляризации на  $90^\circ$  составляло от 0,2 до 1,0дБ. При этом на исходной поляризации ослабление было не хуже 22дБ. На частоте порядка 6,9 ГГц пропускание резко снижалось, затем приобретало нерегулярно осциллирующий характер, что не соответствовало сделанным расчётам.

## **2.Обсуждение результатов**

В целом зависимость коэффициента пропускания структуры из четырёх поляризаторов соответствует расчётному. Неравномерность пропускания составила величину ниже ожидаемой, и, таким образом, моделируемая метасреда в полосе прозрачности весьма хорошо отвечает заявленным свойствам, и может служить моделью процессов вращения плоскости поляризации в средах с планарной структурой. Вместе с тем, поведение в области высоких частот существенно отличается от расчётного. Согласно расчёту, отмеченная частотная зависимость пропускания имеет квазипериодический характер, поскольку фазовый набег в пространстве между элементами структуры пропорционален частоте. Тем не менее- этого не происходит. Объяснением этому может служить дискретность самих поляризующих решеток. При высоких частотах – уменьшение длины волны- теряются поляризующие свойства этих решёток. Следует учитывать, что ослабление ортогонально поляризованной волны носит экспоненциальный характер, а потому возбуждение токов в элементах решёток может носить более сложный характер за счёт непосредственной связи между всеми элементами. На такую возможность указывает и малость неравномерности пропускания в полосе прозрачности. Особенности поведения пропускания в области низких частот на эксперименте имеют существенно менее выраженный характер, чем это следует из расчетов.

## **Заключение**

Проведенное теоретико-экспериментальное исследование в целом подтверждает справедливость сделанных предположений о возможности описания эффекта вращения плоскости поляризации на основе представления гиротропной среды в качестве совокупности идеальных поляризаторов. Вместе с тем, результаты натурального эксперимента свидетельствуют о наличии неучтённых факторов при построении модели, что выражается в существенном отличии экспериментальных данных в области высоких частот от расчётных. В области первого окна (низкие частоты) прозрачности совпадение результатов расчёта и эксперимента вполне удовлетворительно.

## **Литература**

1. Кондратенко, В.И. Волноводная теория гирации / В.И. Кондратенко // Известия Гомельского государственного университета имени Ф.Скорины. – 2015. – № 6(93). – С.121–124.

2. Ефимович, К.А. Модель планарной гиротропной среды в диапазоне СВЧ / К.А. Ефимович, Н.С. Колесник, В.И. Кондратенко // Юбилейная научно-практическая конференция, посвященная 85-летию Гомельского государственного университета имени Франциска Скорины (Гомель, 17 июня 2015 г.): материалы: в 4 ч. Ч. 4 / редкол.: О.М. Демиденко (гл. ред.) [и др.]. – Гомель: ГГУ им. Ф. Скорины, 2015. – С.34–37.

**М.П. Купреев**

УО «Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины», Гомель, Беларусь

## **ВЫСОКОПОРИСТЫЙ АБРАЗИВНЫЙ ИНСТРУМЕНТ ИЗ ЭЛЕКТРОКОРУНДА И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ В ПРОИЗВОДСТВЕ**

### **Введение**

Шлифование является одной из самых распространенных операций, базирующихся на принципах абразивной обработки. Прецизионное (тонкое) шлифование характеризуется, прежде всего, малым припуском на обработку: 0,22 мм для круглого наружного и 0,01 мм для внутреннего шлифования. При таком малом припуске необходимо обеспечить определенную точность геометрической формы детали:

для валов – отклонение от круглости 0,0006 мм, отклонение от цилиндричности 0,002 мм на длине 500 мм; для отверстий – отклонение от круглости 0,001 мм. Тонкое шлифование, кроме того, позволяет получить низкий уровень шероховатости поверхности: 0,04-0,08 мкм. Технологические возможности такого процесса заключаются в том, что абразивный круг малой зернистости способен срезать слой металла толщиной 0,0005 мм. Однако для достижения таких условий необходимо, чтобы точность технологической оснастки отвечала требованиям прецизионного шлифования. Особенно сложно обеспечить размерную точность и шероховатость поверхностного слоя при внутреннем шлифовании. Одна из причин этого – нестабильность технологического процесса, вызванная износом абразивного инструмента при обработке внутренних поверхностей весьма малых размеров. Анализ отечественной и зарубежной практики показал, что одним из путей повышения стойкости абразивного инструмента является совершенствование технологии его изготовления за счет применения новых связок, изменения режимов термообработки, создание определенной поровой структуры и др.

Цель работы – отработка технологических режимов изготовления прецизионного абразивного инструмента повышенного качества.

### **1. Прецизионный абразивный инструмент из электрокорунда и его физико-механические свойства**

Прецизионное шлифование осуществляют кругами из абразива зернистостью 180-125 мкм (крупнозернистый), 100-62 мкм (среднезернистый) и 50-14 мкм (мелкозернистый). Для повышения режущих свойств прецизионные круги изготавливают высокопористыми. Поры в таких кругах создаются различными наполнителями, выгорающими в процессе термической обработки [1, 2, 3]. Преимущества такого абразивного инструмента: большая глубина резания, снижение опасности прижога и микротрещин, улучшение удаления стружки, лучшее проникновение СОЖ (в случае использования) и меньший удельный износ. Высокопористый керамический инструмент применяется для обработки:

мягких металлов: красная медь, алюминий, титан, легированные стали, мягкие сплавы;

вязких материалов: пластмасса, дерево, резина, кожа и др.;

конструкционных материалов, чувствительных к структурно-фазовым превращениям, термодинамическим дефектам.

Область применения: глубинное шлифование, профильное глубинное шлифование, круглое наружное шлифование, плоское шлифование деталей без возможности охлаждения, обработка высокоточных и ответственных деталей, прецизионное шлифование, резьбошлифование и зубошлифование.

На сегодняшний день ведущими изготовителями прецизионного абразивного инструмента являются международные компания «Винтертур Шляйфтехник АГ» «Meister-Abrasives», «Нортон», «Пферд». Этот инструмент все шире применяется на предприятиях РБ. Для его изготовления используется электрокорунд, формокорунд, SG-абразивы, кубитрон, эльбор, алмаз и др. Формокорунд, SG-абразивы состоят из микрочастиц корунда (менее 5 мкм), получаемые методами золь-гель технологии или корундовой спеченной керамики. Они отличаются высокой режущей способностью и самозатачиваемостью. Однако, «спечённые абразивы» чрезвычайно дороги и абразивный инструмент на их основе, как правило, применяется на прецизионных операциях. Так, на ОАО "САЛЕО-ГОМЕЛЬ" для высокоточной шлифовки нажимного диска и других деталей используются высокопористые прецизионные шлифовальные круги фирмы «Meister-Abrasives» с параметрами IG45x10x21/M12 по цене 41,06 евро за шт. Они изготавливаются из кубического нитрида бора (эльбора) зернистостью 55...46 мкм и имеют высокую пористость (12 - 15 структура). Концентрация эльбора 100 %. Также на ОАО "САЛЕО-ГОМЕЛЬ" для высокоточной шлифовки шаровой опоры используются высокопористые прецизионные шлифовальные круги фирмы «Нортон» 3NQ120K8VS3 с размерами 6 60\*50\*25 и с рабочей скоростью 45 м/с. Отработавший круг 3NQ120K8VS3 представлен на рисунке 1.

Он состоит из частиц электрокорунда со средним размером 80 мкм, закрепленных керамической связкой. Структура круга пористая, размер пор 0,14 – 0,20 мм. Керамическая связка прочная, но круг в процессе работы не засаливается.

С целью замены на ОАО "САЛЕО-ГОМЕЛЬ" кругов 3NQ120K8VS3 «Нортон» кругами отечественного производства исследование и отработка технологических режимов изготовления прецизионных кругов проводилась на образцах кругов с размерами 6 60\*50\*25. Для исследования выбран порошок электрокорунда зернистостью F90 (160 мкм), а в качестве выгорающего наполнителя – новый органический наполнитель с размером частиц 250-320 мкм. (рисунок 2). Размер частиц наполнителя превышает размер

абразивного зерна в 2...3 раза, что позволяет получить высокопористый абразивный материал.



Рисунок 1 – Круг «3NQ120K8VS3» фирмы «Нортон»

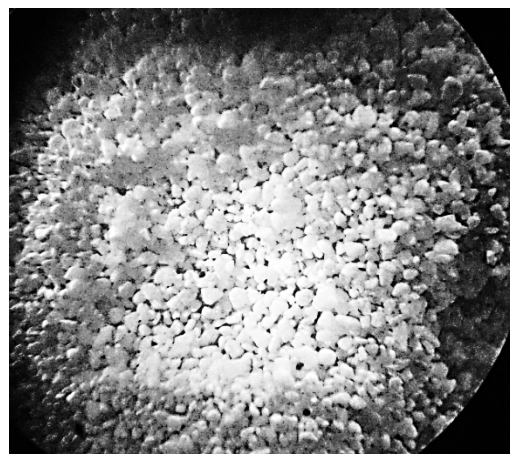


Рисунок 2 – Органический порообразующий наполнитель с размерами частиц 0,25 – 0,32 мм

На рисунке 3 представлен экспериментальный образец шлифовального круга с размерами 60\*50\*25, изготовленного из белого электрокорунда А25 зернистостью F90. Для создания высокой пористости в формовочную массу вводилось 16 % (по массе) представленного на рисунке 2 порообразующего органического наполнителя с размером частиц 250 – 320 мкм. На рисунке 4 представлена поровая структура шлифовального круга, изготовленного из зерна F90. Поры достаточно равномерно расположены по объему круга и по величине в 3...5 раз превышают размер абразивных частиц.



Рисунок 3 – Экспериментальный шлифовальный круг 60\*50\*25

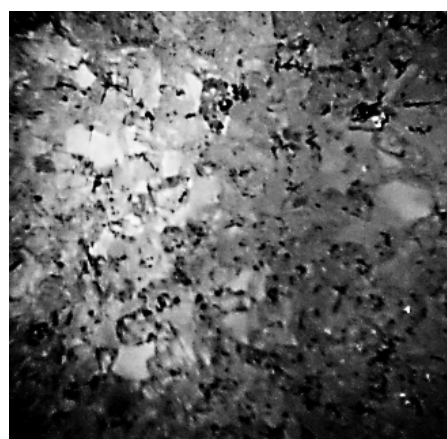


Рисунок 4 – Поровая структура прецизионного шлифовального круга 60\*50\*25



Термообработка спрессованных шлифовальных кругов проводилась по режиму, подобранному с учетом скорости разложения и выгорания порообразующего наполнителя. Скорость подъема температуры в диапазоне обжига 200 – 600 °С не превышала 30 град/ч. Все экспериментальные круги не разрушились и не деформировались во время сушки и последующего обжига при скорости подъема температуры во время обжига 30 °С - 150 °С в час.

В результате микроскопических исследований установлено, что при содержании порообразующего наполнителя в формовочной массе в пределах 16 % после его выгорания ширина стенок между порами соответствует или меньше размерам пор. Абразивный материал приобретает при этом очень развитую губчатую структуру. Крупные поры в полученных мелкозернистых абразивных кругах заключены между стенками из абразивно-керамической массы (шлиф-зерно, цементированное связкой).

В таблице 1 представлены характеристики экспериментального круга. Твердость кругов ниже F (ВМ), номер структуры 13. Усадка кругов при обжиге составила 0,5 %.

Эти круги испытаны на ОАО "САЛЕО-ГОМЕЛЬ". По стойкости и режущей способности они не уступают кругам 3NQ120K8VS3 (импортным аналогам). По результатам производственных испытаний определены направления дальнейшей корректировки технологических режимов по изготовлению высокопористого прецизионного инструмента, аналогичного кругам 3NQ120K8VS3.

Таблица 1 – Структура шлифовального круга 6 60\*50\*25, изготовленного на разработанной легкоплавкой связке С10У

Содержание связки в формовочной массе, масс. %	Объем материала круга, см <sup>3</sup>	Масса круга, г	Масса абразивного зерна, г	Объем абразивного зерна		Масса связки, г	Объем связки,		Объем пор, %	№ структуры
				см <sup>3</sup>	%		г	%		
14	84,47	142,06	122,2	30,5	36,2	19,9	9,9	11,8	52,1	13

### Заключение

В процессе исследований решен комплекс технологических задач, необходимых для изготовления качественного прецизионного абразивного инструмента с высокими режущими свойствами, связанный с

использованием нового порообразующего органического наполнителя и высокопрочной легкоплавкой керамической связки. Изготовлены и испытаны в производственных условиях образцы прецизионных кругов, аналогичных по параметрам импортным IG45x10x21/M12 фирмы «Meister-Abrasives» и 3NQ120K8VS3 фирмы «Нортон». По своим эксплуатационным характеристикам они соответствуют импортным аналогам.

Разработка имеет импортозамещающий и экспорт ориентированный характер. Область применения: машиностроение, абразивное производство.

### Литература

1. Бакуль, В.Н. Основы проектирования и технология изготовления абразивного и алмазного инструмента / В.Н. Бакуль. – М.: Машиностроение, 1975. – 296 с.

2. Любомудров, В.Е., Васильев Н.Н. Абразивные инструменты и их изготовление / В.Е. Любомудров, Н.Н. Васильев. – М-Л: Машгиз, 1953. – 352 с.

3. Старков, В.К. Шлифование высокопористыми кругами / В.К. Старков. – М.: Машиностроение, 2007. – 688 с.

**Т.Л. Кушнер**

УО «Брестский государственный технический университет»,  
Брест, Беларусь

## **ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ В ПОВЕРХНОСТНО-БАРЬЕРНЫХ СТРУКТУРАХ In/CuIn<sub>3</sub>Se<sub>5</sub>, In/CuGa<sub>3</sub>Se<sub>5</sub>, In/CuGa<sub>5</sub>Se<sub>8</sub>**

### **Введение**

В настоящее время основные закономерности фотопроводимости в полупроводниках можно считать установленными и хорошо изученными. Создаются высокочувствительные фотодетекторы, которые находят широкое применение в науке и технике. Наиболее актуальным становится изучение фотопроводимости и фотоактивного поглощения в неоднородных системах, например, в гетероструктурах на основе уже изученных полупроводников.

Выпрямляющие контакты между металлом и полупроводником (барьеры Шоттки) находят широкое распространение в микроэлек-

троники, в выпрямителях СВЧ диапазона, интегральных схемах. Последние на основе полупроводниковых приборов с барьером Шоттки по многим параметрам и характеристикам превосходят схемы на биполярных структурах. Контакты металл-полупроводник особенно перспективны для применения в качестве сверхбыстродействующих импульсных и высокочастотных элементов. В этом направлении исследований, особенно, если это касается новых полупроводниковых материалов, имеется целый ряд физических проблем, требующих своего теоретического и экспериментального решения. В данной статье приведены результаты исследований фоточувствительных поверхностно-барьерных структур  $\text{In/CuIn}_3\text{Se}_5$ ,  $\text{In/CuGa}_3\text{Se}_5$ ,  $\text{In/CuGa}_5\text{Se}_8$ .

### 1. Основная часть

Для создания фоточувствительных структур  $\text{In/CuIn}_3\text{Se}_5$ ,  $\text{In/CuGa}_3\text{Se}_5$ ,  $\text{In/CuGa}_5\text{Se}_8$  из выращенных кристаллов [1, 2] вырезали плоскопараллельные пластинки, которые механически шлифовали и полировали, а затем подвергали обработке в полирующем травителе состава  $\text{Br}_2:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}=1:3$ . Средние размеры пластин после такой обработки составляли  $5 \times 5 \times 0,5-1$  мм. Использовали также зеркальные плоскости сколов. В этом случае какой-либо обработке поверхности пластин не подвергались. Структуры получали вакуумным термическим напылением металлического индия (толщина слоя 1–2 мкм) на поверхность кристаллов, находившихся при комнатной температуре и не подвергавшихся какому-либо нагреву при напылении слоев, что позволяло не принимать в учет возможность образования на границе слоя с подложкой других фаз. Омические контакты создавались пайкой контактных проводников с помощью сплава на основе галлия (рисунок 1).

Измерение фотоэлектрических свойств указанных поверхностно-барьерных структур осуществлялось на установке, собранной на базе монохроматора SPM–2. Методика и описание схемы измерений приведены в [3].

Все зарегистрированные спектры пересчитывались на равное число падающих квантов, либо на одинаковую интенсивность излучения. Линейность зависимости фотоответа от интенсивности излучения достигалась подбором соответствующего нагрузочного сопротивления. Мощность падающего на образец излучения регулировалась с помощью набора нейтральных светофильтров. Спектральное разрешение, реализованное при исследовании созданных нами структур, составляло  $\sim 1$  мэВ.

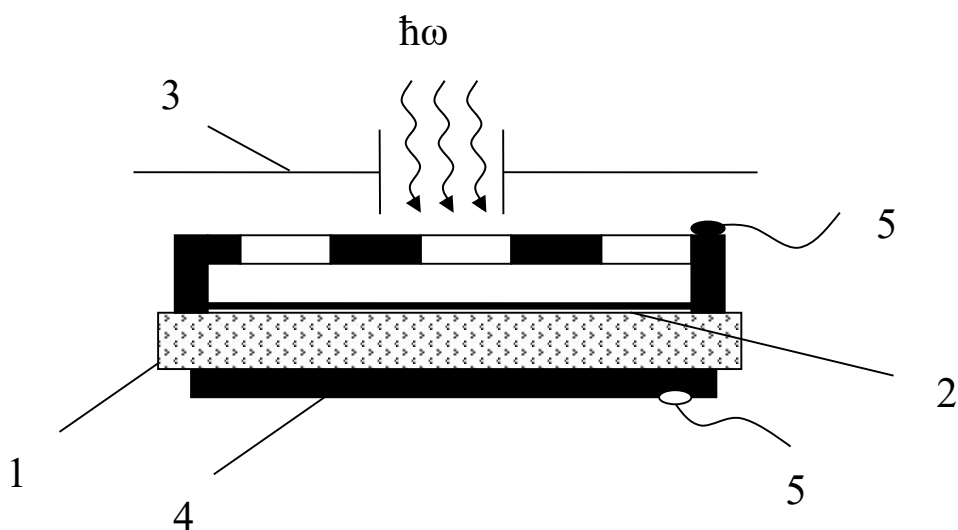


Рисунок 1 – Схема фоточувствительной структуры In/CuIn<sub>3</sub>Se<sub>5</sub>  
 1 – пластина полупроводника CuIn<sub>3</sub>Se<sub>5</sub>; 2 – пленка In; 3 – диафрагма;  
 4 – омический контакт к полупроводнику; 5 – токоподводящие провода

Использованные при создании поверхностно-барьерных структур кристаллы тройных соединений CuIn<sub>3</sub>Se<sub>5</sub>, CuGa<sub>3</sub>Se<sub>5</sub> и CuGa<sub>5</sub>Se<sub>8</sub> являются высокоомными компенсированными полупроводниками.

При освещении полученных барьеров Шоттки воспроизводимо наблюдался фотовольтаический эффект. Характерно, что знак фотонапряжения не зависел от геометрии фоторегистрации и изменений в локализации светового зонда вдоль поверхности структуры. Это обстоятельство позволило предположить, что разделение фотогенерированных носителей заряда осуществляется активной областью, возникающей при нанесении на поверхность тройных соединений слоя металла. Как правило, максимальное значение  $S_U$  достигалось при освещении структур со стороны слоя металла. Максимальное фотонапряжение составило  $\sim 0,3$  В и было обнаружено в барьерах In/CuGa<sub>3</sub>Se<sub>5</sub> при их освещении лампой накаливания с мощностью  $P \approx 80$  Вт [3].

Типичные спектральные зависимости относительной квантовой эффективности фотопреобразования  $\eta$  для барьеров Шоттки In/ I–III<sub>n</sub>–VI<sub>m</sub> при  $T=300$  К приведены на рисунке 2 при освещении их со стороны барьерных контактов. Обращает на себя внимание широкополосный характер спектров фоточувствительности барьеров Шоттки на таких полупроводниках.

В случае барьеров Шоттки In/CuIn<sub>3</sub>Se<sub>5</sub> на длинноволновом спаде  $\eta$  обнаруживается четкий излом (рисунок 2, кривая 1), который может быть приписан фотоактивному поглощению с участием глубоких

уровней дефектов кристаллической решетки, удаленных от одной из свободных зон на  $0,2^{\circ}\text{эВ}$ . Следует заметить, что такие уровни ранее были отмечены и в случае структур на основе тройного соединения  $\text{CuInSe}_2$  [4]. В спектрах  $\eta$  на основе других тройных соединений этой группы (рисунок 2, кривые 2, 3) такие особенности в примесной области не проявляются.

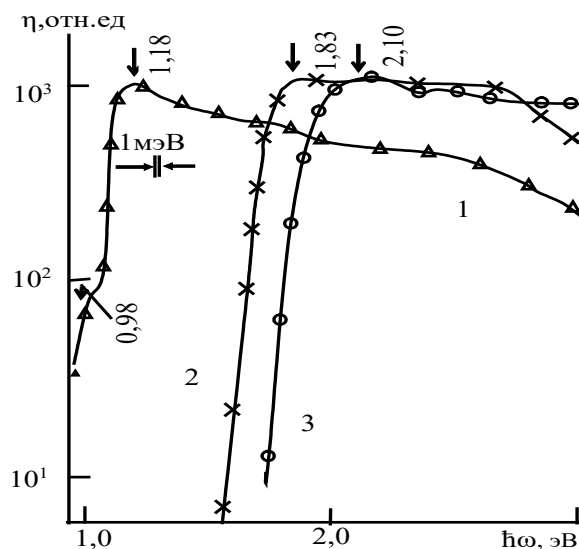


Рисунок 2 – Спектральные зависимости квантовой эффективности фотопреобразования  $\eta$  от  $\hbar\omega$  для структур при  $T=300\text{ K}$   $\text{In/CuIn}_3\text{Se}_5$  (1),  $\text{In/CuGa}_3\text{Se}_5$  (2) и  $\text{In/CuGa}_5\text{Se}_8$  (3)

Достигнутый в структурах на основе тройных соединений  $\text{I-III}_n\text{-VI}_m$  с упорядоченными вакансиями широкополосный характер спектров фоточувствительности при освещении со стороны барьерного контакта свидетельствует о достаточно высоком качестве барьеров Шоттки на новых материалах. Действительно, наиболее выраженный коротковолновый спад характерен только для структур на основе тройного соединения  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  (рисунок 2, кривая 1). Полная ширина спектров фоточувствительности на полувысоте в них оказалась довольно значительной и равной  $\delta \approx 900\text{ мэВ}$ , для остальных соединений группы  $\text{I-III}_n\text{-VI}_m$  этот параметр оказывается еще выше, поскольку коротковолновый спад  $\eta$  в широкой спектральной области для них практически не проявляется (рисунок 2, кривые 2, 3). Полезно отметить, что представленные фотоэлектрические параметры барьеров Шоттки для указанных полупроводниковых соединений не проявили каких-либо деградационных явлений. Эти характеристики хорошо воспроизводились для образцов, изготовленных из различных участков кристаллов [5].

Длинноволновый край спектров fotocувствительности барьеров в координатах  $(\eta \cdot \hbar\omega)^2 = f(\hbar\omega)$  спрямляется (рисунок 3), что позволяет связать его с осуществлением прямых межзонных переходов в таких полупроводниках, а полученное экстраполяцией кривой  $(\eta \cdot \hbar\omega)^2$  к нулю значение энергии приписать ширине запрещенной зоны ( $E_g$ ). Полученное значение  $E_g$  при замене индия на галлий обнаруживает типичное для соединений I–III–VI<sub>2</sub> увеличение ширины запрещенной зоны полупроводника. Аналогичное поведение характерно для  $E_g$  при увеличении  $n$  от 3 к 5 и  $m$  от 5 до 8 на примере соединений  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$  и  $\text{CuGa}_5\text{Se}_8$ .

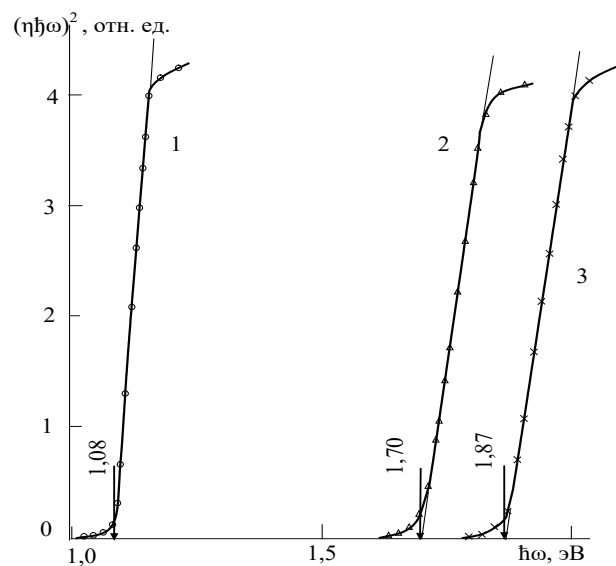


Рисунок 3 – Длинноволновый край спектров fotocувствительности барьеров  $\text{In}/\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  (1),  $\text{In}/\text{CuGa}_3\text{Se}_5$  (2) и  $\text{In}/\text{CuGa}_5\text{Se}_8$  (3)

### Заклучение

Созданы fotocувствительные поверхностно-барьерные структуры  $\text{In}/\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ ,  $\text{In}/\text{CuGa}_3\text{Se}_5$ ,  $\text{In}/\text{CuGa}_5\text{Se}_8$ . Достигнутый в таких структурах широкополосный характер спектров fotocувствительности при освещении со стороны барьерного контакта свидетельствует о высоком качестве барьеров Шоттки. В случае барьеров Шоттки  $\text{In}/\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  на длинноволновом спаде  $\eta$  обнаруживается четкий излом, который может быть приписан фотоактивному поглощению с участием глубоких уровней дефектов кристаллической решетки. Вольтовая fotocувствительность  $S_U$  достигала максимального значения при освещении со стороны слоя  $\text{In}$  и была наибольшей  $S_U=750$  В/Вт для поверхностно-барьерных структур  $\text{In}/\text{CuGa}_5\text{Se}_8$ . Длинноволновый край спектров fotocувствительности барьеров  $\text{In}/\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ ,  $\text{In}/\text{CuGa}_3\text{Se}_5$  и  $\text{In}/\text{CuGa}_5\text{Se}_8$  в координатах  $(\eta \cdot \hbar\omega)^2 = f(\hbar\omega)$

спрямляется, что позволяет связать его с осуществлением прямых межзонных переходов в полупроводниках, и определить значение ширины запрещенной зоны  $E_g$  соединений  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ ,  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$  и  $\text{CuGa}_5\text{Se}_8$ . Данные структуры  $\text{In/CuIn}_3\text{Se}_5$ ,  $\text{In/CuGa}_3\text{Se}_5$ ,  $\text{In/CuGa}_5\text{Se}_8$  могут использоваться для создания широкополосных фотопреобразователей естественного излучения.

### Литература

1. Crystal Growth and Properties of the Compounds  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$  and  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  / N.S. Orlova, I.V. Bodnar, T.L. Kushner, E.A. Kudritskaya // Cryst. Res. Technol. – 2002. – Vol. 37, №. 6. – P. 540–550.
2. Orlova, N.S. Preparation, structure and thermal properties of  $\text{CuGa}_5\text{Se}_8$  / N.S. Orlova, I.V. Bodnar, T.L. Kushner // Cryst. Res. Tech. – 2003. – Vol. 38, №. 2. – P. 125–132.
3. Фотоэлектрические свойства структур  $\text{In/CuIn}_3\text{Se}_5$  и  $\text{In/CuGa}_3\text{Se}_5$  / И.В. Боднар, Т.Л. Кушнер, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь, М.В. Якушев // Журнал прикладной спектроскопии. – 2002. – Т.69, №4. – С. 520–522.
4. Фоточувствительность структур на основе тройных соединений  $\text{I-III}_n\text{-VI}_m$  с упорядоченными вакансиями / И.В. Боднар [и др.] // ФТП. – 2002. – Т. 36, № 10. – С. 1211–1214.
5. Preparation and investigation of heterostructures based on the  $\text{I-III}_n\text{-VI}_m$  ternary compounds / I.V. Bodnar, T.L. Kushner, Yu.V. Rud, V.Yu. Rud // E-MRS Spring Meeting 2002: book of Papers European Materials Research Society, Strasbourg, France, 18–21 June 2002 / Materials Science and Engineering B. – Strasbourg, 2002. – E-6.

**В.Л. Ланин, А.П. Первенецкий**

УО «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники». Минск, Беларусь

## **ФОРМИРОВАНИЕ ОТВЕРСТИЙ В НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ МНОГОИМПУЛЬСНОЙ ЛАЗЕРНОЙ ОБРАБОТКОЙ**

### **Введение**

Современная электроника ориентирована на создание микроэлектронных устройств малых размеров с высокой степенью интеграции, широким набором функций и доступных по стоимости. Эффективное решение этой задачи возможно с использованием 3D электронных



модулей, которые способны интегрировать множество микросхем на основе различных технологий в единый корпус. 3D-модуль состоит из двух или более микросхем, расположенных вертикально на одной подложке, каждая из которых предназначена для выполнения своей функции. Конструкция 3D модуля с использованием кремниевой подложки обеспечивает электрические межсоединения микросхем с наружными выводами, а также теплоотвод и защиту от окружающей среды [1].

При создании 3D электронных модулей появляется необходимость создавать сквозные и глухие отверстия малого диаметра в материале подложки. Выполнение отверстий диаметром менее 1 мм традиционным сверлением связано с определенными трудностями вследствие частой замены инструмента, дефицитностью сверл малого диаметра, сложностью их заточки. Обработка ультразвуком требует использования вспомогательной жидкой компоненты, что не всегда желательно при обработке уже готовых изделий с нанесенными структурами. Возникают также сложности при сверлении отверстий диаметром менее 100 мкм. Электроэрозионный метод позволяет получать отверстия малого диаметра, но требует применения специальных растворов, что не всегда допустимо при обработке пластин с готовыми структурами. Лазерная обработка указанными недостатками не обладает [2].

Использование лазерной технологии часто бывает выгодным или незаменимым решением при получении отверстий в твердых материалах. Образование большого объема жидкой фазы материала и его неполное удаление из зоны обработки являются неблагоприятными и трудноуправляемыми факторами, существенно снижающими эффективность обработки и качество отверстия. Основным методом повышения точности и качества лазерной размерной обработки – многоимпульсная обработка материалов лазерным излучением.

### **1. Основная часть**

Испарения и плавления вещества - основные процессы, ведущие к образованию отверстий в материалах с использованием лазерного излучения. По глубине отверстие растет за счет испарения, а по диаметру – за счет плавления стенок и вытеснения жидкости избыточным давлением паров (рисунок 1). При взаимодействии лазерного излучения с поверхностью материала часть излучения поглощается и рассеивается продуктами разрушения.

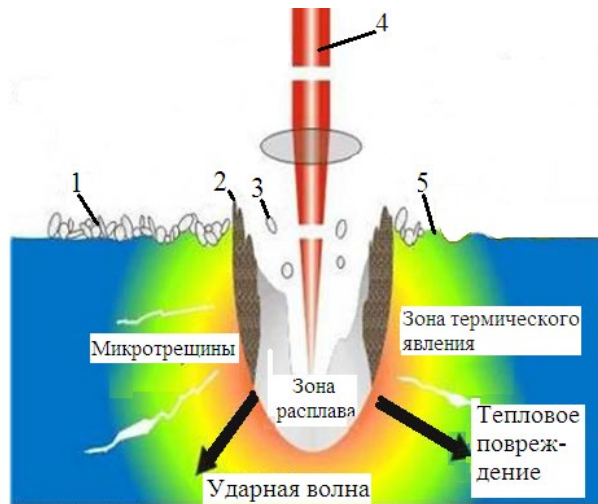


Рисунок 1 – Схема воздействия сфокусированного лазерного излучения на неметаллические материалы: 1 – выброс материала из зоны обработки, 2 – испарение слоя, 3 – выплеск материала, 4 – лазерный луч, 5 – повреждение поверхности ударной волной

Лабораторная установка LOTIS состоит из источника оптического излучения, блоков регулирования энергии излучения, питания и управления, оптической системы и системы охлаждения лазера. Схема установки представлена на рисунке 2.

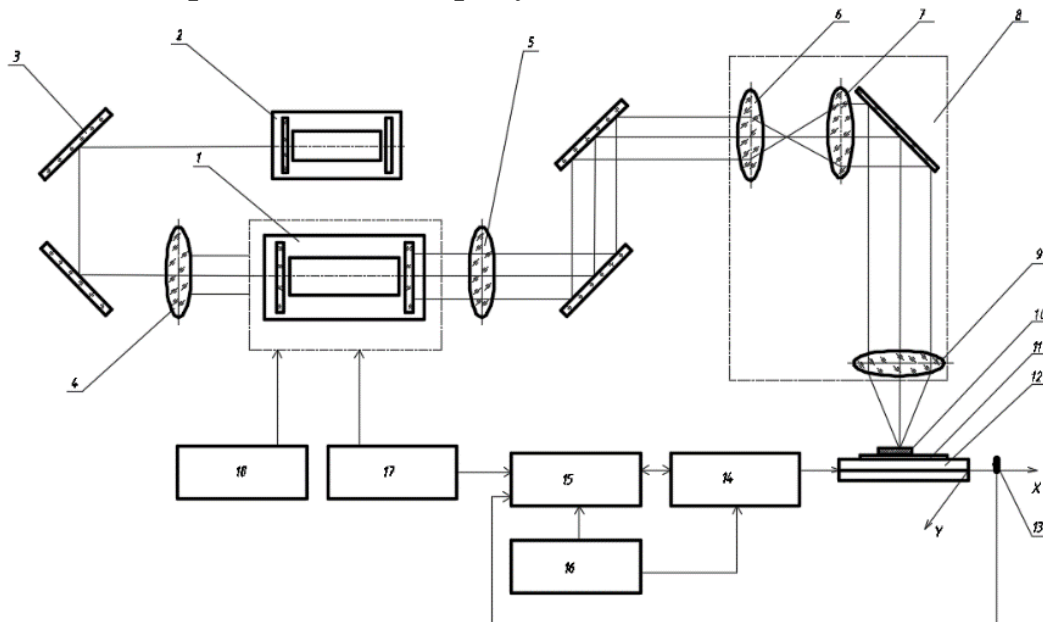


Рисунок 2 – Схема лабораторной установки: 1 – ОКГ YAG, 2 – газовый лазер, 3 – отражающее зеркало, 4 – глухое зеркало, 5 – выходное зеркало, 6 и 7 – софокусные линзы, 8 – оптическая система, 9 – фокусирующая линза, 10 – образец, 11 – асбестовая пластина, 12 – координатный стол, 13 – ограничитель, 14 – шаговый двигатель, 15 – блок управления, 16 – ПЭВМ, 17 – блок питания, 18 – система охлаждения лазера

В качестве источника оптического излучения применен квантовый генератор на алюмоиттриевом гранате с неодимом с длиной волны 1,06 мкм, длительностью импульсов 10 мкс и частотой следования 1 – 50 Гц. Для накачки активного элемента применена ИК-лампа мощностью 2 кВт. Энергия импульса лазерного излучения составляет 0,75 Дж при напряжении на лампе ОКГ 900 В и частоте импульсов 3 Гц, а средняя мощность излучения в импульсе – 3,75 кВт.

В таблице 1 представлены результаты исследований входного диаметра отверстий для поликора толщиной 500 мкм, керамики – 600 мкм.

Таблица 1 – Размеры входного диаметра отверстий в зависимости от частоты импульсов

Частота, Гц	Входной диаметр, $d_{вх.}$ , мм	
	Поликор, $t = 5$ с	Керамика, $t = 15$ с
5	0,25	0,1
10	0,3	0,12
15	0,5	0,15
20	0,6	0,2
25	0,7	0,24
33	0,78	0,28
50	0,84	0,31

На рисунке 3 представлены зависимости входного диаметра отверстий от частоты следования импульсов при напряжении  $U = 0,8$  кВ и диаметре пятна излучения  $d = 1$  мм: 1 – для поликора с временем воздействия 5 с.; 2 – для керамики при времени 15 с.

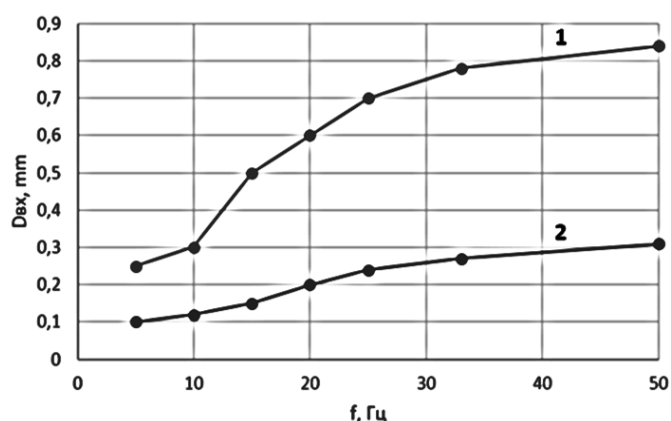


Рисунок 3 – Зависимости диаметра входного отверстия от частоты излучения для поликора (1) и керамики (2)

Прошивка отверстий в кремнии, как наиболее часто применяемом при создании 3D-структур материале, с имеющимся оборудованием

является сложной задачей. Обладая высокой теплопроводностью, кремний начинает плавиться при  $T = 1688$  К, а испаряться при  $T = 2623$  К. Поэтому для прошивки отверстия в кремнии нужна большая величина энергии лазерного излучения

### **Заключение**

Многоимпульсная обработка позволяет получать отверстия серий коротких импульсов, период следования которых значительно больше времени остывания материала. Для керамики, обладающей большей теплопроводностью, необходимо увеличить частоту импульсов и время обработки в сравнении с поликором в 2-3 раза.

Для прошивки отверстия в поликоре требуется меньшая энергия импульса, что связано с различием в толщине, плотности и теплопроводности материала. Для прошивки кремния необходимо увеличить частоту импульсов до 50 Гц и время до 90 с.

### **Литература**

1. Ваньков, В. 3D-модули на основе кремниевых коммутационных плат / В. Ваньков, Н. Комков // Электроника. Наука. Технология. Бизнес. – 2017. – № 10(00171). – С. 98–100.

2. Артамонова, Е. Лазерная вырезка сквозных микроотверстий в прозрачных пьезоматериалах / Е. Артамонова, О. Хаит, А. Алексеев, Д. Русов // Фотоника. – 2008. – № 4. – С. 34–37.

**В.А. Лапина<sup>1</sup>, А.В. Трофимов<sup>2</sup>, Т.А. Павич<sup>1</sup>, П.П. Зак<sup>2</sup>,  
Цаплев Ю.Б.<sup>2</sup>, Н.Н. Трофимова<sup>2</sup>, П.П., Першукевич<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>ГНУ Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси,  
Минск, Беларусь,

<sup>2</sup>ФГБУН Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН,  
Москва, Россия

## **ПЕРСПЕКТИВНЫЕ БИОИНЖЕНЕРНЫЕ ПОДХОДЫ ДЛЯ РАЗРАБОТКИ СВЕТОИЗЛУЧАЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ НА ОСНОВЕ НАНОУГЛЕРОДНЫХ ЧАСТИЦ**

### **Введение**

Развитие нанотехнологий дало новый толчок к созданию высокотехнологичных материалов с уникальными свойствами и к поиску

сфер их эффективного применения. Одной из таких сфер является биомедицинская оптика.

В настоящее время во многих научных центрах различных стран (США, Великобритания, Италия, Германия, Норвегия, Россия, Китай и др.) проводятся интенсивные исследования по созданию новых высокоэффективных (по селективности накопления в опухолях, физико-химическим свойствам, биосовместимости и оптической активности) фотоуправляемых материалов для целей биомедицинской оптики, как с целью диагностики, так и лечения социально-значимых заболеваний.

Среди них можно выделить исследования по созданию нового поколения оптически управляемых материалов на основе углеродных наночастиц [1]. Для увеличения селективности и общей эффективности нетоксичные люминесцентные материалы конъюгируют с различными наночастицами, что приводит к повышенному селективному их накоплению в опухолевой ткани (эффект повышенной проницаемости и удержания а также к увеличению их локальной концентрации [2]). Много различных типов наночастиц используются для доставки лекарственных препаратов в опухоли, как органической природы (липосомы, полимерные наночастицы, дендримеры), так и неорганической (фуллерены, нанотрубки, алмазные наночастицы и др.) [3]. Все они имеют как свои преимущества, так и недостатки. Так, липосомальные препараты относительно дороги, сложны в приготовлении, нестабильны, имеют невысокую «транспортную емкость». Дендримеры сложны в приготовлении, потенциально токсичны. Полимерные наночастицы сложны в приготовлении и функционализации, термодинамически нестабильны.

Большой интерес в настоящее время привлекают алмазные наночастицы. Они нетоксичны, биосовместимы, имеют относительно большую поверхность и легко функционализируются [4].

Различные биологически активные люминесцентные вещества могут быть иммобилизованы на поверхности таких наночастиц за счет как ковалентных, так и нековалентных взаимодействий. Применимость этих классов биоактивных соединений может быть расширена за счет создания гибридных наноструктур, основанных на наноалмазных частицах.

Нами предложены новые нанотехнологические подходы для биомедицины, в частности для конструирования оптически активных фотоуправляемых средств нового поколения на основе углеродных наночастиц. Так, синтез и биологическая активность таких средств была

нами продемонстрирована в работах [5, 6, 7] по созданию селективных фотосенсибилизаторов нового поколения на основе наноалмазных частиц.

## 1. Результаты

В данной работе наши исследования, были направлены на разработку фотоуправляемых сигнальных агентов нового поколения на примере синтеза оптически активных нанокомплексов на основе НА и люминесцирующих красителей.

В качестве люминесцентных красителей нами были выбраны кумарины, обладающие интенсивной флуоресценцией, что позволяет их использовать в биомедицине для создания флуоресцентных меток [8, 9]. Кумарины — природные соединения, в основе которых лежит бензоапирон (лактон ортооксикоричной кислоты).

Благодаря развитой химии поверхности наноалмазных частиц, а также наличию определенных химических групп в структуре предлагаемых красителей из классов кумаринов, возможна их конъюгация с образованием люминесцентных нанокомплексов, которые в состоянии связываться с различными органеллами живых клеток с их последующей диссоциацией. Модифицирование наноалмазов красителями при образовании конъюгатов, придаст им ряд новых свойств, как оптических, так и химических, которые позволят разработать новые гибридные флуоресцентные метки для изучения активности клеток.

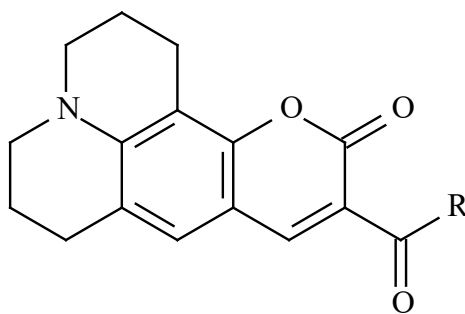


Рисунок 1 – Лактон ортооксикоричной кислоты, где, R = EtO (K314), CH<sub>3</sub> (K334), HO (K343)

Нами были использованы следующие люминофоры из класса кумаринов: кумарин 314 (K314), кумарин 334 (K334), кумарин 343 (K343) фирмы Aldrich. Выбранные кумарины являются гидрофобными соединениями, величина  $\log P$  равна 2.3 – 2.9. При этом молекулы K314, K334 и K343 в основном состоянии обладают сравнительно большим дипольным моментом в 8 – 13 Д. Максимум поглощения

( $\lambda_{\text{abs}}$ ) для этой группы соединений в ДМСО находится при 440–455 нм (см. рис. 2). Коэффициент экстинкции у К314, К334 превышает 47000, а у К343 – 30000 л·моль<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>. Максимумы флуоресценции ( $\lambda_{\text{lum}}$ ) растворов в ДМСО лежат в интервале 486–500 нм.

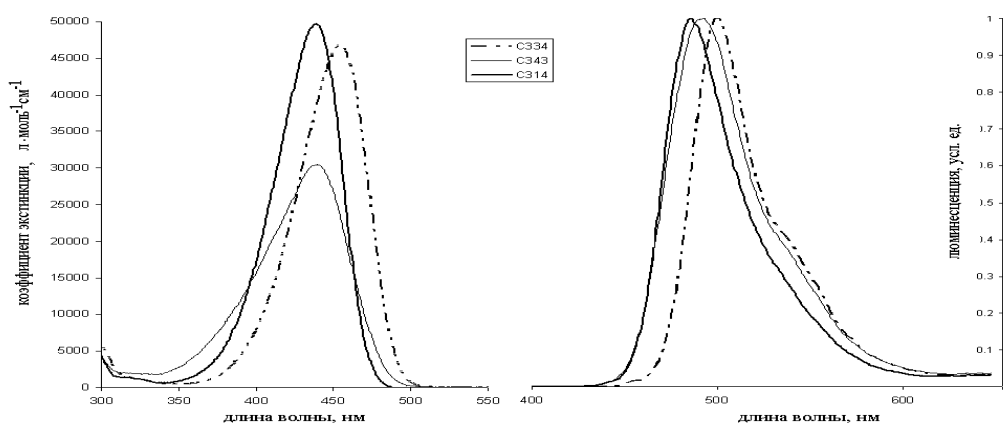


Рисунок 2 – Спектры поглощения (слева) и флуоресценции (справа) кумаринов в ДМСО

Квантовые выходы люминесценции для выбранных кумаринов оказались достаточно высокими: в ДМСО для кумарина 314 равен 0,84, для кумарина 334 – 0,9, для кумарина 343 – 0,94, а в воде для кумарина 314 равен 0,79, для кумарина 334 – 0,6, для кумарина 343 – 0,75.

## 2. Синтез конъюгата

Анализ физико-химических свойств как НА, так и кумаринов, показал, что для синтеза конъюгата наиболее подходящим красителем является кумарин 343, так как в нем присутствуют карбоксильные группы, а в оболочке наноалмазных частиц присутствуют амино-группы, что свидетельствует о целесообразности проведения конъюгирования этих компонентов по данным группам.

Синтез комплекса наноалмаз – кумарин проводили в 2 стадии: 1) активация карбоксильной группы на кумарине 343; 2) присоединение кумарина 343 по активированной карбоксильной группе к НА частицам по имеющимся на них поверхности свободным амино-группам.

На рисунке 3 приведены спектры поглощения полученного конъюгата. Из спектра видно, что произошли существенные изменения в системе при комплексообразовании: наблюдаются сдвиги полос поглощения, исчезновение пика поглощения в области 420 нм, что



свидетельствует об образовании новых оптических центров в изучаемой системе.

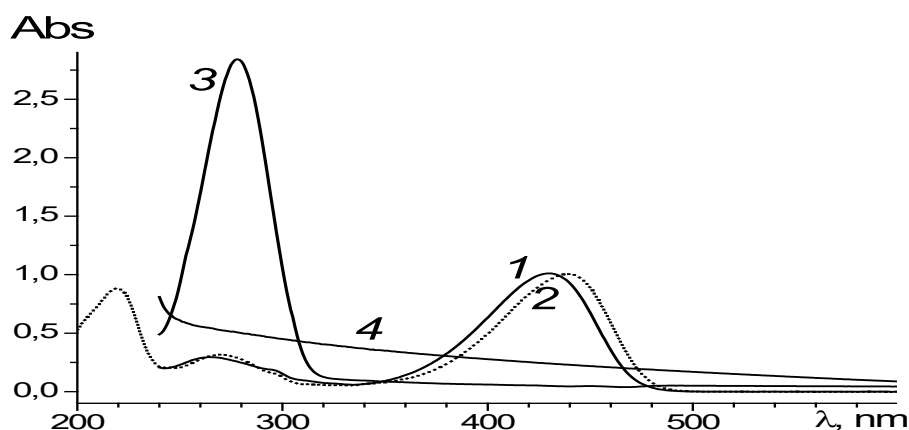


Рисунок 3 – Спектры поглощения: 1 и 2 – кумарин в фосфатном буфере (pH=7,4) + 5% ДМСО и этаноле; 3 – конъюгат НА-кумарин 343 в фосфатном буфере (pH=7,4) + 5% ДМСО; 4 – НА в фосфатном буфере pH=7,4) + 5% ДМСО

На рисунках 4, 5 приведены спектры возбуждения люминесценции и люминесценции, из которых также видно, что произошли существенные изменения в природе излучающих центров при комплексообразовании. Подтверждением этого являются и данные, приведенные в таблице 1.

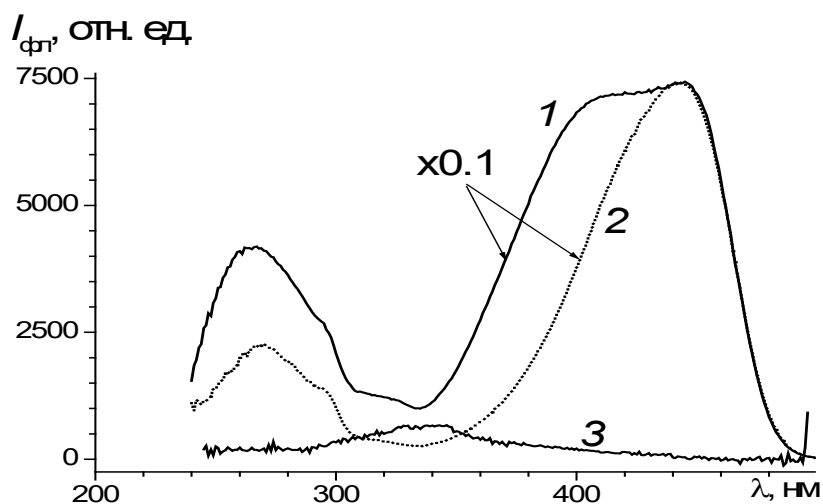
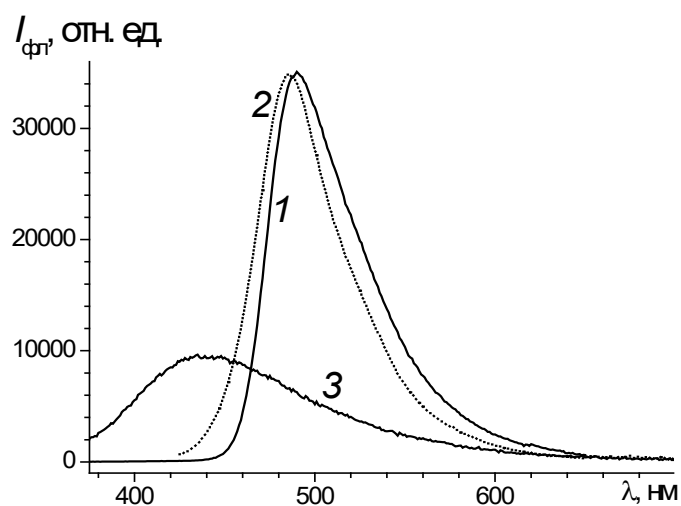
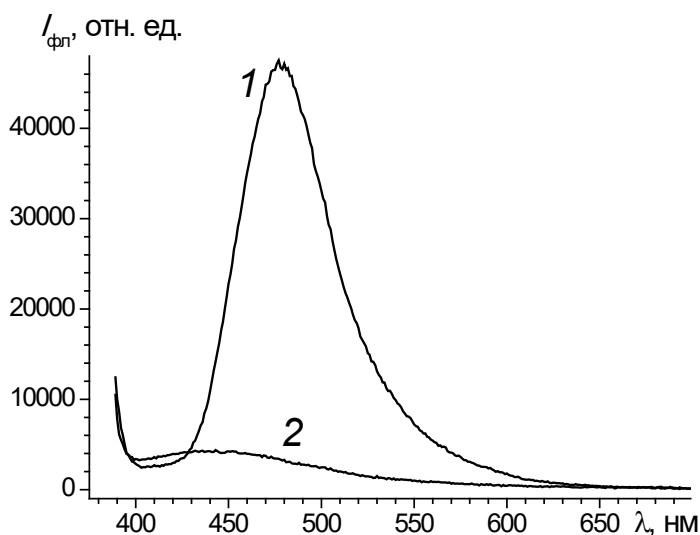


Рисунок 4 – Спектры возбуждения флуоресценции: 1 и 2 – кумарин в фосфатном буфере (pH=7,4) + 5% ДМСО и этаноле ( $\lambda_{\text{пер}} = 525 \text{ нм}$ ); 3 – конъюгат НА-кумарин 343 в фосфатном буфере (pH=7,4) + 5% ДМСО ( $\lambda_{\text{пер}} = 500 \text{ нм}$ )



а)



б)

Рисунок 5 – Спектры флуоресценции: а) 1 и 2 – кумарин в фосфатном буфере (рН = 7,4) + 5% ДМСО и этаноле; 3 – конъюгат НА–кумарин 343 в фосфатном буфере (рН = 7,4) + 5% ДМСО ( $\lambda_{\text{возб}} = 310$  нм); б) Спектры флуоресценции: 1 – кумарин в этаноле; 2 – конъюгат НА–кумарин 343 в фосфатном буфере (рН = 7,4) + 5% ДМСО ( $\lambda_{\text{возб}} = 370$  нм)

Таблица 1 – Характеристические времена затухания ( $\tau_1$ , и  $\tau_2$ ) при  $\lambda_{\text{возб}} = 310$  нм и регистрации свечения при  $\lambda_{\text{рег}} = 500$  нм

Название образца	$\tau_1$ , нс	$\tau_2$ , нс
Кумарин в фосфатном буфере	4.65	–
Кумарин в этаноле	3.66	–
Конъюгат НА–кумарин 343 в фосфатном буфере	1.57	6.28
НА в фосфатном буфере	1.23	–

## Заключение

Таким образом, из представленных данных видно, что произошло комплексообразование за счет образования ковалентных связей между молекулами кумарина 343 и алмазными наночастицами, так как наблюдаются существенные изменения в их спектрально-люминесцентных свойствах. Полоса люминесценции комплекса значительно сдвинута в коротковолновую область относительно полосы, характерной для свободного кумарина. Это позволит различать поведение свободного кумарина и связанного кумарина в составе комплекса в изучаемых системах.

Для возможного использования полученных люминесцентных комплексов в качестве оптических агентов для визуализации процессов, протекающих в живых клетках, необходимы дальнейшие исследования.

## Литература

1. Zhang, Y. Multifunctional Carbon-Based Nanomaterials: Applications in Biomolecular Imaging and Therapy/ M. Wu, J. Zhu, X. Zhang// ACS Omega. – 2018. – Vol. 3, № 8. – P. 126–9145
2. Tyng, Li. Nanoparticles for Photodynamic Therapy. Handbook of Biophotonics. Vol.2; Photonics for Health Care, – 2012. – Published by Wiley-VCH Verlag GmbH&Co.KGAA.
3. Couleaud, P. Nanoparticles as vehicles for delivery of photodynamic therapy agents / C. Frochot, M.L. Viriot, F. Guillemin, M. Barberi-Heyob// Trends Biotechnol. – 2008. – Vol. 26. – P. 612–621.
4. Lapina, V.A. Adsorption and Structural Characteristics of the Surface of Modified Nanodiamond Powders / G.S. Ahremkova, T.M. Gubarovich // Russian Journal of Physical Chemistry, A. – 2010. –Vol. 84, № 2. – P. 267–271.
5. Mkandawire, J M. Selective targeting of green fluorescent nanodiamond conjugates to mitochondria in HeLa cells/ J. Opitz, V.A. Lapina et al. // J. Biophoton. – 2009. – Vol 2, №10 – P. 596–606.
6. Лапина, В.А. Фотосенсибилизаторы нового поколения: конъюгаты хлорина е6 с алмазными наночастицами / С.Б. Бушук, Т.А. Павич, А.В. Воробей // ЖПС. – 2016. – Т. 83, №3. – С. 347–353.
7. Lapina, V.A. New Generation of Photosensitizers: The Conjugate of Folic Acid with Nanoparticles and Chlorine E6 / Т.А. Pavich, S.B. Bushuk, A.V. Vorobey, В.А. Bushuk// J Appl Biotechnol Bioeng. – 2016. – Vol. 4, № 1. – 00090. DOI: 10.15406/jabb.20 2016.

8. Добрецов, Г.Е. Флуоресцентные зонды в исследовании клеток мембран и липопротеинов / Г.Е. Добрецов. – М.: Наука. –1989. –277 с.

9. Wagner, B.D. The Use of Coumarins as Environmentally-Sensitive Fluorescent Probes of Heterogeneous Inclusion Systems // Molecules. – 2009. – Vol. 14, № 1. – P. 210–237.

**А.С. Лапковский, Н.И. Луцко, А.Г. Галилеев**  
Белорусский национальный технический университет,  
Минск, Беларусь

## **ЛАЗЕРНАЯ ЗАКАЛКА СЕРЫХ ЧУГУНОВ С УПРАВЛЕНИЕМ ПРОЦЕССОМ ПЛАВЛЕНИЯ ПОВЕРХНОСТИ**

### **Введение**

Среди эксплуатационных характеристик деталей важнейшее место занимает износостойкость. Для деталей, работающих в условиях трения или постоянного контакта, износостойкость напрямую определяет срок службы и, следовательно, на стоимость эксплуатации оборудования через стоимость ремонта, восстановления или замены изношенных деталей. Для повышения износостойкости поверхностных слоев применяется широкий спектр термических, химико-термических, поверхностно-пластических методов, основанных на создании верхнего модифицированного слоя с повышенными физико-механическими и эксплуатационными свойствами при неизменных свойствах основной массы материала детали [1].

Лазерная обработка относится к термическим методам воздействия и характеризуется следующими свойствами [2-6]:

- высокая концентрация источника нагрева;
- высокая управляемость параметрами процесса в широком диапазоне значений;
- высокие скорости нагрева и охлаждения материала детали.

Также важным преимуществом лазерной обработки является простая транспортировка лазерного луча в зону обработки и отсутствие необходимости в защитных средах.

В настоящее время лазерная термическая обработка (ЛТО) проводится различными типами лазеров, в т.ч. газовыми СО<sub>2</sub>-лазерами, твердотельными лазерами с диодной накачкой, а также волоконными лазерами. Применение систем сканирования лазерного луча, совмещенных с волоконными лазерами, позволяет добиться высокопроиз-

водительной обработки с созданием упрочненной зоны на поверхности детали.

## 1. Методика и оборудование

Лазерная термическая обработка производилась на MLS-2-3DF, оснащенной волоконным иттербиевым лазером производства НТО «ИРЭ-Полюс» мощностью 2 кВт. Закалка осуществлялась с помощью развертки лазерного луча по синусовидной траектории посредством сканирующей системы из двух колеблющихся зеркал (рисунок 1).

Упрочнению подвергались образцы из серого чугуна марки СЧ20. Обработка велась с оплавлением поверхности на мощности луча в фокусе 1 кВт. Варьировались два параметра: скорость перемещения лазерного луча в диапазоне 600-900 мм/мин, и распределение мощности между средним участком траектории сканирования и краями (рисунок 2). Рассматривались два варианта распределения мощности: 60% середина, 40% – края, и 80% середина и 20% края. Параметры сканирования: ширина – 5 мм, частота 220 двойных ходов в минуту.

Измерение микротвердости упрочненных слоев производилось на микротвердомере ПМТ-3. Фотографии сечений дорожек упрочнения выполнены на микроскопе MICRO 200.

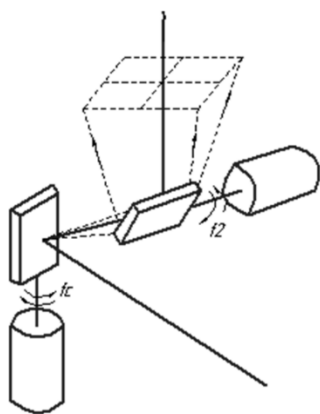


Рисунок 1 – Сканирующая система



Рисунок 2 – Ширина пятна

## 2. Результаты

Лазерная обработка серых чугунов позволяет с оплавлением материала позволяет получить в поверхностном слое структуру отбеленного чугуна [7]. В белом чугуне графит отсутствует, а углерод находится в связанном состоянии в химическом соединении с Fe и другими элементами. За счет этого белый чугун обладает высокой твердо-

стью и износостойкостью, что позволяет деталям работать в тяжелых условиях трения.

С целью повышения ресурса деталей, работающих в условиях граничного трения, оптимальную структуру поверхностного слоя следует выбирать на основе комплексного анализа технологии изготовления детали и работы трущихся поверхностей. Лазерная обработка поверхностей трения позволяет формировать структуру чугуна с дифференцированными физико-механическими свойствами. В связи с этим важной задачей является установление зависимостей между режимами лазерной обработки и геометрическими характеристиками дорожек упрочнения, а также на их физико-механические характеристики, такие как микротвердость.

Важным критерием эффективности лазерной термообработки с оплавлением поверхности является производительность обработки, которая выражается в площади (объеме) обработанных участков в единицу времени. Использование сфокусированного луча для лазерного закалывания материалов обладает рядом преимуществ по сравнению с другими методами, однако размеры пятна при этом могут изменяться в сравнительно небольших пределах путем изменения фокусного расстояния. Производительность такой обработки довольно низка. Кроме того, неравномерность распределения плотности мощности по сечению пятна приводит к неравномерному нагреву различных участков дорожки упрочнения, из-за чего в ванне расплава начинают происходить термокапиллярные явления, избежать которых не представляется возможным. В результате термокапиллярного эффекта поверхность дорожки упрочнения приобретает волнообразную форму, что ухудшает работоспособность детали.

Современные устройства сканирования лазерного луча позволяют решить сразу несколько проблем. Во-первых, «размазывание» луча по ширине зоны упрочнения устраняет влияние распределения мощности в пятне на характеристики упрочненного материала. Во-вторых, синхронное управление плотностью мощности на различных участках траектории упрочнения позволяет управлять процессами нагрева, создавая необходимый температурный режим в различных зонах, вплоть до управления термокапиллярным эффектом в ванне расплава. И в-третьих, производительность такого процесса выше, чем при обработке сфокусированным лучом.

На рисунке 3 представлены фотографии микрошлифов упрочненных образцов из серого чугуна СЧ-20. Зона, оплавленная в процессе лазерной закалки, имеет характерную линзовидную форму.

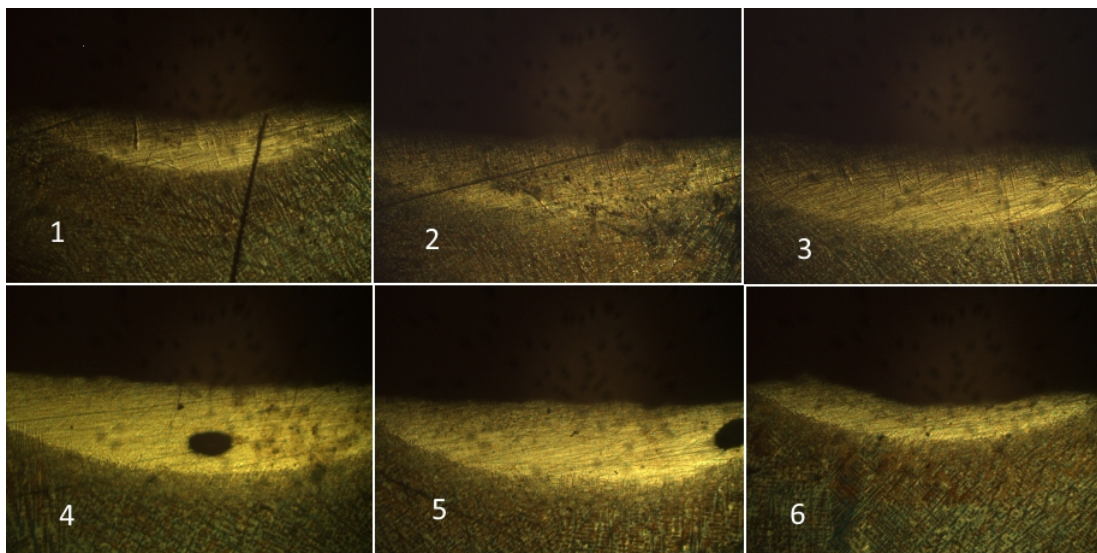


Рисунок 3 – Зоны белого чугуна, полученные в результате лазерной обработки образцов из чугуна СЧ-20

На некоторых образцах (1, 6) видна «волнистость» поверхности, свидетельствующая о протекании термокапиллярных процессов, однако выраженность этого явления гораздо ниже, чем при обработке сфокусированным лучом [8]. Для большинства образцов качество поверхности не требует дополнительной финишной обработки.

На рисунках 4–6 представлены результаты измерения некоторых характеристик упрочненной зоны: геометрических (глубина и ширина) и физико-механических (микротвердость). Как видно из них, на скорости обработки 900 мм/мин зона переплава практически отсутствует, и упрочнение представлено лишь зоной термического влияния. На более жестких режимах обработки формируется упрочненная зона, микротвердость которой может достигать 7500–7800 МПа.

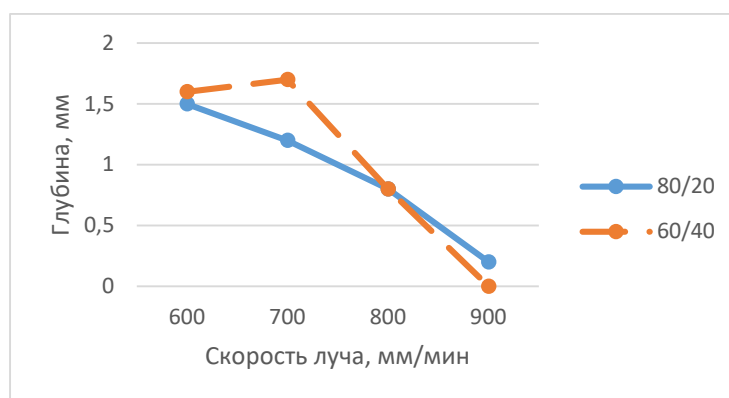


Рисунок 4 – Зависимость глубины упрочнения от режимов сканирующей лазерной обработки



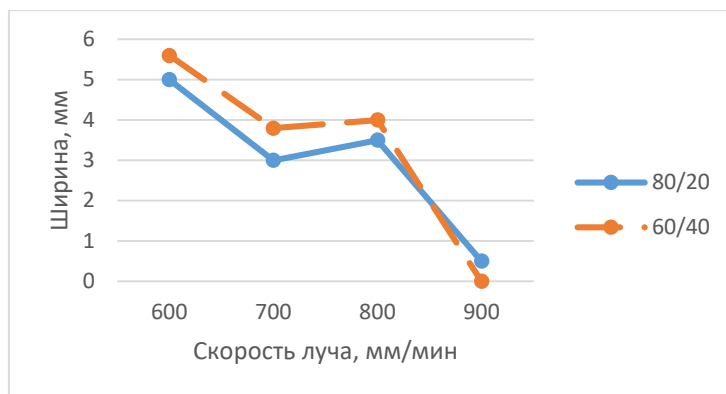


Рисунок 5 – Зависимость ширины упрочненной зоны от режимов сканирующей лазерной обработки

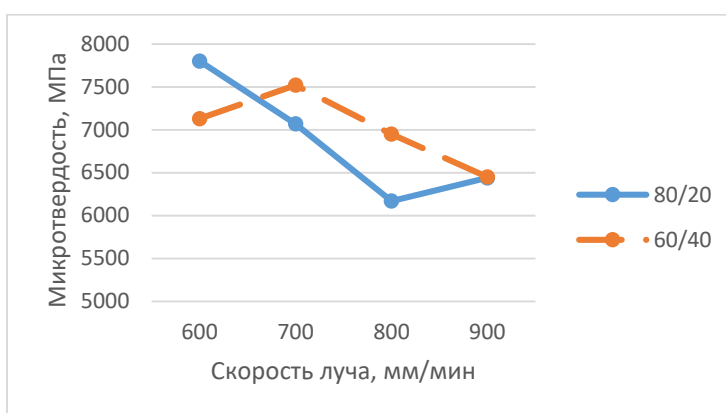


Рисунок 6 – Зависимость микротвердости упрочненной зоны от режимов сканирующей лазерной обработки

### Заключение

В данной работе была изучена возможность применения сканирующего излучения лазера с управлением мощностью по ширине сканирования. Полученные результаты говорят о том, что сканирование можно использовать для снижения термокапиллярного эффекта при обработке с оплавлением материала. Обработка на оптимальных режимах позволяет получать упрочненную зону белого чугуна на деталях из чугуна СЧ20, обладающую повышенными физико-механическими свойствами.

### Литература

1. Козаков, А.Т. Модификация и анализ поверхности сталей и сплавов. / А.Т. Козаков, С.И. Ярьско, А.В. Сидашов // Ростов на Дону: ФГБОУ ВПО РГУПС, 2015. – 378 с.
2. Повов, В. Лазерное упрочнение сталей: сравнение волоконных и СО<sub>2</sub>-лазеров / В. Повов // Фотоника. – 2009. – № 4. – С. 18–21.

3. Кобяков, О.С. Технологические особенности лазерного термоупрочнения внутренних плоских поверхностей деталей машин лучом лазера / О.С. Кобяков, Н.В. Спиридонов, А.М. Каленик // Теория и практика машиностроения. – Минск: УП «Технопринт», 2005. – № 2. – С. 10–13.

4. Сомонов, В.В. Эффективность использования волоконных лазеров для лазерной закалки изделий в промышленности / В.В. Сомонов, И.А. Цибульский // Металлообработка. – 2014. – № 1. – С. 9–12.

5. Lee, J.-H. Laser surface hardening of AISI H13 tool steel / Lee J.-H. [et. al] // Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition). – 2009. – Vol. 19, № 4. – P. 917–920.

6. Макаров, А.В. Влияние лазерной обработки на структуру, износостойкость и усталостные свойства высокопрочного чугуна / А.В. Макаров, И.Ю. Малыгина, А.Л. Осинцева // Физика и химия обработки материалов. – 2006. – № 4. – С. 46–55.

7. Коченов, В.А. Формирование износостойких структур лазерной обработкой чугуна поршневых колец дизелей / В.А. Коченов, Ю.И. Матвеев, А.Ю. Маринин // Совершенствование средств механизации и мобильной энергетики в сельском хозяйстве: Сб. науч. тр. Рязань, РГСХА. – 2000. – С. 83–85.

8. Огин, П.А. Влияние мощности лазерного излучения и скорости движения луча на геометрию зоны оплавления при лазерной закалке стали 40Х / П.А. Огин, Д.Л. Мерсон, С.И. Ярьсько // Вектор науки Тольяттинского государственного университета. – 2016. – № 2. – С. 46–51.

**Н.И. Луцко, О.Г. Девойно, А.Г. Галилеев.**

Белорусский национальный технический университет,  
Минск, Беларусь

## **ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СИСТЕМ СКАНИРОВАНИЯ ЛУЧА С УПРАВЛЕНИЕМ МОЩНОСТЬЮ ПРИ ЛАЗЕРНОЙ НАПЛАВКЕ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ**

### **Введение**

Наплавка покрытий – известный способ повышения износостойкости изделий и ресурса работы деталей. В настоящее время применяются различные методики нанесения износостойких порошковых покрытий, отличающиеся как технологией, так и конечным результа-

том [1-3]. Так, широко используются технологии электромагнитной, электродуговой, лазерной, плазменной наплавки, наплавки ТВЧ и другие. Каждая из этих технологий обладает как преимуществами, так и недостатками, определяющими их область применения.

Качественными характеристиками наплавленного слоя являются отсутствие дефектов (пор, раковин, трещин) и высокая прочность сцепления наплавленного слоя с основой. Кроме того, ввиду дороговизны большинства наплавляемых порошков, важной характеристикой технологичности процесса является коэффициент использования порошкового материала при наплавке. Распространение получили два основных способа доставки порошкового материала в зону наплавки. Первый из них – предварительное нанесение покрытий с помощью шликерных обмазок. Данный способ обладает высоким коэффициентом использования материала, однако процесс нанесения обмазок производится вручную и слабо поддается автоматизации. В результате страдает производительность процесса.

Второй способ – принудительная подача непосредственно в зону лазерной наплавки посредством коаксиального или щелевого сопла. Производительность такой обработки гораздо выше, однако снижается коэффициент использования порошкового материала, который подвергается оплавлению не в полном объеме.

В настоящее время для лазерной наплавки используется широкая номенклатура лазеров (твердотельных, газовых, диодных), поскольку лазерная обработка позволяет наносить покрытия с более высокими адгезионными характеристиками [4]. Однако традиционные способы (термическое напыление, дуговая наплавка) все еще обеспечивают большую производительность процесса и, как следствие, более высокую экономическую эффективность. Применение твердотельных лазеров с системами сканирования лазерного луча позволит повысить производительность обработки, выраженную в массе наплавки порошкового материала в единицу времени, при одновременном повышении качества покрытия.

## **1. Методика и оборудование**

Целью данной работы было изучение возможностей применения сканирующей лазерной наплавки для нанесения покрытий, имеющих высокую абразивную стойкость.

Для экспериментов использовалось оборудование ООО НТО «ИРЭ-Полюс», содержащее лазерную установку ЛС-1 мощностью 1 кВт, двухзеркальную систему сканирования луча с управлением

мощностью по ширине пятна. Лазерная наплавка производилась на образцах из стали 45 размерами 8x40x70 мм, наплавлялся порошок ПГ-12Н-3 на никелевой основе системы Ni-Cr-B-Si-C-Fe с размером частиц 50-70 мкм. Порошок подавался в зону обработки посредством некоаксиального щелевого сопла с шириной щели 20 мм. Сопло оснащено циклоном для разделения частиц порошка и транспортного газа (рисунок 1).

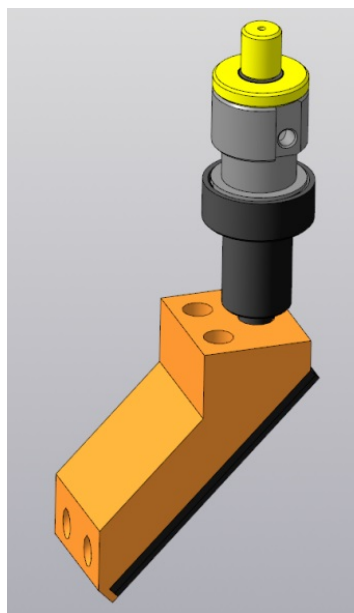


Рисунок 1 – Трехмерная модель некоаксиального щелевого сопла с циклоном

Сканирование луча осуществлялось в синусоидальном режиме. При этом траектория луча разбивается на три участка – середину и края. С помощью системы управления сканатором можно задать необходимый уровень мощности в диапазоне 0-100%. Скорость лазерного луча изменялась в диапазоне 70-150 мм/мин, мощность лазера устанавливалась на уровнях 600, 800 и 1000 Вт.

## 2. Результаты

На рисунке 2 (слева) представлен образец, полученный методом лазерной сканирующей наплавки при использовании некоаксиального щелевого сопла при следующих технологических параметрах: мощность лазерного излучения 800 Вт, скорость перемещения луча 130 мм/мин, расход порошка 40 г/мин. Лазерный луч был сфокусирован до диаметра 0,2 мм и сканировался с частотой 220 Гц и амплитудой 6 мм. Эти технологические параметры обеспечивали производи-

тельность процесса около 2,4 кг/ч при эффективности использования порошка 56%. Перемешивания материала порошка с материалом подложки металла практически не наблюдалось.



Рисунок 2 – Образцы наплавленного покрытия

Указанные технологические режимы на данном этапе исследований позволили добиться наилучшего качества наплавленного покрытия. Микротвердость покрытия достигала 6000 МПа. При низких (70-90 мм/мин) скоростях обработки наблюдалось активное перемешивание материалов порошка и подложки при одновременном падении твердости наплавленного слоя. Зависимость микротвердости наплавленных слоев от технологических параметров лазерной наплавки представлена на рисунке 3.

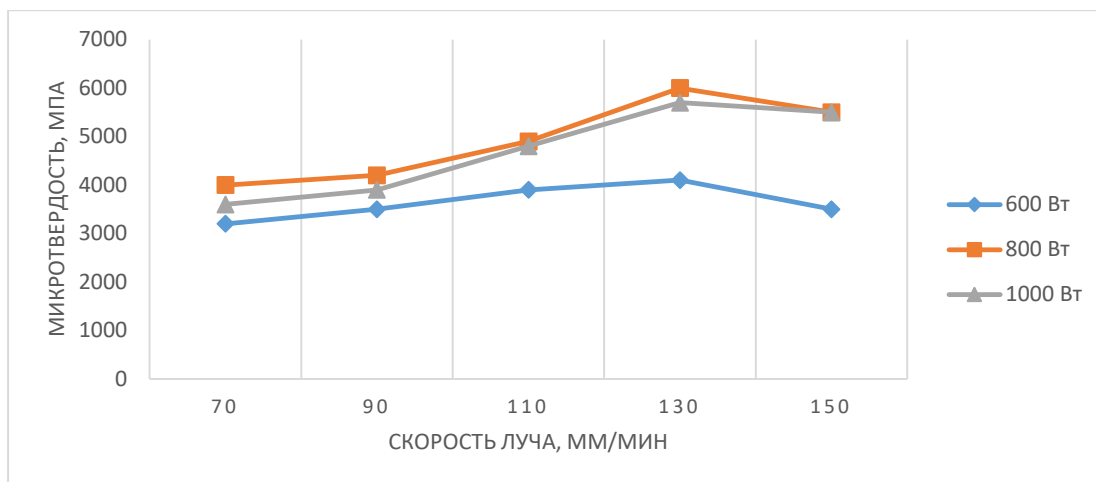


Рисунок 3 – Зависимость микротвердости наплавленных слоев от технологических параметров лазерной обработки

Проведенные испытания на сопротивление абразивному изнашиванию выявили, что более высокие значения микротвердости соответствуют меньшим средним значениям потери массы покрытия, определенным по методу Бринелля – Хаворта [5]. Так, повышение микротвердости с 4 ГПа до 6 ГПа снижает массовый абразивный износ на 40-50%.

### **Заключение**

Современные лазеры, характеризующиеся высоким КПД и низкими эксплуатационными расходами, открывают широкие возможности для лазерной обработки материалов и внедрения новых технологий в области наплавки порошковых материалов в промышленность. Результаты проведенных исследований показали, что с использованием волоконного лазера с одномерным сканированием лазерного луча позволяет добиться высокой производительности в процессе получения различных функциональных покрытий, в т.ч. лазерной порошковой наплавки.

### **Литература**

1. Paschold, R. Electroslag strip cladding for corrosion resistance / R. Paschold. – Svetsaren, 2001. – № 2–3. – P. 62–67.
2. Технологические возможности лазерной наплавки с использованием мощных волоконных лазеров / Г.А. Туричин [и др.] // Материаловедение и термическая обработка материалов. – 2012. – № 3. – С. 35-40.
3. Повышение износостойкости покрытий при лазерной наплавке порошковых материалов / В.П. Бирюков [и др.] // МНГК «Технологии упрочнения, нанесения покрытий и ремонта – 2016». – СПб.: Изд-во Политехн. ун.-та Петра Великого, 2016.
4. Бирюков, В.П. Лазерные системы для упрочнения, наплавки деталей и точного раскроя листового материала / В.П. Бирюков, А.В. Дозоров // Проблемы машиностроения и надежности машин. – 2006. – № 1. – С. 60–66.
5. Цеснек, Л.С. Механика и микрофизика истирания поверхностей / Л.С. Цеснек. – М. : Машиностроение, 1979. – 263 с.

**В.В. Мешкова<sup>1</sup>, А.С. Калиниченко<sup>1</sup>, А.И. Комаров<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>УО «Белорусский национальный технический университет»,  
Минск, Беларусь

<sup>2</sup>Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси,  
Минск, Беларусь

## **ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ МДО-ПОКРЫТИЙ ПОСЛЕ ЛАЗЕРНОЙ ОБРАБОТКИ**

### **Введение**

Алюминиевые сплавы представляют собой перспективную группу материалов, используемых в различных областях техники. Однако, их физико-механические и эксплуатационные свойства не всегда соответствуют заявленным требованиям производства, в частности кабельного, где для изготовления медного и алюминиевого корда широко используются тела вращения типа ролик и диск из алюминия. Зарубежные технологии предлагают использование либо цельнокерамических роликов, производство которых представляет значительные сложности и на сегодняшний момент в нашей стране не ведется, либо применение алюминиевых деталей, упрочненных гальваническим хромовым покрытием. Данное покрытие не обеспечивает необходимой стойкости деталей протягивающего оборудования, кроме того, нанесение гальванических покрытий создает повышенную нагрузку на окружающую среду в связи с высокой токсичностью и сложностью утилизации электролита. В этой связи, упрочнение алюминиевых сплавов является важной задачей современной науки и техники.

Была предложена технология нанесения комбинированного покрытия, включающая в себя микродуговое оксидирование для получения на поверхности материала стойкого оксидокерамического покрытия и последующего лазерного модифицирования, полученного МДО-слоя, для фиксации высокотемпературной  $\alpha$ -фазы  $Al_2O_3$ .

### **1. Материалы, методики и оборудование**

Микродуговое оксидирование (МДО) – вид поверхностной обработки и упрочнения металлических материалов, берущий свое начало от традиционного анодирования и относящийся к электрохимическим процессам. Микродуговое оксидирование позволяет получать многофункциональные керамикоподобные покрытия с уникальным комплексом свойств, в том числе износостойкие, коррозионностойкие, теплостойкие, электроизоляционные и декоративные покрытия [1].



Технология микродугового оксидирования отработана только для группы вентильных металлов и их сплавов, прежде всего алюминиевых и титановых. МДО-покрытия находят всё более широкое применение в самых различных областях – от производства товаров бытового назначения и медицины до приборостроения и аэрокосмической промышленности [1].

Структура и состав МДО-покрытий определяются условиями их формирования. Так, например, толстые покрытия на алюминии, полученные в силикатно-щелочном электролите, состоят из трёх слоев: тонкого переходного, основного рабочего, с максимальной твердостью и минимальной пористостью, состоящего в основном из корунда ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) и наружного технологического, обогащённого алюмосиликатами [2].

При проведении процесса МДО не всегда удаётся получить в качестве рабочего слоя оксидокерамическое покрытие, состоящее из высокотемпературной  $\alpha$ -фазы  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , обладающей более высокой твердостью. Как показали исследования [3], МДО-покрытие в рабочей зоне состоит из  $\alpha$  и  $\gamma$ -фаз  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (рисунок 1); количество  $\alpha$ -фазы максимально у основы и убывает к поверхности покрытия, количество  $\gamma$ -фазы у основы минимально и при приближении к поверхности покрытия увеличивается.

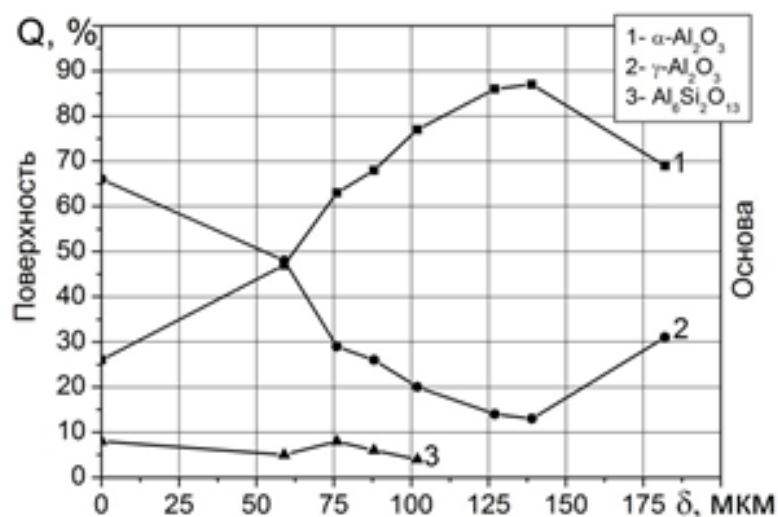


Рисунок 1 – Распределение оксидных фаз в МДО-слоя по глубине покрытия от поверхности к основе

Фиксацию высокотемпературной  $\alpha$ -фазы  $\text{Al}_2\text{O}_3$  для повышения физико-механических и эксплуатационных свойств было предложено

производить с помощью лазерного модифицирования поверхности полученного оксидокерамического покрытия.

Исследования выполнялись на сплаве АД35, из которого была изготовлена партия образцов размером 18×20×6 мм. Вследствие относительно низкой легированности, сплавы данной группы уступают дуралюминам по прочности, но более пластичны как в холодном, так и горячем состоянии и обладают лучшей коррозионной стойкостью. Сплав АД35 применяется в авиационной промышленности, судостроении, машиностроении для изделий, для которых требуется сочетание средней прочности, высоких пластичности и коррозионной стойкости. Традиционно средний уровень упрочнения сплава АД35 достигается закалкой с последующим искусственным или естественным старением [4].

Образцы, из сплава АД35, с целью создания на них композиционных покрытий, были подвергнуты микродуговому оксидированию в среде силикатно-щелочного электролита (смесь воды дистиллированной – 10 л; КОН – 10 г; Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> – 60 г.), модифицированного нанокремнеземными добавками. Режимы нанесения МДО-покрытия:

Напряжение, В	380
Плотность тока, А/дм <sup>2</sup>	10
Время выдержки, мин	90

Лазерная обработка проводилась с помощью СО<sub>2</sub>-лазера непрерывного действия типа «Комета» мощностью 1 кВт с длиной волны излучения  $\lambda=10,6$  мкм, оснащенного механической системой с ЧПУ, управляющую фокусирующей оптикой. Режимы лазерной обработки подбирались согласно проведенным исследованиям по критерию минимальной шероховатости поверхности, т.е. без переплава покрытия и основы и составили:

d – диаметр пятна излучения, мм	3-8
V – скорость лазерной обработки, мм/мин	300-1000
s – шаг обработки, мм	3

## 2. Результаты и обсуждение

Средние значения микротвердости композиционных покрытий, полученных сочетанием МДО и лазерной обработки при различных диаметрах пятна излучения и скоростях обработки, не вызывающих переплава поверхности покрытия, приведены на рисунке 2.

Во всех случаях микротвердость покрытий имеет очень высокое значение в диапазоне 5000-7500 МПа. Это связано с уменьшением пористости покрытия вследствие заполнения пор под действием

оплавления лазерным лучом, а также с образованием аморфных структур в зоне лазерного воздействия. Анализ графиков показывает, что с уменьшением скорости лазерного луча при постоянном диаметре луча увеличивается микротвердость получаемого композиционного покрытия за счет повышения энерговклада в поверхность покрытия.

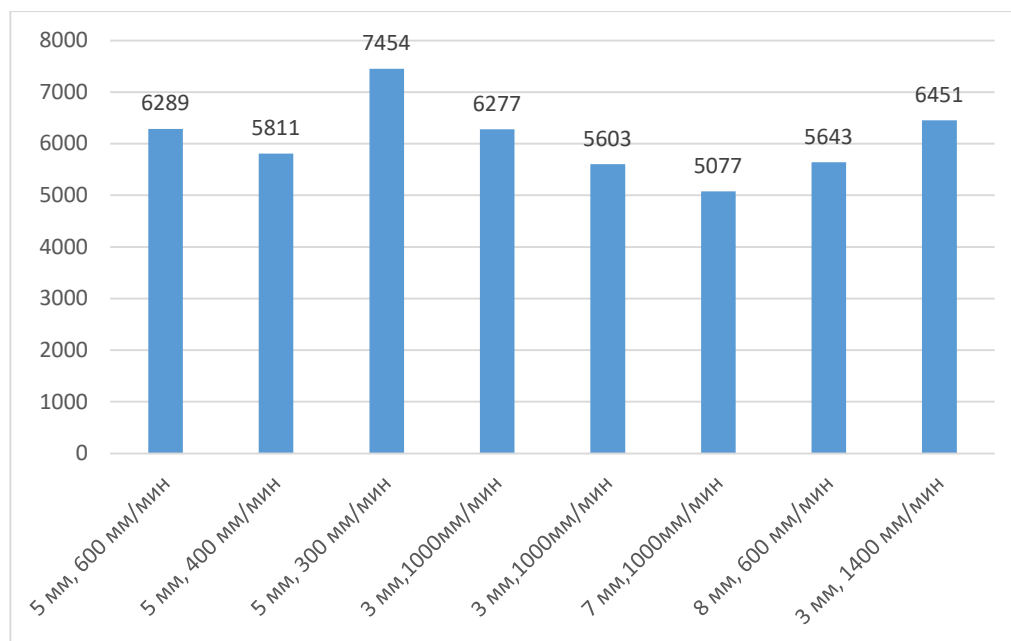


Рисунок 2 – Средние значения микротвердости композиционного покрытия в зависимости от параметров лазерной обработки

Распределение микротвердости композиционных покрытий, полученных сочетанием МДО и лазерной обработки по глубине покрытий от поверхности к основе при диаметре пятна излучения  $d=5$  мм и различных скоростях обработки приведено на рисунке 3.

Анализ графиков показывает, что композиционные покрытия, прошедшие лазерную обработку на скоростях  $V=300$  мм/мин и  $V=400$  мм/мин, имеют сходный характер; микротвердость сплава при  $V=300$  мм/мин имеет более высокие значения. Микротвердость КП при скорости обработки  $V=600$  мм/мин отличается большей нестабильностью, при более высоком пиковом значении в рабочей зоне, на глубине около  $0,35$  мкм от поверхности наблюдается резкое падение значений микротвердости, так как в этой области расположена переходная зона между покрытием и основой.

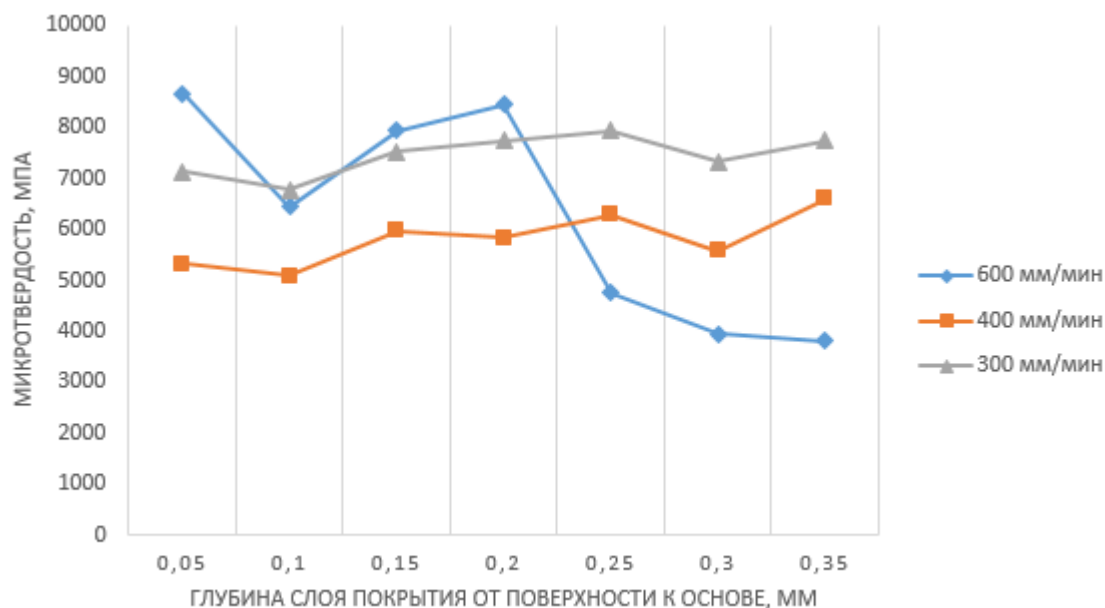


Рисунок 3 – Распределение микротвердости по глубине КП при различных скоростях лазерного луча,  $d=5$  мм

### Заключение

Для композиционных покрытий, полученных сочетанием МДО и последующей лазерной обработки зависимость микротвердости композиционного покрытия от скорости обработки и диаметра лазерного луча имеет обратный характер; микротвердость увеличивается с уменьшением скорости обработки и диаметра лазерного луча, т.е. с возрастанием плотности мощности обработки, что хорошо сочетается с экспериментальными данными. Однако, при уменьшении диаметра луча менее 3 мм наблюдается переплав покрытия, что в данном случае является нежелательным эффектом. Экспериментально установленный диапазон параметров лазерной обработки МДО покрытий составляет: диаметр лазерного луча 3-8 мм; скорость перемещения лазерного луча 300-1000 мм/мин.

### Литература

1. Микродуговое оксидирование (обзор) / И.В. Суминов [и др.] // Приборы. – 2001. – № 9. – С. 13-23.
2. Эпельфельд, А.В. Микродуговое оксидирование / А.В. Эпельфельд // 2-я Всесоюзная научно-техническая конференция «Ресурсо-, энергосберегающие и наукоемкие технологии в машино- и приборостроении» (Нальчик, 21-23 мая 1991 г.): тез. докл. – М.: АТН РСФСР, 1991. – С. 47-48.

3. Влияние исходной шероховатости поверхности сплава АД-35 на структуру сформированных на нем МДО-покрытий / А.И. Комаров [и др.] // Современные методы и технологии создания и обработки материалов: Сб. научных трудов. В 3 кн. Кн. 2. Технологии и оборудование механической и физико-технической обработки. – Минск: ФТИ НАН Беларуси, 2016. – С. 136–144.

4. Тихоненко, В.В. Метод микродугового оксидирования / В.В. Тихоненко, А.М. Шкилько // Вост.-Европ. журнал передовых технологий. – 2012. – №2/13. – С. 13–18.

**В.Н. Мышковец, А.В. Максименко, Г.А. Баевич**  
УО «Гомельский государственный университет  
имени Франциска Скорины», Гомель, Беларусь

## **ОПТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ И УСТРОЙСТВА ДЛЯ ЛАЗЕРНОЙ ОБРАБОТКИ МАТЕРИАЛОВ**

В настоящее время лазерная обработка материалов широко используется не только в научных исследованиях, но и в производстве. Разработанные методы лазерной обработки материалов, применяемые в современном производстве, обеспечивают высокое качество получаемых изделий, заданную производительность, а также экономию материальных ресурсов.

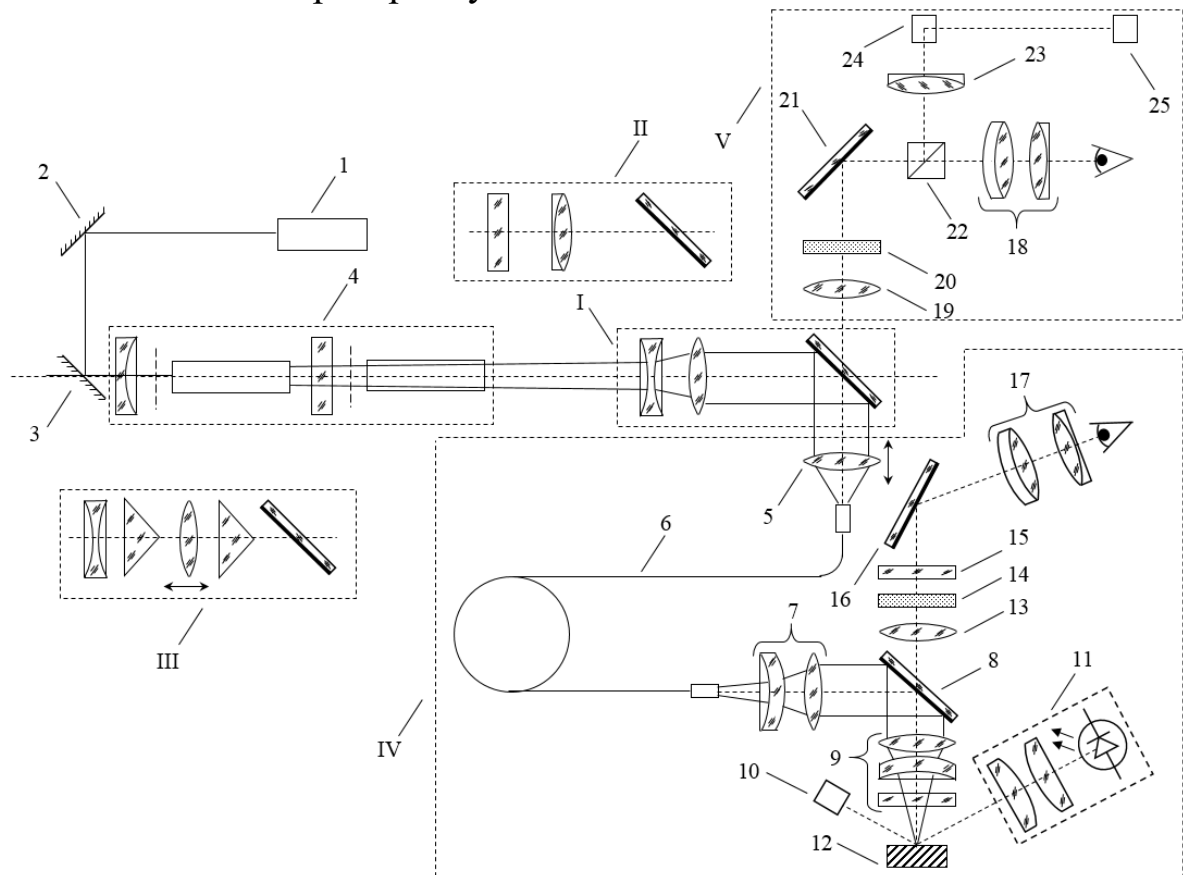
Большинство производителей поставляют на рынок не отдельные технологические лазеры, а лазерные технологические комплексы. В них имеются устройства внешней оптики, оптоволоконные устройства, управляемые столы, манипуляторы, роботы для перемещения изделия во время обработки, а также программное обеспечение, необходимое для реализации конкретной технологии.

В данной работе представлены оптические системы для лазерных установок, использование которых позволит значительно расширить возможности обработки материалов лазерными пучками.

На рисунке 1 представлена оптическая схема установки, включающая в себя отдельные модули для формирования лазерных пучков кругового, кольцевого и эллиптического сечений, а также оптоволоконную систему для обработки материалов, находящихся на удалении от источника излучения и в труднодоступных местах.

Лазер-пилот 1 и поворотные зеркала 2, 3 предназначены для юстировки оптических элементов, входящих в состав лазерной установ-

ки. Лазерный излучатель 4 на алюмо-иттриевом гранате работает по схеме генератор-усилитель, включающий зеркала резонатора и активные элементы генератора и усилителя.



- 1 – лазер-пилот; 2,3 – поворотные зеркала; 4 – лазерный излучатель;  
 5 – объектив для ввода лазерного излучения в оптоволокно; 6 – оптоволокно;  
 7 – оптическая система для вывода лазерного излучения из оптоволокна;  
 8 – поворотное интерференционное зеркало; 9 – фокусирующий объектив с защитным стеклом; 10 – система подачи газов; 11 – система подсветки зоны обработки;  
 12 – плоскость обработки; 13, 19 – согласующие линзы;  
 14,20 – жидкокристаллические затворы; 15 – светофильтр; 16,21 – поворотные зеркала;  
 17, 18 – монокуляры; 22 – светоделительный куб; 23 – согласующая линза для видеокамеры; 24 – видеокамера; 25 – монитор;  
 I – телескопическая система с поворотным интерференционным зеркалом;  
 II – оптическая система для формирования пучков эллиптического сечения;  
 III – оптическая система для формирования пучков кольцевого сечения;  
 IV – оптоволоконная приставка; V – оптическая система для контроля за процессом обработки

Рисунок 1 – Оптическая схема лазерной технологической установки

Для получения пучков кругового сечения и управления расходимостью лазерного излучения используется телескопическая система Галилея с поворотным интерференционным зеркалом (I). С помощью фокусирующего объектива 6 лазерное излучение фокусируется в

плоскости обработки. Изменение диаметра пучка в плоскости обработки осуществляется за счет перемещения одного из компонентов телескопической системы вдоль оптической оси.

Для формирования пучков эллиптического сечения используется оптическая система (II), в состав которой входят сферическая линза и поворотное зеркало.

Оптико-механическая система (III) используется для формирования лазерных пучков кольцевого сечения. Система содержит телескоп, состоящий из отрицательной и положительной линз, и два аксиона. Изменение геометрических размеров кольца в зоне обработки осуществляется за счет перемещения положительной линзы вдоль оптической оси.

Для обработки материалов, находящихся на удалении от лазерной установки, используется модуль (IV) [1]. Ввод лазерного излучения в оптоволокно 7 осуществляется фокусирующим объективом 6.

Устройство вывода излучения из оптоволокна 8 и поворотное интерференционное зеркало 9 направляют излучения лазера на фокусирующий объектив 10.

Для подачи защитной среды в зону обработки 13 используется устройство 11 подачи газа. Система 12, выполненная на базе светоизлучающих диодов, служит для подсветки плоскости обработки 13.

Система визуального наблюдения за процессом обработки включает в себя монокуляр 18, поворотное зеркало 17, светофильтр 16, согласующую линзу 14.

Жидкокристаллический затвор 15 служит для защиты глаз оператора от воздействия излучения.

В состав оптической схемы установки входит оптическая система (V), которая, совместно с модулями (I - III), применяется для контроля за процессом обработки в зоне воздействия лазерного излучения, а при использовании оптоволоконной приставки (IV) – для фокусировки и точной настройки лазерного излучения на торец световода. Система состоит из монокуляра 19, светоделительного куба 23, поворотного зеркала 22, жидкокристаллического затвора 21 и согласующей линзы 20. Для вывода изображения торца световода и плоскости обработки на монитор 26 используется светоделительный куб 23, согласующая линза 24 и видеокамера 25.

Общий вид оптоволоконной приставки представлен на рисунке 2.

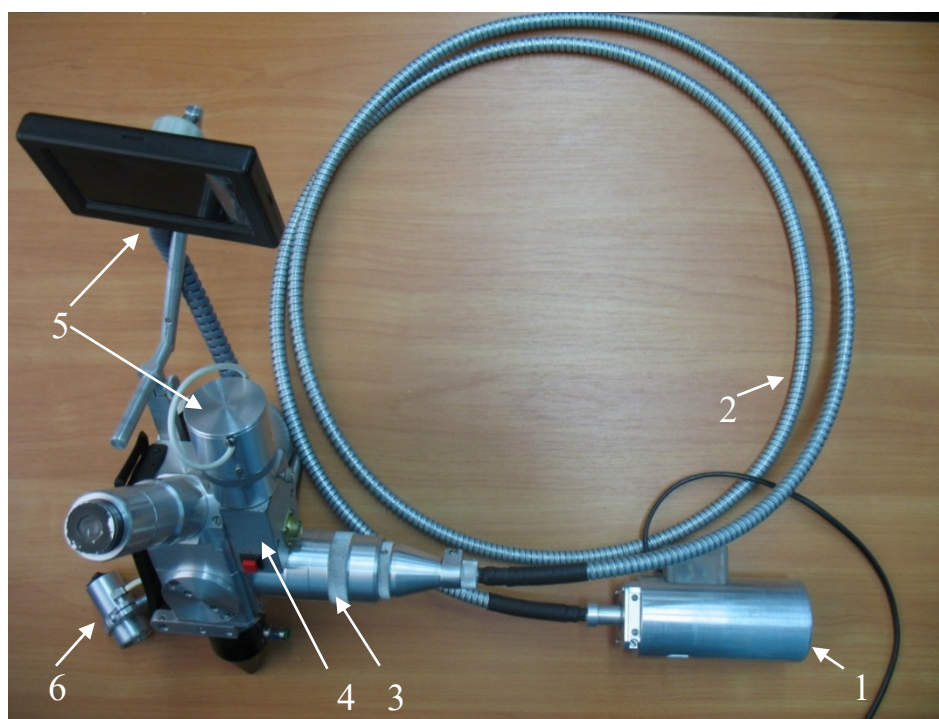
Входящие в состав приставки канал визуального наблюдения с монокуляром и устройство вывода изображения зоны обработки на экран позволяют контролировать процесс обработки, что улучшает



эффективность и качество лазерной обработки по сравнению с существующими аналогами.

Оптоволоконная система включает в себя устройство ввода лазерного излучения в оптоволокно 1, оптоволокно 2, устройство вывода лазерного излучения из оптоволокна 3, канал визуального наблюдения 4, видеокамеру с монитором 5 и систему подсветки 6.

В составе оптоволоконной приставки применяется отсоединяемый волоконно-оптический кабель QQ WF 800/880 SMAph – SMAhp с защитной оболочкой в металлорукаве. Фокусные расстояния объективов – 82 мм и 47 мм, диаметр пятна излучения в плоскости обработки - 400 – 600 мкм.



- 1 – устройство ввода лазерного излучения в оптоволокно; 2 – оптоволокно;  
3 – устройство вывода лазерного излучения из оптоволокна;  
4 – канал визуального наблюдения с монокуляром;  
5 – видеокамера с монитором; 6 – система подсветки

Рисунок 2 – Общий вид оптоволоконной приставки

### Литература

1. Устройство для дистанционной лазерной обработки; пат. 11526 РБ, МПК В23К26/00, В23К26/14 / В.Н. Мышковец, А.В. Максименко, И.Л. Полторан, Г.А. Баевич, В.В. Лелекин, П.П. Усов; заявитель и патентообладатель Гом. гос. ун-т. им. Ф. Скорины. – и 20170186; заявл.

15.05.2017; опубл. 30.10.2017. Афіцыйны бюл. / Вынаходствы, карысныя мадэлі, прамысловыя узоры. – 2017. – № 5. – С. 161–162.

**В.С. Петренко<sup>1</sup>, Я.А. Косенок<sup>1</sup>, О.И. Тюленков<sup>1</sup>,  
В.Е. Гайшун<sup>1</sup>, И.А. Старостенко<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>УО «Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины», Гомель, Беларусь

<sup>2</sup>ОАО «Гомельстройматериал», Гомель, Беларусь

## **РАЗРАБОТКА НОВЫХ ГИДРОФОБИЗИРУЮЩИХ ДОБАВОК В СВЯЗУЮЩЕЕ МИНЕРАЛОВАТНЫХ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ ПЛИТ НА ОСНОВЕ БАЗАЛЬТОВЫХ ВОЛОКОН ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ ИХ ВОДООТТАЛКИВАЮЩИХ СВОЙСТВ**

### **Введение**

Разработка и создание новых материалов является одним из приоритетных направлений фундаментальных и прикладных научных исследований в Республике Беларусь, среди них особое место могут занять теплозащитные материалы, объем выпуска и применение которых в стране на душу населения в несколько раз ниже, чем в высокоразвитых странах. Основные требования, предъявляемые к такого рода материалам следующие: они должны быть энергосберегающими, экологически и пожаробезопасными. Качественное, экологически безопасное связующее является важным элементом как новых, так и известных волокнистых утеплителей. В настоящее время разрабатываются и применяются связующие и гидрофобизирующие составы, позволяющие получить уникальные свойства продукции: низкую теплопроводность, высокие звукоизолирующие характеристики, стойкость к воздействию растворов кислот и щелочей, долговечность.

Природные и созданные человеком материалы, можно разделить на две группы: гидрофильные и гидрофобные [1]. В качестве гидрофобизаторов предложено использовать вещества различной химической природы. Однако в строительстве в настоящее время используется практически лишь один класс химических веществ – кремнийорганические олигомеры и кремнийорганические полимеры. Отдельным свойством кремнийорганических полимерных соединений, предопределяющих возможность их использования в комплексных гидрофобно-модифицирующих добавках является их повышенная термостой-

кость. Более того, стойкость к термическим воздействиям сочетается с растворимостью и эластичностью, которые присущи органическим высокомолекулярным соединениям [2].

Перед нами встала задача разработать состав водоэмульсионного гидрофобизатора-обеспыливателя из доступных компонентов, который придавал бы влаго- и водостойкость строительным элементам (плитам, матам, панелям), применяемым для тепло- и звукоизоляции несущих строительных конструкций.

### 1. Материалы и методика эксперимента

Композиция предназначена для добавления в связующее минераловатных теплоизоляционных плит на основе базальтовых волокон для улучшения их водоотталкивающих свойств. При этом гидрофобизатор смешивают с растворами фенольных смол и другими добавками или напыляют непосредственно на волокнистые субстраты перед подачей связующего. Количество эмульсии для обработки материалов колеблется в пределах 0,2-2,0% от массы обрабатываемого материала [3].

В результате научных и экспериментальных исследований нами разработан и предложен состав водоэмульсионного гидрофобизатора-обеспыливателя, который позволил решить поставленную задачу. Полученный продукт представляет собой гомогенную силиконовую эмульсию с размером частиц 2-3 мкм. Компоненты продукта представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Количественное содержание компонентов эмульсии

Компоненты	Количество, масс. %
жидкий силикон	15-20
эмульгатор	3,0-5,0
адгезив	1-3,0
вода	остальное

Из связующих смол нами используются фенолформальдегидные с которыми отлично совмещается силиконовый гидрофобизатор, что подтверждено успешными результатами испытаний. Фенолформальдегидные смолы довольно широко используются в качестве органического связующего для волокнистых материалов. Сульфат аммония и водный раствор аммиака связывают свободный фенол, содержащийся в смоле, а также повышают водоразбавляемость и стабильность всего связующего. Использование, наряду с кремнийорга-

ническими компонентами, водной суспензии кремнезема позволяет получить достаточно прочную структуру теплоизоляционного материала и достичь более высокой водо- и термостойкости.

## 2. Обсуждение результатов

Водопоглощение к 24-х часовой выдержке в воде практически достигает постоянных значений и его конечные показатели у гидрофобизированного образца минераловатных теплоизоляционных плит не более 5 % по массе, что показано на рисунках 1 и 2.

Благодаря этому, максимальная температура эксплуатации теплоизоляционных плит возрастает с 600 °С до 700 °С.

Помимо создания гидроизоляционного слоя использование гидрофобизаторов оказывает положительное влияние на теплоизоляционные характеристики обрабатываемых строительных материалов.

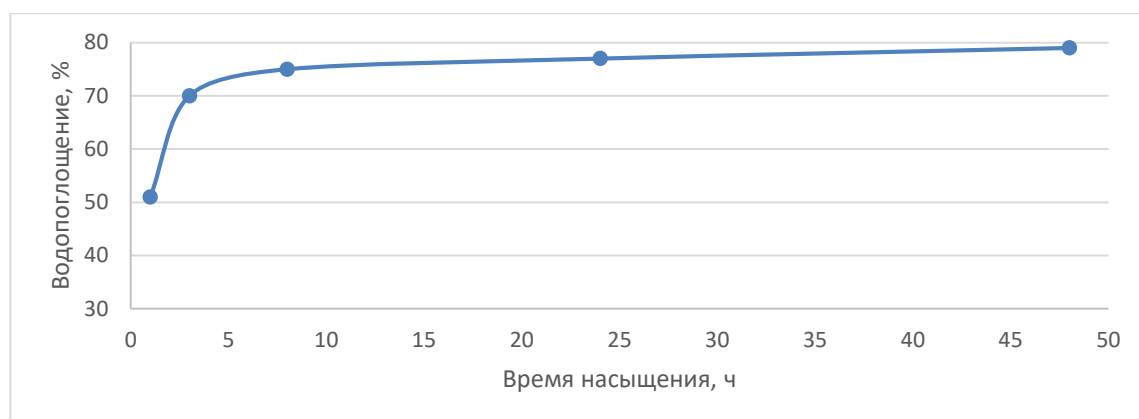


Рисунок 1 – Зависимость водопоглощения в негидрофобизированном образце минераловатных теплоизоляционных плит «Фасад 12» производства «Белтеп»

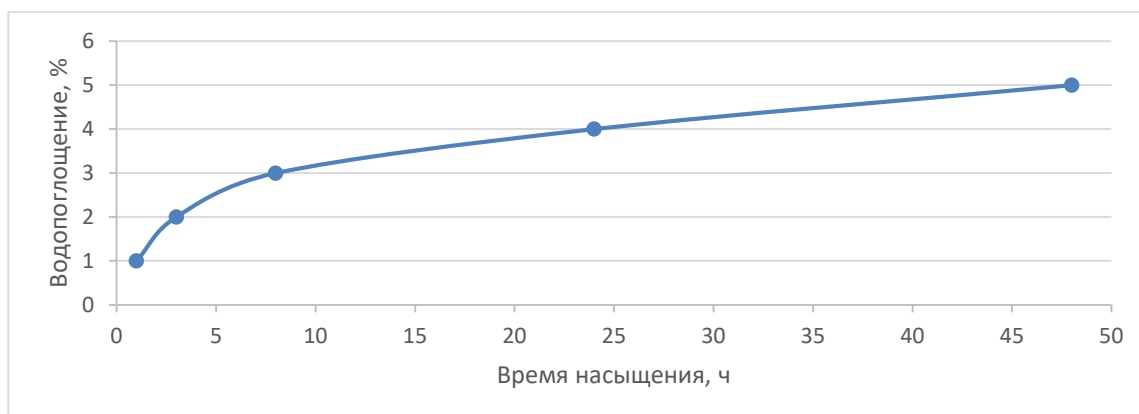


Рисунок 2 – Зависимость водопоглощения в гидрофобизированном образце минераловатных теплоизоляционных плит «Фасад 12» производства «Белтеп»

Отчетливо прослеживается уменьшение значение коэффициента теплопроводности во всем температурном интервале, что подтверждает целесообразность использования процесса гидрофобизации для снижения теплопроводности минераловатных теплоизоляционных плит от 0,4 до 0,04 Вт/м·К (рисунок 3).

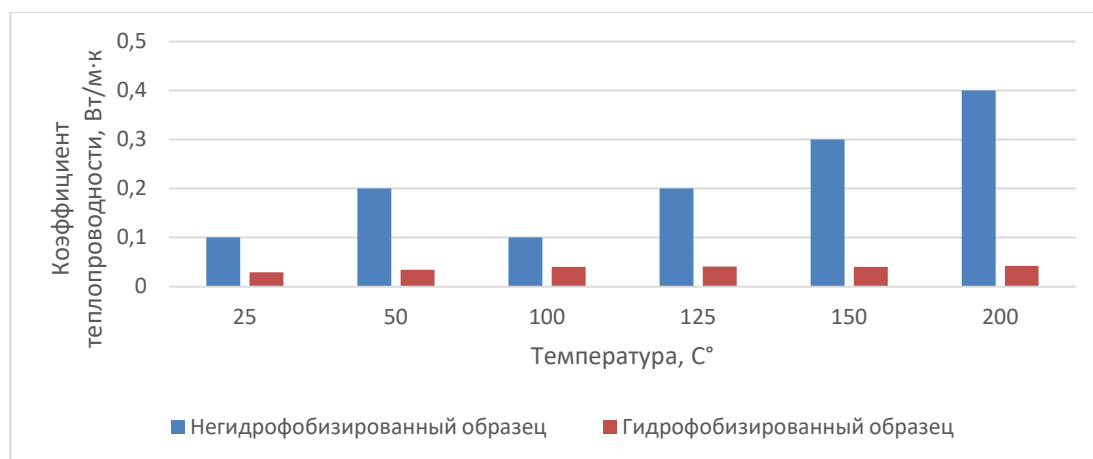


Рисунок 3 – Температурная зависимость коэффициента теплопроводности негидрофобизированных и гидрофобизированных образцов минераловатных теплоизоляционных плит «Фасад 12» производства «Белтеп»

### Заключение

Установлено, что помимо создания гидроизоляционного слоя, силиконовый гидрофобизатор повышает теплоизоляционные свойства, а также выполняет антисептирующие функции и улучшает микроклимат внутри помещения.

Гидрофобное покрытие защищает материал от капиллярного проникновения жидкости, увеличивает морозостойкость за счет исключения попадания влаги внутрь обработанного материала, улучшает теплоизоляционные характеристики.

Таким образом, адсорбционные свойства гидрофобизированной поверхности при отсутствии впитывания жидкости в течение длительного времени подтверждают целесообразность проведения такой обработки.

### Литература

1. Воронков, М.Г. Водоотталкивающие покрытия в строительстве / М.Г. Воронков, Н.В. Шорохов. – Рига: Изд-во АН Латв. ССР, 1963. – С. 55–58.

2. Пащенко, А.А. Кремнийорганические гидрофобизирующие и пленкообразующие соединения и материалы / А.А. Пащенко. – Киев, 1968.– С. 11–12.

3. Пат. (11)2351622 Российская Федерация. Масляно-силиконовый гидрофобизатор-обеспыливатель композиционных материалов: пат. 2351622 Рос. Федерация. – № 2007133567/04; заявл. 07.09.2007; опубл. 10.04.2009. – 2 с.

### **В.И. Попечиц**

НИУ «Институт прикладных физических проблем имени А.Н. Севченко» Белорусского государственного университета,  
Минск, Беларусь

## **ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ С ТРЕХКОМПОНЕНТНЫМИ РАСТВОРАМИ КРАСИТЕЛЕЙ**

### **Введение**

Растворы красителей являются удобными объектами для радиационных исследований, так как обладают интенсивными полосами поглощения в оптическом диапазоне электромагнитных волн. Следовательно, для изучения воздействия ионизирующих излучений на растворы красителей можно применять высокоинформативные оптико-спектральные методы [1-3].

К настоящему времени для использования в дозиметрии ионизирующих излучений предложено множество систем, представляющих собой водные растворы, органические жидкости, смеси различных веществ. Однако широкое применение находят лишь некоторые из них. Обусловлено это тем, что система, пригодная для дозиметрии, должна удовлетворять определенным требованиям. В идеальном случае дозиметрическая система должна иметь достаточно высокий радиационно-химический выход, который не должен зависеть в широких пределах от вида излучения, его энергии, дозы и мощности дозы, концентрации реагентов, температуры и любых других условий, которые могут изменяться во время облучения (рН раствора, содержание растворенных газов и т. п.). Кроме того, дозиметрическая система должна быть стабильной до облучения и после него; необходимо, чтобы для ее приготовления возможно было применить химические реактивы обычной степени чистоты.



Активные среды для дозиметров на основе растворов органических красителей представляют особый интерес для исследований, так как они имеют ряд преимуществ: дают возможность визуальной оценки поглощенной дозы без использования каких-либо дополнительных приборов и инструментов; возможность производить как кратковременные, так и долгосрочные замеры; обладают устойчивостью к большому числу внешних воздействий; имеют низкую стоимость расходных материалов (органических красителей и растворителей) и невысокие требования к их качеству.

### **1. Методика проведения измерений**

В данной работе исследовано влияние рентгеновского излучения на трехкомпонентные растворы органических красителей, содержащие два красителя, имеющих длинноволновые полосы поглощения в разных спектральных областях видимого диапазона света, в воде, этаноле и других растворителях с целью изучения возможности их использования в качестве визуализаторов и детекторов дозы рентгеновского излучения. Растворы в специальных пластмассовых кюветах облучались на рентгеновском дифрактометре «Дрон 2М» при мощности тока, проходящего через рентгеновскую трубку, 200 Вт (напряжение – 20 кВ, ток – 10 мА). При облучении образцов соблюдался одинаковый способ установки кювет для того, чтобы обеспечивать одинаковые условия облучения для каждого раствора. Расстояние от рентгеновской трубки до образца составляло 15 см. Облучение каждого раствора красителей производилось в течение 10, 20 и 30 минут. На спектрофотометре PV 1251 "Solar" записывались спектры поглощения облученных и необлученных растворов в спектральном диапазоне длин волн от 325 до 750 нм.

### **2. Результаты и их обсуждение**

Результаты исследования изменения спектральных характеристик некоторых трехкомпонентных растворов красителей при облучении рентгеновским излучением представлены на рисунках 1 – 3.

Проведенные исследования показали, что в трехкомпонентных растворах красителей под действием рентгеновского излучения происходит изменение цвета раствора, вызванное радиационной деструкцией красителей, и зависящее от времени облучения, исходной концентрации красителей в растворе, химической природы красителей, физико-химических свойств используемого растворителя (температура, вязкость, рН – раствора), спектрального состава и радиационной



дозы ионизирующего излучения. По изменению цвета раствора можно визуально определить величину воздействующей на раствор радиационной дозы, используя соответствующую градуировочную цветовую шкалу.

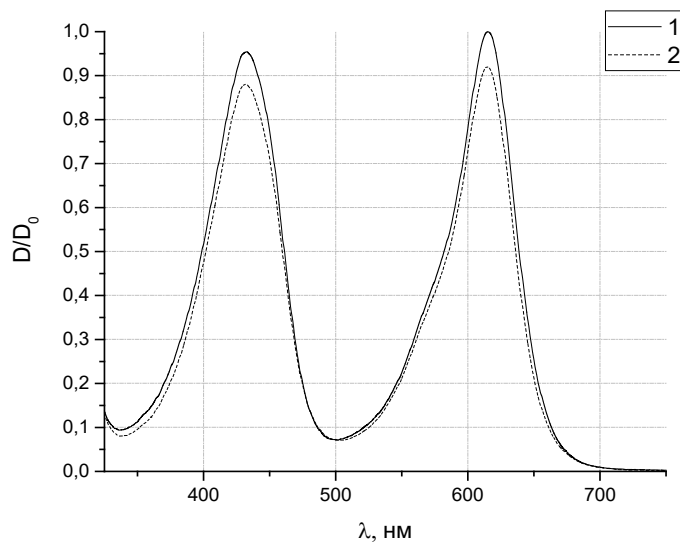


Рисунок 1 – Нормированные спектры поглощения ( $D/D_0$ ) водного раствора акридиновый желтый + малахитовый зеленый: 1 – до облучения рентгеном, 2 – после облучения рентгеном. Время облучения 20 минут

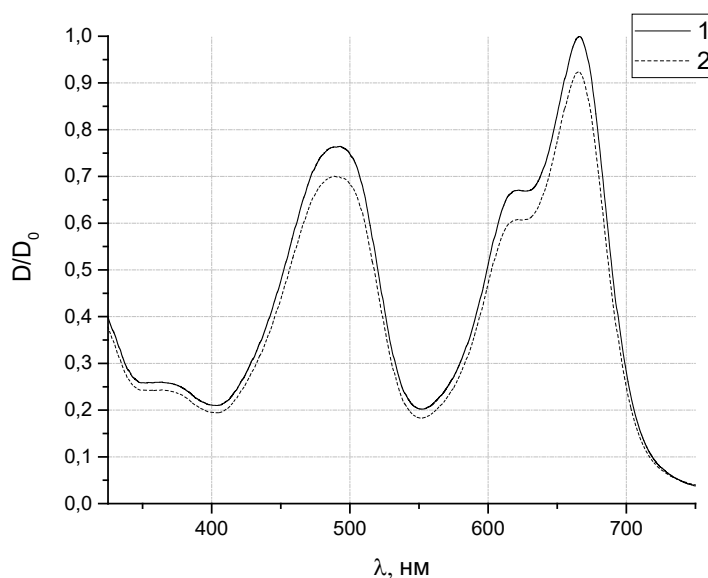


Рисунок 2 – Нормированные спектры поглощения ( $D/D_0$ ) водного раствора ланазоль оранжевый Г + метиленовый голубой: 1 – до облучения рентгеном, 2 – после облучения рентгеном. Время облучения 20 минут

Первоначальный цвет многокомпонентного раствора определяется концентрацией каждого из входящих в раствор красителей. При воздействии рентгеновского излучения на растворы красителей происходит их необратимое обесцвечивание, вызванное изменением состава и структуры молекул красителей в результате взаимодействия последних с кислородсодержащими радикалами и ион-радикалами, образующимися в результате радиолиза растворителя [3].

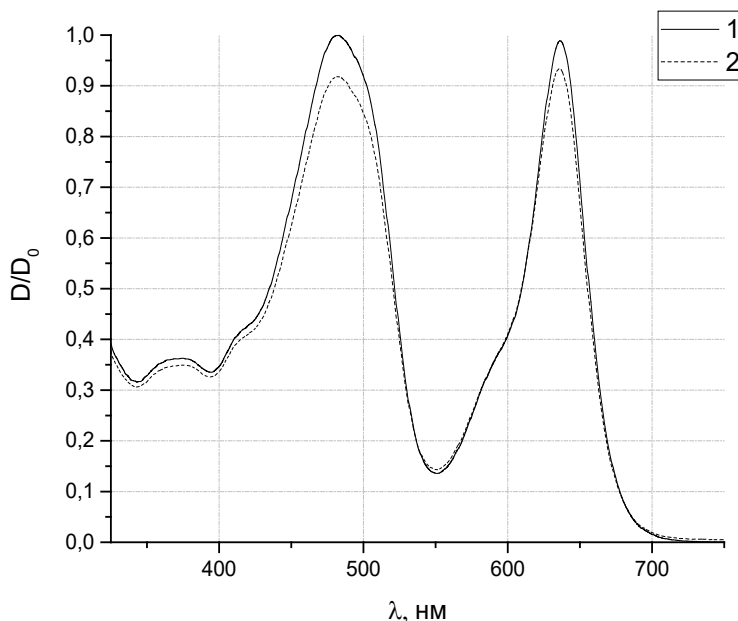


Рисунок 3 – Нормированные спектры поглощения ( $D/D_0$ ) водного раствора ланазоль оранжевый Г + кислотный ярко-голубой 3:

- 1 – до облучения рентгеном,  
2 – после облучения рентгеном. Время облучения 20 минут

Чем больше различаются скорости радиационной деструкции красителей, входящих в трехкомпонентный раствор, тем сильнее будет изменяться цвет раствора с увеличением дозы облучения и, следовательно, тем большей чувствительностью к рентгеновскому излучению будет обладать данный трехкомпонентный раствор. Первоначальный цвет раствора (первоначальную концентрацию красителей) можно подобрать (оптимизировать) проведя измерения воздействия различных доз рентгеновского излучения на растворы и наблюдая последующие изменения цвета облученного раствора.

### Заключение

Проведенные исследования показали, что наиболее перспективными для применения в качестве детекторов дозы рентгеновского из-

лучения являются трехкомпонентные водные растворы следующих пар красителей: трипафлавин + малахитовый зеленый, кислотный алый + метиленовый голубой, родамин С + бриллиантовый зеленый, родамин 6Ж + кислотный ярко-голубой 3, ланазоль оранжевый Г + метиленовый голубой, кислотный желтый светопрочный + малахитовый зеленый, уранин + метиленовый голубой, кислотный алый + метиленовый зеленый, фуксин основание + кислотный ярко-голубой 3.

### Литература

1. Бахшиев, Н.Г. Введение в молекулярную спектроскопию / Н.Г. Бахшиев. – Л.: Изд. Ленингр. ун-та, 1974. – 183 с.
2. Левшин, Л.В. Оптические методы исследования молекулярных систем: в 2 ч. – Ч. 1: Молекулярная спектроскопия / Л.В. Левшин, А.М. Салецкий. – М.: Изд. МГУ, 1994. – 272 с.
3. Попечиц, В.И. Влияние гамма-облучения на спектры поглощения растворов кислотных красителей / В.И. Попечиц // Журнал прикладной спектроскопии. – 2003. – Т. 70, № 1. – С. 34–37.

**И.У. Примак, А.В. Хомченко, Н.И. Казаченко**

ГУВПО «Белорусско-Российский университет», Могилев, Беларусь

## РЕФЛЕКТОМЕТРИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ СЛОЕВ НА КРЕМНИЕВОЙ ПОДЛОЖКЕ

### Введение

Оптические методы контроля параметров тонких пленок представляют практический интерес в технологии нанесения тонкопленочных структур различного функционального назначения в опто- и микроэлектронике. Традиционно для этого используется эллипсометрия [1], в [2] продемонстрирована высокая чувствительность методов рефлектометрии к вариациям параметров металлических слоев.

В настоящем сообщении рассмотрены особенности и пределы применимости методов спектральной и угловой рефлектометрии для контроля параметров тонкопленочных структур. Указанные методы основаны на регистрации угловой зависимости коэффициента отражения светового пучка  $R(\alpha)$  при его отражения от поверхности исследуемой структуры.

**1. Исследование характеристик наноразмерных слоев металла**  
 Принципиальная схема установки для измерения угловой зависимости  $R(\alpha)$  приведена на рисунке 1.

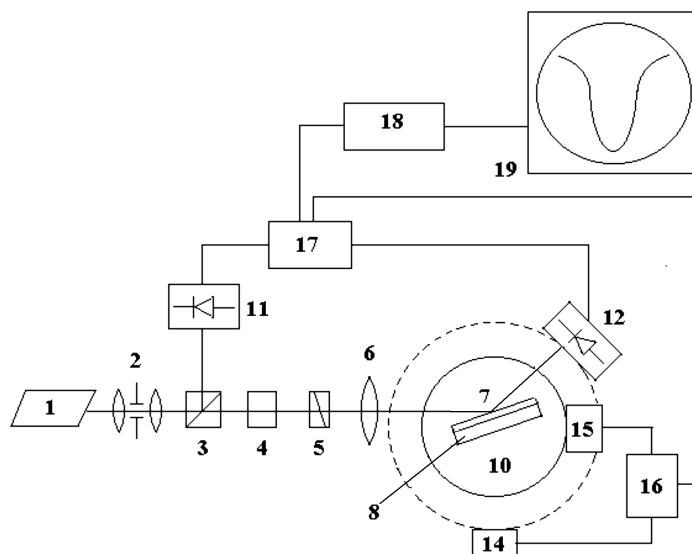


Рисунок 1 – Схема установки для измерения угловой зависимости коэффициента отражения лазерного пучка: 1 – источник излучения, 2 – коллиматор, 3 – делитель пучка, 4 – аттенюатор, 5 – поляризатор, 6 – линза, 7 – тонкопленочная структура на подложке 8, 10 – поворотный столик, 11 и 12 – фотоприемники, 14 и 15 – шаговые двигатели, 16 – блок синхронного управления шаговыми двигателями, 17 – блок сравнения каналов, 18 – АЦП, 19 – компьютер

Представленные на рисунке 2 зависимости коэффициента отражения излучения пучка He-Ne лазера ТМ-поляризации, измеренные при его отражении от осажденных методом термического напыления на подложку слоев алюминия различной толщины, иллюстрируют эффективность предлагаемого подхода.

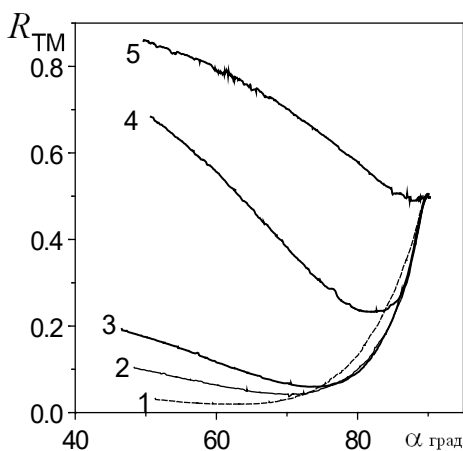


Рисунок 2 – Зависимость  $R(\gamma)$  для пленки алюминия толщиной 2, 3, 5, 18 и 26 нм (кривая 1, 2, 3, 4 и 5, соответственно)

Следует отметить, что данная техника позволяет контролировать и состояние поверхности металлического слоя.

## 2. Контроль параметров диэлектрических слоев на кремниевой подложке

Развитие нанотехнологий стимулирует исследования по разработке методов неразрушающего многопараметрического определения свойств тонкопленочных структур, которые нередко являются неоднородными и их диэлектрическая проницаемость описывается некоторой функцией, например, структуры Si-SO<sub>2</sub>, которые широко используются в микроэлектронике. Наиболее простыми и достаточно эффективными методами измерения параметров пленки SO<sub>2</sub> являются рефлектометрические методы, основанные на измерении коэффициента отражения света от исследуемой структуры при различных углах падения (см. рис. 1) и последующей оценке параметров с использованием метода наименьших квадратов путем минимизации суммы квадратов невязок

$$S(\mathbf{z}) = \sum_{i=1}^n \left( R_i^e - R(\gamma_i, \mathbf{z}) \right)^2,$$

где  $R_i^e$  – измеренное значение коэффициента отражения при угле падения света  $\gamma_i$ , отсчитанном от нормали к поверхности слоистой структуры ( $i = \overline{1, n}$ ),  $R(\gamma_i, \mathbf{z})$  – рассчитанное значение коэффициента отражения на основе предполагаемой модели диэлектрической проницаемости структуры,  $\mathbf{z} = (z_1, z_2, \dots, z_l)$  – комплекс неизвестных параметров структуры, которые необходимо оценить,  $n$  – количество углов, при которых производится измерение. Результаты численного моделирования отражения света от данной структуры с учетом погрешностей регистрации коэффициента отражения ( $\delta R \sim 0,005$ ) и решения обратной задачи определения параметров пленки SiO<sub>2</sub> представлены в таблице 1. Результаты показывают, что восстановление параметров слоев может быть достаточно точным при  $d > 50$  нм.

Более высокой чувствительности и точности определения указанных параметров можно достигнуть при использовании так называемой призмной схемы измерения (призма, приведенная в контакт с исследуемой структурой), что подтверждают результаты численного моделирования отражения света от призмы, приведенной в контакт со структурой Si-SO<sub>2</sub>. В качестве буферного слоя использован иммерсионный слой, толщина которого определялась методом наименьших квадратов с погрешностью менее 5%.

Таблица 1

Параметры пленки SiO <sub>2</sub>		Параметры пленки, определенные на основе обработки $R(\alpha)$	
$\varepsilon$	$d$ , мкм	$\varepsilon$	$d$ , мкм
2.122	0.05	2.106	0.0502
2.122	0.10	2.114	0.1002
2.122	0.15	2.1211	0.1504
2.122	0.20	2.1116	0.201
2.122	0.25	2.1446	0.248
2.122	0.30	2.1399	0.298
2.122	0.35	2.1156	0.351
2.122	0.40	2.1183	0.401

Аналогичные исследования отражения света от призмы с металлическим (Au) слоем показали, что восстановление параметров слоя SiO<sub>2</sub> эффективно при его толщинах больших 0,05 мкм. Погрешности восстановления менее 6 % достигаются при оптимальной толщине слоя Au ~ 0,03 мкм.

### 3. Анализ свойств многослойных структур

При контроле параметров МДП структур на основе спектральной рефлектометрии установлено, что данная задача становится некорректной в практически важном диапазоне толщин слоев и это не позволяет адекватно определять параметры структуры. В этой связи рассмотрим возможности регуляризации обратной задачи. При восстановлении параметров структуры Si-SiO<sub>2</sub>-Au сформулируем регуляризирующий функционал  $S$  некорректной обратной задачи, который представляет собой сумму функционала невязки и стабилизирующего функционала с неизвестным параметром  $\alpha$  :

$$S = S_0 + \alpha P, \quad S_0(\mathbf{z}) = \sum_{i=1}^n \left( R_i^e - R(\bar{\lambda}_i, \mathbf{z}) \right)^2, \quad (1)$$

$$P = |\mathbf{z} - \mathbf{z}^0|, \quad \mathbf{z} = (z_j), \quad \mathbf{z}^0 = (z_j^0), \quad j = \overline{1, 16}.$$

Здесь  $S = S(\mathbf{z})$ ,  $i$  – номер длины волны излучения,  $R_i^e$  – экспериментальные значения коэффициентов отражения для нормированного значения длины волны  $\bar{\lambda}_i = \lambda_i / \lambda_n$ , ( $\lambda_n$  – некоторая нормирующая длина волны),  $R(\bar{\lambda}_i, \mathbf{z})$  – рассчитанные значения коэффициента отражения для длины волны  $\bar{\lambda}_i$ ,  $z_1 = d / \lambda_n, z_2 = n_0, z_3 = \bar{A}, z_4 = \bar{B}, z_5 = d_M / \lambda_n$ ,

$z_6 = A_1, z_7 = A_2, z_8 = \varphi_1, z_9 = \varphi_2, z_{10} = \varepsilon_\infty, z_{11} = \bar{\lambda}_p, z_{12} = \bar{\gamma}_p, z_{13} = \bar{\lambda}_1, z_{14} = \bar{\gamma}_1, z_{15} = \bar{\lambda}_2, z_{16} = \bar{\gamma}_2$  – безразмерные параметры,  $z_j^0$  – начальные приближения указанных параметров ( $j = \overline{1,16}$ ).

При этом, модели зависимости диэлектрической проницаемости слоя диэлектрика толщиной  $d$  и слоя металла толщиной  $d_M$  от нормированной длины волны  $\bar{\lambda} = \lambda / \lambda_n$  имеет вид

$$n^2 = (n_0 + \bar{A} / \bar{\lambda}^2 + \bar{B} / \bar{\lambda}^4)^2,$$

и

$$\varepsilon(\bar{\lambda}) = \varepsilon_\infty - \frac{1}{\bar{\lambda}_p^2 (1 / \bar{\lambda}^2 + i / \bar{\gamma}_p \bar{\lambda})} + \sum_{k=1}^2 \frac{A_k}{\bar{\lambda}_k} \left[ \frac{e^{i\varphi_k}}{1 / \bar{\lambda}_k - 1 / \bar{\lambda} - i / \bar{\gamma}_k} + \frac{e^{-i\varphi_k}}{1 / \bar{\lambda}_k + 1 / \bar{\lambda} + i / \bar{\gamma}_k} \right],$$

где  $n_0, \bar{A} = A / \lambda_n, \bar{B} = B / \lambda_n, \bar{\lambda} = \lambda / \lambda_n, \bar{\lambda}_k = \lambda_k / \lambda_n, \bar{\lambda}_p = \lambda_p / \lambda_n, \bar{\gamma}_p = \gamma_p / \lambda_n, \bar{\gamma}_k = \gamma_k / \lambda_n$  – безразмерные величины.

Для слоев SiO<sub>2</sub> и Au значения указанных параметров были соответственно равны:  $n_0 = 1.447, A = 3.74 \cdot 10^4, B = -3 \cdot 10^6$  и  $\varepsilon_\infty = 1.53, \lambda_p = 145 \text{ nm}, \gamma_p = 17000 \text{ nm}, A_1 = 0.94, \varphi_1 = -\pi/4, \lambda_1 = 468 \text{ nm}, \gamma_1 = 2300 \text{ nm}, A_2 = 1.36, \varphi_2 = -\pi/4, \lambda_2 = 331 \text{ nm}, \gamma_2 = 940 \text{ nm}$ . Определение вектора параметров  $\mathbf{z}$  было выполнено путем минимизации функционала (1). При этом эти параметры для конкретных структур будут определяться с погрешностями, обусловленными погрешностями регистрации коэффициента отражения, а также использованием стабилизирующего функционала  $\Delta_j = \Delta_j^c + \Delta_j^s, j = \overline{1,16}$ . Оценка систематических погрешностей, обусловленных использованием стабилизирующего функционала при  $\alpha \ll 1$

$$\Delta_j^c \approx \alpha \partial z_j / \partial \alpha = -\alpha \sum_{k=1}^{16} (M_{kj})^{-1} [\bar{z}'_k - \bar{z}_k^0], j = \overline{1,16} \quad (2)$$

показала, что точность формул (2) выше при приближении решения  $\bar{\mathbf{z}}'$  к точному решению, при этом случайные погрешности можно определить как

$$\Delta_j^s = \sum_{k=1}^{16} (M_{kj})^{-1} \left[ \sum_{i=1}^n \Delta R_i \frac{\partial R}{\partial z_k}(\bar{\lambda}_i, \mathbf{z}') \right], j = \overline{1,16},$$

где  $\Delta R_i$  – погрешности регистрации коэффициента отражения для заданной длины волны  $\lambda_i$ ;  $\mathbf{z}' = (z'_j)$  – решение задачи минимизации функ-



ционала (1) при заданном значении  $\alpha$ ,  $\delta_{kj}$  – символ Кронекера,  $(M_{kj})^{-1}$  – обратная матрица для матрицы  $M_{kj} = \sum_{k=1}^{16} \left[ \sum_{i=1}^n \frac{\partial R}{\partial z_k}(\bar{\lambda}_i, \mathbf{z}') \frac{\partial R}{\partial z_j}(\bar{\lambda}_i, \mathbf{z}') + \alpha \delta_{kj} \right]$ .

Отметим, что модуль погрешности  $\Delta_j^s$  ( $j = \overline{1,16}$ ) с уменьшением  $\alpha$  монотонно возрастает и достигает максимума при  $\alpha = 0$ . В тоже время, модуль  $\Delta_j^c$  ( $j = \overline{1,16}$ ) зависит от  $\alpha$  немонотонно. Данные величины достигают минимумов при нескольких значениях  $\alpha$ . Очевидно, имеет смысл выбирать оптимальное значение  $\alpha_{opt}$  среди этих значений (исключая случай  $\alpha = 0$  так как в этом случае получим максимум случайной погрешности). При этом, поиск оптимального  $\alpha_{opt}$  можно выполнить анализируя величину  $|\Delta^c| \left| \frac{\partial \Delta^c}{\partial \alpha} \right|$ , где  $\Delta^c = (\Delta_j^c)$  ( $j = \overline{1,16}$ ).

На основе исследования отражения света от структуры Si - SiO<sub>2</sub> - Au (толщина SiO<sub>2</sub> – 100 нм, Au – 30 нм) в диапазоне длин волн от 300 нм до 800 нм по описанной процедуре определено оптимальное  $\lg \alpha_{opt} = -1,04$  и восстановлены зависимости показателя преломления  $n(\bar{\lambda})$  слоя SiO<sub>2</sub> для  $\alpha_{opt}$  и диэлектрической проницаемости  $\varepsilon(\bar{\lambda}) = \varepsilon'(\bar{\lambda}) + i\varepsilon''(\bar{\lambda})$  слоя золота (рисунок 3).

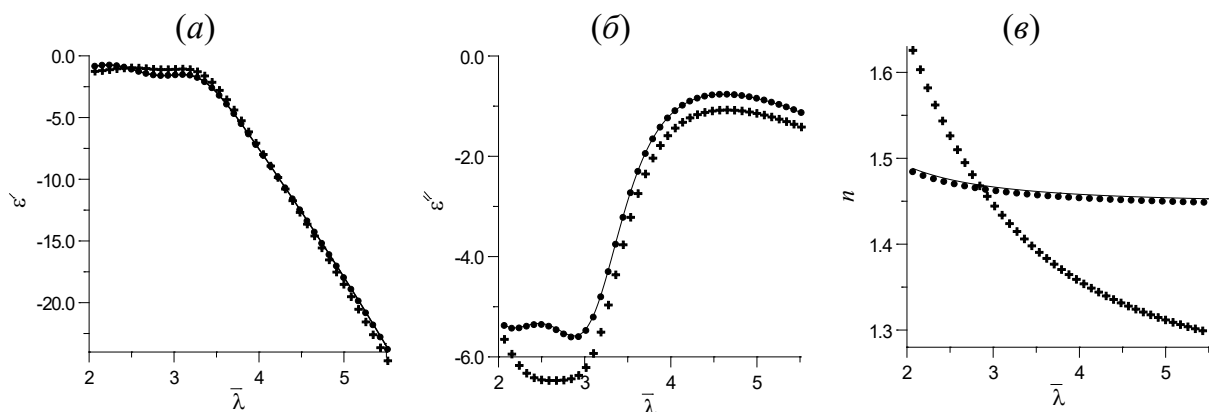


Рисунок 3 – Спектральные зависимости действительной (а) и мнимой (б) частей диэлектрической проницаемости слоя золота и показателя преломления слоя SiO<sub>2</sub> толщиной 100 нм (в)

На рисунке 3,а представлены результаты восстановления зависимости показателя преломления  $n(\bar{\lambda})$  слоя SiO<sub>2</sub> для  $\alpha_{opt}$ , а на рисунках 3,б и 3,в – диэлектрической проницаемости  $\varepsilon(\bar{\lambda}) = \varepsilon'(\bar{\lambda}) + i\varepsilon''(\bar{\lambda})$  слоя Au, где точные зависимости представлены непрерывными кривыми, восстановленные значения для  $\alpha_{opt}$  (+) и  $\alpha = 0$  (•) – дискретными точками.

ми. Анализ представленных результатов показывает, что регуляризация снижает погрешность восстановления параметров многослойной структуры более чем в три раза.

### **Заключение**

Таким образом, методы оптической рефлектометрии применимы для контроля и измерения параметров тонкопленочных структур, используемых в оптике и микроэлектронике и позволяют корректно определять толщину и диэлектрическую проницаемость металлических, диэлектрических слоев и многослойных МДП структур, осажденных на кремниевую подложку.

### **Литература**

1. Ржанов, А.В. Основы эллипсометрии / А.В. Ржанов. – Новосибирск: СО Наука, 1979.
2. Рефлектометрические методы исследования наноразмерных металлических слоев на подложке / А.В. Хомченко [и др.] // Известия РАН, серия физическая. 2016. – Т. 80, №4. – С. 477–480.

**С.Я. Прислопский<sup>1</sup>, С.В. Гапоненко<sup>1</sup>, Э. Монайко<sup>2</sup>,  
В.В. Серженту<sup>3</sup>, И.М. Тигиняну<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Институт физики имени Б.И. Степанова НАН Беларуси,  
Минск, Беларусь

<sup>2</sup> Национальный центр исследования и тестирования материалов,  
Технический Университет Молдовы, Кишинев, Республика Молдова

<sup>3</sup> Институт прикладной физики АН Молдовы,  
Кишинев, Республика Молдова

## **ВОЗМОЖНОСТЬ ВОЗНИКНОВЕНИЯ КОГЕРЕНТНОГО ОБРАТНОГО РАССЕЯНИЯ В ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СОЕДИНЕНИЯХ А<sup>III</sup>В<sup>V</sup>**

### **Введение**

Эффект аномального обратного рассеяния видимого света для сильно поглощающего нанопористого материала был обнаружен в 2011 году при исследовании нанопористого фосфида индия [1]. Позже, этот же эффект наблюдался и для наноструктурированного арсенида галлия. В этой работе мы обобщили и проанализировали экспериментальные данные, полученные для обоих материалов. Ярво вы-

раженный эффект обратного рассеяния в нанопористых полупроводниковых соединениях типа  $A^{III}B^V$  в спектральной области сильного собственного поглощения с сохранением линейной поляризации рассматривается как когерентное обратное рассеяние.

## 1. Описание образцов

Методика изготовления образцов нанопористого InP подробно описана в [2]. Образцы нанопористого GaAs изготовлены методом электрохимического травления кристаллических подложек (100)-ориентированного арсенида галлия n-типа толщиной 500 мкм с концентрацией свободных носителей  $2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , поставляемых CrysTec GmbH. Для получения пористых слоев подложки подвергались анодному травлению в 500 мл 5%-ного раствора HCl (первая группа, образцы № 1–5) и 0,3 М водного раствора HNO<sub>3</sub> (вторая группа, образцы № 6–8) при температуре 23°C, которая поддерживалась при помощи термостата. Продолжительность анодного травления составляла 10 минут для всех образцов. После травления образцы погружали на 30 с в смесь HCl:H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> с отношением 1:1 для удаления верхнего слоя нуклеации. Принимая во внимание, что разветвлённые поры сосредоточены в приповерхностном слое, после завершения процесса образования пор слой толщиной 2 мкм удалялся методом изотропного жидкостного травления с последующим отсоединением оставшейся пористой пленки от монокристаллической подложки. В результате образовывались пористые слои GaAs с равномерным распределением пор.

При нормальных условиях ширина запрещённой зоны InP равна 1,34 эВ (соответствует длине волны 925 нм), у GaAs её величина составляет 1,42 эВ (соответствует длине волны 873 нм). При  $\lambda = 532 \text{ нм}$  монокристаллический арсенид галлия имеет следующие оптические характеристики:  $n = 4$ ,  $\alpha = 6 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$  [3]. Оба параметра очень большие и близки к таковым у InP.

## 2. Экспериментальная установка

Для проведения экспериментов был использован непрерывный неодимовый лазер мощностью 1 мВт и длиной волны генерации 532 нм. Рассеянное на поверхности образца лазерное излучение собиралось с помощью оптического волокна и регистрировалось спектрометром (Solar TII), оснащённым высокочувствительной ПЗС-матрицей (Princeton Instruments), охлаждаемой жидким азотом. При исследовании поляризационных характеристик в оптический тракт

помещались поляризатор и анализатор. Для калибровки был использован рассеивающий белый эталон BN-R98-S5C (Gigahertz-Optik GmbH, Germany).

### 3. Результаты и их обсуждение

Образец монокристаллического GaAs показал типичное зеркальное френелевское отражение. Для каждой из двух групп образцов с различными условиями изготовления увеличение тока травления приводит к усилению световозвращающего эффекта. На рисунке 1 представлена индикатриса рассеяния образца №8 наноструктурированного арсенида галлия с ярко выраженным эффектом обратного рассеяния.

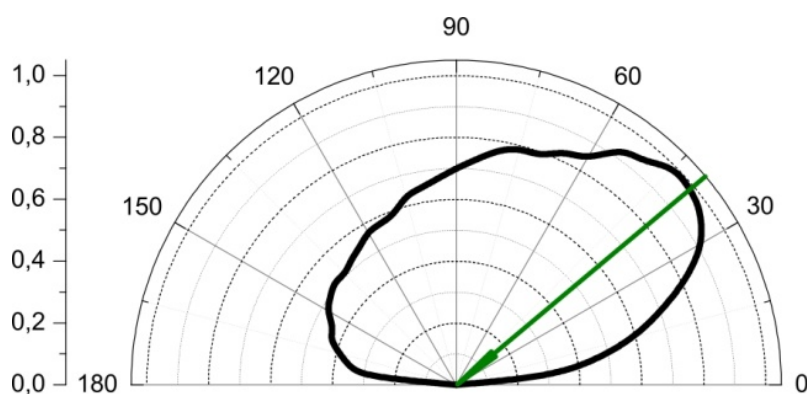


Рисунок 1 – Индикатриса рассеяния образца №8 нанопористого GaAs. Стрелкой показано направление падения лазерного излучения ( $40^\circ$ )

Для эталона индикатриса рассеяния соответствует закону Ламберта. Когерентное обратное рассеяние для него должно наблюдаться при углах  $<1^\circ$ , однако наша экспериментальная установка не позволяет проводить такие измерения. Результаты исследования образцов нанопористого GaAs схожи с таковыми у образцов нанопористого InP, полученными нами ранее в работах [1, 2].

Для выявления причин возникновения обратного рассеяния мы исследовали поляризацию рассеянного излучения. Анализ полученных данных показал, что для рассеянного назад излучения сохраняется преимущественная линейная поляризация, совпадающая с таковой у падающего на образец излучения. При этом степень поляризации для GaAs равна 72%, а для InP – 47%.

В полном соответствии с теорией белый рассеивающий эталон в таком же эксперименте полностью деполаризовал падающее на него линейно поляризованное лазерное излучение.

Очевидно, что появление эффекта обратного рассеяния в двух различных нанопористых полупроводниковых соединениях типа  $A^{III}B^V$  и сохранение линейной поляризации не может быть случайным. Ранее сообщалось о возникновении световозвращающего эффекта на шероховатой границе раздела металл-вакуум [4]. Но в нашем случае нельзя использовать данную аналогию, поскольку у металлов, в отличие от полупроводников, именно отрицательная диэлектрическая проницаемость допускает возбуждение поверхностных плазмон-поляритонов. Также световозвращающий эффект был обнаружен для диэлектрических частиц («глюрия» [5]) и для их скоплений (эффект Зелигера или «оппозиционный эффект» в астрономии [6, 7]). Однако в этом случае размер частиц значительно превышает длину волны, а оппозиционный эффект исчезает при сильном поглощении.

Обнаруженные свойства указывают на возможность возникновения когерентного обратного рассеяния в нанопористых полупроводниках  $A^{III}B^V$ . Однако сильное поглощение исследуемых материалов подавляет многократное рассеяние. Мы предполагаем два пути возникновения когерентного обратного рассеяния. Первый путь – развитие в наименьших из возможных замкнутых контурах (минимальное возможное количество актов рассеяния). Второй путь – развитие вследствие многократного рассеяния, которое становится возможным благодаря появлению продольных электромагнитных волн, так называемых «темных» мод [8]. Вкратце, темные моды возникают на многочисленных границах раздела сред, имеют очень высокие волновые числа и, соответственно, очень короткую длину волны, причем их энергия концентрируется главным образом в порах, а не в сильно поглощающих включениях. Для темных мод мнимая часть диэлектрической проницаемости (определяющая потери при поглощении) может быть на два порядка меньше, чем для поперечных «светлых» мод. Интерпретация в терминах многократного рассеяния темных мод объясняет форму индикатрисы рассеяния, предпочтительные условия для возникновения обратного когерентного рассеяния для р-поляризации в сравнении с s-поляризацией и сохранение линейной поляризации.

В экспериментах по исследованию когерентного обратного рассеяния диаграммы всегда симметричны с острым ( $<1^\circ$ ) конусом обратного рассеяния и стремятся к постоянному ненулевому значению для углов, далеких от угла падения [9, 10]. Однако в нашем случае световозвращающий эффект наблюдается в широком угле и диаграммы рассеяния всегда асимметричны. Большой пространственный угол обратного рассеяния может быть вызван высоким поглощением среды

[11, 12] либо дополнительным вкладом обычного некогерентного рассеяния с учетом поглощающей анизотропной структуры.

### **Заключение**

Таким образом, в работе наблюдался эффект обратного рассеяния на образцах GaAs, ранее обнаруженный при исследовании нанопористых образцов InP. В обоих случаях материалы характеризуются высокими показателями поглощения и преломления. В экспериментах как с фосфидом индия, так и с арсенидом галлия наблюдалась ярко выраженная линейная поляризация рассеянного назад излучения, совпадающая с таковой у падающего излучения, что свидетельствует о когерентном обратном рассеянии. Индикатрисы рассеяния обычно асимметричны, что объясняется вкладом некогерентного рассеяния в анизотропной среде с потерями при наклонном падении излучения.

Работа выполнена в рамках Государственной программы научных исследований «Фотоника, опто- и микроэлектроника» (1.2.02), при поддержке Высшего совета по науке и технологическому развитию Академии наук Молдовы (15.817.02.29А) и Фонда Александра фон Гумбольдта.

### **Литература**

1. Anomalous retroreflection from strongly absorbing nanoporous semiconductors / S.Ya. Prislopski [et al.] // *Opt. Lett.* – 2011. – Vol. 36, № 16. – P. 3227–3229.
2. Retroreflection of light from nanoporous InP: correlation with high absorption / S.Ya. Prislopski [et al.] // *Appl. Phys. A.* – 2014. – Vol. 117, № 2. – P. 467–470.
3. Madelung, O. *Semiconductors: Data Handbook* / O. Madelung // Springer, 2004. – 961 p.
4. McGurn, A.R. Localization effects in the elastic scattering of light from a randomly rough surface / A.R. McGurn, A.A. Maradudin // *JOSA B.* – 1987. – Vol. 4, № 6. – P. 910–926.
5. Lenke, R. Comparison between “the Glory” and coherent backscattering of light in turbid media / R. Lenke, U. Mack, and G. Maret // *J. Optics A: Pure and Applied Optics.* – 2002. – Vol. 4. – P. 309–314.
6. Hapke, B. The opposition effect of the Moon: the contribution of coherent backscatter / B. Hapke, R. M. Nelson, W. D. Smythe // *Science.* – 1993. – Vol. 260. – P. 509–511.



7. Hapke, B. The opposition effect of the Moon: Coherent backscatter and shadow hiding / B. Hapke, R. M. Nelson, W. D. Smythe // *Icarus*. – 1998. – Vol. 133. – P. 89–97.

8. Sergentu, V.V. Anomalous retroreflection from nanoporous materials as backscattering by 'dark' and 'bright' modes / V.V. Sergentu, S.Ya. Prislowski, E.V. Monaico, V.V. Ursaki, S.V. Gaponenko, I.M. Tiginyanu // *J. Optics*. – 2016. – Vol. 18. – P. 125008.

9. Van Albada, M.P. Observation of weak localization of light in a random medium / M.P. van Albada, A. Lagendijk // *Phys. Rev. Lett.* – 1985. – Vol. 55. – P. 2692–2695.

10. Wolf, P.E. Weak localization and coherent backscattering of photons in disordered media / P.E. Wolf, G. Maret // *Phys. Rev. Lett.* – 1985. – Vol. 55. – P. 2696–2699.

11. Kaveh, M. Weak localization and light scattering from disordered solids / M. Kaveh, M. Rosenbluh, I. Edrei, I. Freund // *Phys. Rev. Lett.* – 1986. – Vol. 57. – P. 2049–2052.

12. Wolf, P.E. Optical coherent backscattering by random media: An experimental study / P.E. Wolf, G. Maret, E. Akkermans, R. Maynard // *J. Phys. France*. – 1988. – Vol. 49. – P. 63–75.

**М.П. Самцов<sup>1</sup>, И.И. Хлудеев<sup>2</sup>, Н.В. Белько<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> НИИПФП им. Севченко БГУ, Минск, Беларусь

<sup>2</sup> Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

## **ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОТОДЕСТРУКЦИИ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРОВ В КОМПЛЕКСАХ С БЕЛКАМИ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ**

### **Введение**

В основе метода фотодинамической терапии (ФДТ) лежит сочтанное воздействие фотосенсибилизатора (ФС) и света, в результате которого происходит генерация из присутствующего в тканях активных форм молекулярного кислорода или иных интермедиатов, способных повреждать ткани-мишени в местах локализации ФС (например, в злокачественных новообразованиях) [1]. Синтез новых ФС и использование диодных лазеров в качестве источников света приводят к тому, что область использования метода ФДТ постоянно расши-



ряется, находя применение не только при лечении онкологических заболеваний, но и в офтальмологии, дерматологии, стоматологии [2].

Для многих ФС показано, что при системном введении в кровоток они связываются с сывороточными белками, включая липопротеины, преимущественно низкой плотности, глобулины и альбумины. Молекулы ФС связываются с белками за счет электростатических, ван-дер-ваальсовых, гидрофобных и водородных взаимодействий. Доказано, что фталоцианин цинка и этиопурпурин олова могут транспортироваться липопротеинами высокой плотности. Некоторые хлорины (N-аспартилхлорин  $e_6$ , хлорин  $e_6$ ) и тетрафенилпорфины переносятся в основном альбумином, а сульфированный фталоцианин алюминия и мезо-тетрагидроксифенилхлорин связываются с альбумином и с липопротеинами высокой плотности; значительная роль в переносе производного бензопорфирина отводится липопротеинам низкой плотности [3].

Связывание с белками сыворотки крови играет важную роль не только в избирательном накоплении ФС в тканях-мишенях, но и препятствует агрегации ФС, особенно гидрофобных, в плазме крови. В свою очередь, агрегационное состояние ФС может заметно сказываться на спектральных и фотофизических характеристиках, в том числе влиять на скорость фотодегградации ФС.

В настоящей работе приведены результаты исследования влияния образования комплексов наноструктурированных полиметиновых (ПК) ФС с белками сыворотки крови на скорость фотодегградации комплексов ФС-белок при воздействии лазерного излучения.

В качестве ФС использовали индотрикарбоцианиновые (полиметиновые) красители, синтезированные в лаборатории спектроскопии НИИПФП им. Севченко [4] – ПК154 и его производное ПК220, полученное путем замещения двух карбоксильных групп молекулами полиэтиленгликоля с молекулярной массой 300 кДа. Такая модификация проводилась с целью повышения водорастворимости красителя [5]. Стоковые растворы ПК154 в этаноле и ПК220 в дистиллированной воде имели концентрацию  $5 \times 10^{-4}$  М. Исходный раствор сывороточного альбумина быка (САБ, Sigma-Aldrich, USA) в 0,15 М NaCl имел концентрацию  $5 \times 10^{-4}$  М. Сыворотку крови человека получали путем свертывания крови доноров и осаждения клеточного сгустка центрифугированием. Регистрацию спектров поглощения осуществляли с помощью спектрофотометра SOLAR PV1251, спектров люминесценции – с помощью спектрофлуориметров SOLAR CM-2203 или SPEX

Fluorolog. Облучение образцов проводили с использованием диодного лазера с длиной волны 740 нм и изменяемой мощностью излучения.

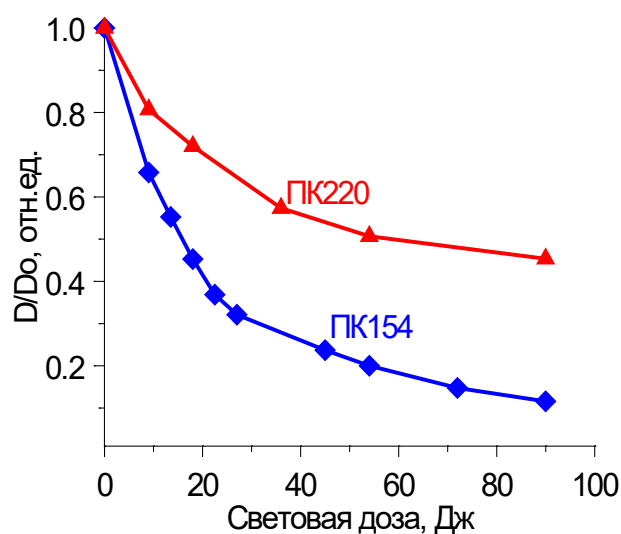
Анализ спектров поглощения показал, что в водном растворе (фосфатно-солевой буфер, рН 7,4) максимумы спектров поглощения ПК154 и ПК220 расположены на длине волны 704 нм и 706 нм соответственно. При титровании образцов сывороткой крови наблюдался сдвиг максимума полосы поглощения ФС в длинноволновую область. При этом для ПК 154 незначительное увеличение концентрации сыворотки (с 0 до 0,5%) вызывало значительное смещение максимума спектра поглощения в красную область (с 704 нм до 730 нм), дальнейший рост содержания сыворотки в образце не влиял на положение максимума. В случае ПК220 аналогичный эффект наблюдался при более высокой концентрации сыворотки. Смещение положения максимума спектра поглощения для ПК2 с 708 нм до 728 нм происходило пропорционально росту концентрации сыворотки от 0 до 2%. Полученные данные показывают, что в водной фазе красители находятся в агрегированном состоянии, о чем свидетельствует коротковолновое смещение максимума спектра поглощения. При добавлении сыворотки наблюдается мономеризация красителей в результате образования комплексов с белками сыворотки. Это подтверждается данными хроматографических исследований, проведенных ранее [6].

При облучении исследуемых ФС в растворе в присутствии сыворотки наблюдались снижение оптической плотности образцов в максимуме спектра поглощения, что свидетельствует о деградации молекул красителей.

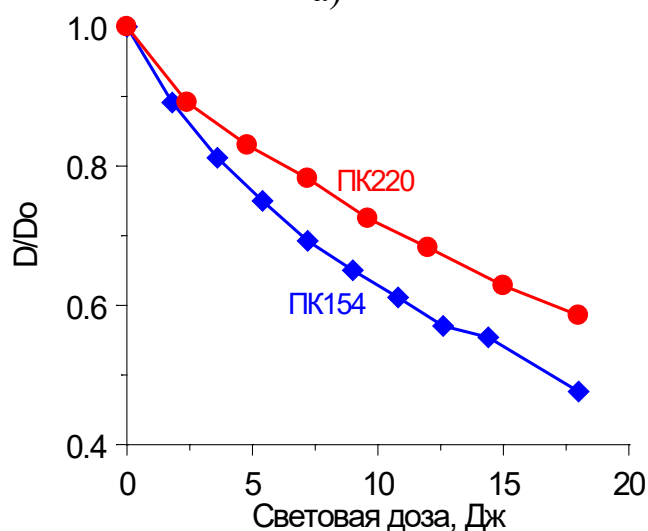
Как видно из рисунка 1 при одинаковых условиях лазерного облучения установлены существенные различия в процессах фотодеградации ПК154 и ПК220. При суммарной световой дозе порядка 90 Дж оптическая плотность образца ПК154 в растворе сыворотки снижалась более чем в 5 раз. В аналогичных условиях снижение оптической плотности образца ПК220 в максимуме спектра поглощения не превышало 50% от исходной (рисунок 1а).

При исследовании кинетики фотодеградации ФС в растворах, содержащих сывороточный альбумин, также наблюдали снижение оптической плотности образцов в максимумах поглощения при лазерном облучении (рисунок 1б). При этих условиях эксперимента скорость фотодеградации ПК154 была также выше, чем для ПК220, однако различия в скоростях фотодеградации не превышали 25%. Примечательно, что фотоповреждение молекул альбумина, определявшееся по падению интенсивности флуоресценции триптофанилов, было

существенно меньшим и не превышало 7% при максимальной световой дозе.



а)



б)

Рисунок 1 – Деградация ПК ( $C=2 \times 10^{-6}$  М) в присутствии 1% сыворотки крови (а) или 5 мкМ САБ (б) при лазерном облучении

### Обсуждение результатов и выводы

Полученные экспериментальные данные свидетельствует о том, что связывание с белками сыворотки способствует мономеризации молекул ПК, вследствие которого максимумы спектров поглощения смещаются в длинноволновую область, обеспечивая более эффективное поглощение квантов света лазерного излучения. При этом места связывания ПК существенно отличаются от мест связывания порфириновых соединений. Так, например, при связывании хлоринов происходит встраивание молекулы ФС в гидрофобную полость молекулы

САЧ на сайте связывания с высоким сродством, вследствие чего наблюдается очень эффективное тушение флуоресценции единственного триптофанового остатка молекулы САЧ [7]. В то же время связывание молекул катионных ПК с молекулами САБ, имеющими отрицательный поверхностный заряд, определяется в основном электростатическими взаимодействиями. Вследствие этого молекулы ПМК локализируются на неспецифических сайтах связывания, расположенных на поверхности белковой глобулы, как и некоторые другие катионные соединения. Удаленность мест локализации ПМК от триптофанилов приводит к слабой фотодеструкции последних при облучении. Различия в скоростях фотодеградациии ПК в присутствии сыворотки, может быть связано с тем, что значительная часть ПК220 связывается с липопротеинами, в то время как ПК154 образует комплексы с альбумином. Для ПК характерно фотоиндуцированное образование свободных радикалов в результате фотопереноса заряда в контактных ионных парах молекул. Встраивание молекул ПК220 в липидную оболочку липопротеинов, даже частичное, изменяет микроокружение молекулы ПК и снижает эффективность деструктивного воздействия лазерного излучения.

Таким образом, присутствие белков сыворотки крови, может заметно влиять на параметры фотодеградациии ПК, что необходимо учитывать при разработке протоколов ФДТ с использованием ПК в качестве ФС и подборе характеристик лазерных источников света.

### Литература

1. Photodynamic therapy – mechanisms, photosensitizers and combinations /S. Kwiatkowski [et al.] // *Biomedicine & Pharmacotherapy*. – 2018. – Vol. 106. – P. 1098–1107.

2. The role of porphyrin chemistry in tumor imaging and photodynamic therapy / M. Ethirajan [et al.] // *Chem. Soc. Rev.* – 2011. – Vol. 40. – P. 340–362.

3. Kongshaug, M. The distribution of porphyrins with different tumour localising ability among human plasma proteins / M. Kongshaug, J. Moan, S.B. Brown // *Br. J. Cancer*. – 1989. – Vol. 59. – P. 184–188.

4. Fluorescence of a photosensitizer based on an indotricarbocyanine dye in photochemotherapy / M.P. Samtsov [et al.] // *J. Appl. Spectr.* – 2011. – Vol. 78 (1). – P. 110–116.

5. Novel indotricarbocyanine dyes covalently bonded to polyethylene glycol for theranostics / A. Lugovski [et al.] // *J. Photochem. Photobiol. A*. – 2016. – Vol. 316. – P. 31–36.

6. Влияние комплексообразования с белками плазмы крови на спектральные характеристики трикарбоцианиновых красителей / Н.В. Белько и др. // Весці БДПУ. Серыя 3. Фізіка. Матэматыка. Інфарматыка. Біялогія. Геаграфія. – 2018. – № 1. – С. 14–20.

7. pH-Dependent changes in the mechanisms of transport of chlorine eб and its derivatives in the blood / I.I. Khludeev [et al.] // Bulletin of Experimental Biology and Medicine. – 2015. – Vol. 160, № 2. – P. 208–212.

**А.В. Семченко<sup>1</sup>, В.Е. Гайшун<sup>1</sup>, Д.Л. Коваленко<sup>1</sup>,  
В.В. Сидский<sup>1</sup>, О.И. Тюленкова<sup>1</sup>, В.А. Солодуха<sup>2</sup>,  
Н.С. Ковальчук<sup>2</sup>, А.Н. Петлицкий<sup>2</sup>, Т.В. Петлицкая<sup>2</sup>,  
Д.В. Жигулин<sup>2</sup>**

УО «Гомельский государственный университет  
имени Франциска Скорины», Гомель, Беларусь  
ОАО «ИНТЕГРАЛ»-управляющая компания холдинга «ИНТЕГРАЛ»,  
Гомель, Беларусь

## **СИНТЕЗ ПРОЗРАЧНЫХ ПРОВОДЯЩИХ ПЛЕНОК И СТОЛБЧАТЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ ОКСИДА ЦИНКА**

### **Введение**

Оптические и электрические характеристики ZnO пленок существенно зависят от способа их получения и легирования. При синтезе пленок на основе оксида цинка золь-гель методом появляется возможность управления оптическими и электрофизическими свойствами наноструктурированных тонких пленок. Дополнительное введение в пленку ZnO ионов алюминия позволяет уменьшить ширину запрещенной зоны полупроводника и, соответственно, увеличить его проводящие свойства. Использование функциональных слоев на основе пленок ZnO:Al, в частности, в солнечных элементах позволит совместить функцию прозрачнопроводящего электрода с свойством переизлучения для обеспечения улучшения параметров солнечных элементов. Наибольшим преимуществом обладают соединения элементов IV группы и некоторые элементы III и V групп периодической системы элементов [1-2]. Также применяются растворы ряда неорганических солей в спиртоводных и ацетоноводных смесях. Выбор пленкообразующих веществ в первую очередь определяется склонностью их к гидролизу. Легирование металлами будет существенно влиять на свойства и фазовый состав ZnO пленок,

улучшив их структуру, оптические проводящие свойства.

В настоящее время активно разрабатывается целый ряд полупроводниковых устройств с использованием наноструктур оксида цинка в виде нанопроводов, наностержней, нанолент и т.д. Эти структуры могут найти применение в качестве компонентов электронных устройств, таких как микроэлектромеханические системы (МЭМС) [3].

Таким образом, остаются актуальными такие проблемы, как разработка физических основ управления структурно чувствительными свойствами слоев фотоактивных приборов микроэлектроники на основе конденсата ZnO, оптимизация их структурных, электрофизических и оптических характеристик, а также основных характеристик солнечных элементов на основе этих соединений.

В данной работе представлены результаты влияния толщины пленки ZnO (затравочного слоя) на морфологию столбчатых наноструктур ZnO.

## **1. Методы исследования**

Исследования толщины покрытий и показателя преломления ZnO –пленок проводили с помощью лазерного эллипсометра ЛЭФ-757 (Россия). Исследования образцов проводились методом растровой (РЭМ) электронной микроскопии на сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения “Mira” фирмы “Tescan” (Чехия).

## **2. Экспериментальная часть**

Используя золь-гель метод, синтезировали покрытия на основе оксида цинка (затравочный слой). В качестве подложек использовались полированные пластины кремния и стеклянные пластины. Метод включает в себя следующие стадии:

- Приготовление плёнообразующего раствора (ПОР);
- Введения в золь ацетата цинка, этаноламина и фтора;
- Нанесение ПОР на подложку;
- Термообработка покрытий.

Тонкие плёнки ZnO были получены при использовании золя, полученного путём растворения 1,5 г ацетата цинка  $Zn(CH_3COO)_2$  в 8 мл изопропилового спирта. Созревание золя происходило в течение 2-3 суток при комнатной температуре ( $22 \pm 2$ ) °С. Изопропиловый спирт использовался в качестве жидкой среды для поддержания стабильности раствора и создания необходимой вязкости. Пленки ZnO на крем-

ниевые и стеклянные подложки наносили методом центрифугирования.

Метод центрифугирования широко применяется в биологии, медицине и технике, нередко заменяя процессы фильтрования, отстаивания и отжимания. Качество пленок закладывается на этапе создания золь-гель композиций.

Золь наносится на подложку, вращающуюся со скоростью 2500 об/мин так, чтобы полностью покрыть раствором поверхность подложки. Толщина пленки зависит как от скорости вращения, так и от вязкости золя. Пленки на основе оксида цинка получали послойно. После нанесения (после каждого слоя) подложки помещали в муфельную печь и выдерживали при температуре 250 °С в течение 5 минут. Финишный отжиг проводили при температуре 350 °С в течение 60 минут в муфельной печи. В результате термического отжига формируется равномерный слой ZnO на поверхности подложки, который хорошо подходит для использования в качестве затравочного слоя для получения столбчатых структур.

Для синтеза столбчатых наноструктур оксида цинка использовали химическое осаждение из растворов солей цинка. Реакционный сосуд в закрытом виде помещали на 2 ч в сушильный шкаф при температуре 85–110°С. Подложки располагали в реакционных сосудах вертикально. По окончании синтеза образцы осторожно промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе.

### **3. Результаты и обсуждения**

Из полученных данных можно увидеть увеличение толщины покрытий, полученных методом центрифугирования со 100 нм при однослойном покрытии и, увеличивая количество слоёв на 1 – до 600 нм у пятислойного покрытия (рисунок 1).

Также определили коэффициент преломления всех золь-гель пленок, полученных методами центрифугирования. Их средние значения практически равны и составляют 1,5.

Наиболее однородной поверхностной структурой обладали однослойные и двуслойные ZnO пленки. Трехслойные покрытия характеризуются неравномерностью и неоднородностью структуры.

На рисунке 2 представлены изображения столбчатых наноструктур оксида цинка, выращенных на затравочных слоях толщиной 60 и 150 нм.



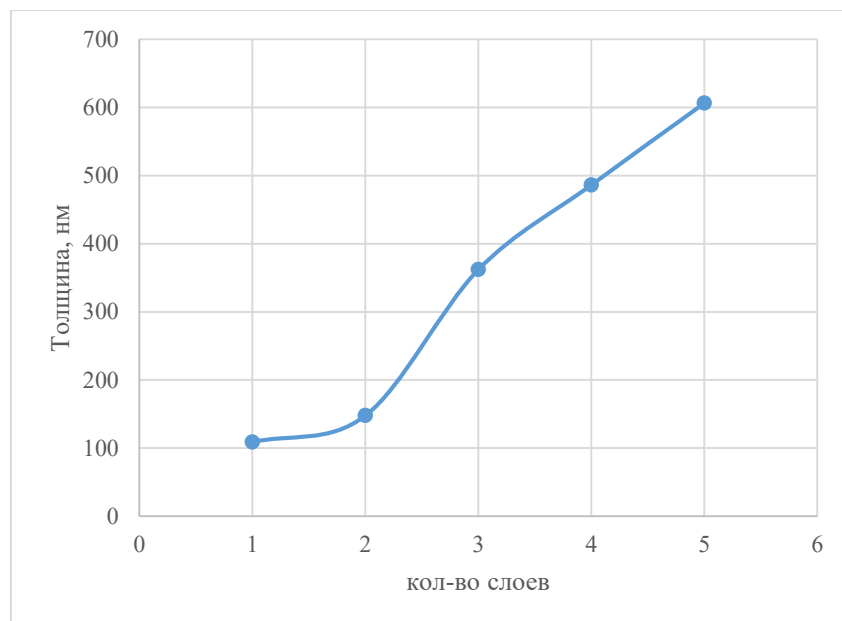


Рисунок 1 – Зависимость толщины золь-гель пленки оксида цинка, полученной методом центрифугирования, от количества слоев

Как видно из рисунка 2 увеличение толщины затравочного слоя вызывает снижение однородности столбчатых структур.

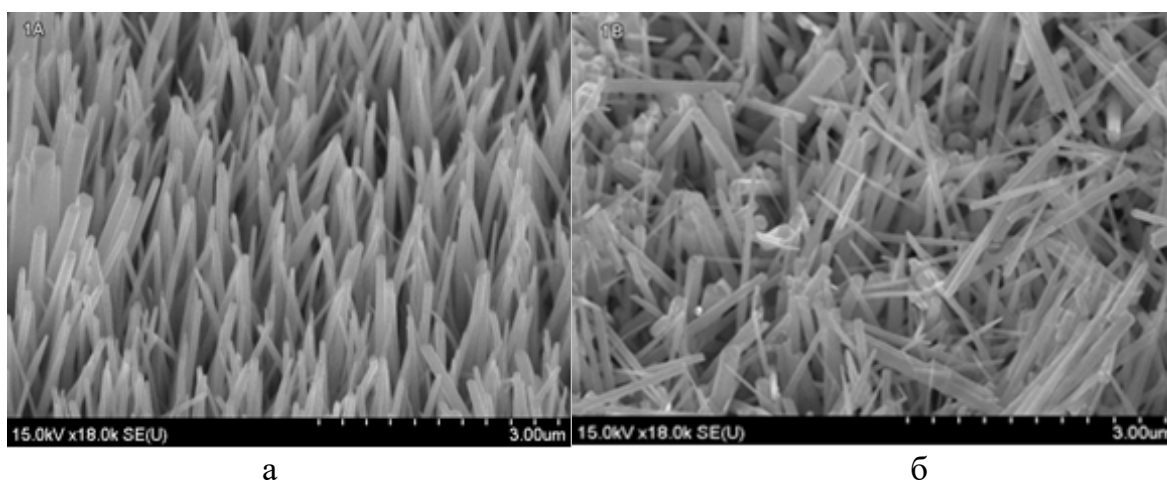


Рисунок 2 – СЭМ изображение столбчатых наноструктур оксида цинка, выращенных на подложках с затравочным слоем ZnO различной толщины:  
а – 60 нм, б – 150 нм

По сравнению с объемным ZnO, наноструктуры ZnO, особенно одномерные (наностержни, нанотрубки, нанопроволоки т. д.) с высокой удельной поверхностью, как правило, показывают уникальные свойства при использовании в коротковолновых оптоэлектронных устройствах, преобразователях солнечной энергии, прозрачных проводящих материалах для покрытий, датчиках и т. д.

Кроме того, высокая удельная площадь поверхности наноструктур ZnO обеспечивает преимущество для эффективного декорирования поверхности наноструктур ZnO для модификация свойств.

Таким образом, направленный рост высокого качества одномерных наноструктур ZnO на твердых подложках и контроль размера является перспективным направлением. Существует много методов получения одномерных наноструктур ZnO. По сравнению с методами газовой фазы, которые обычно выполняются при высоких температурах, получение столбчатых структур ZnO с использованием жидкофазных методов обладает преимуществом низкотемпературного изготовления. Нами был использован двухэтапный процесс для выращивания наноструктур ZnO на подложках из кремния и стекла. Этот процесс включает формирование нанокристаллической тонкой пленки ZnO на подложке золь-гель методом в качестве затравочного слоя и рост столбчатых структур ZnO на этом затравочном слое с помощью гидротермальных реакций. В этом процессе кристаллические зерна в затравочном слое работают как центры зародышеобразования для последующего роста столбчатых структур ZnO. Длина и диаметр столбчатых структур зависят от качества кристаллов затравочного слоя ZnO, толщины затравочного слоя, температуры синтеза, модифицирующих добавок.

На рисунке 3 представлено СЭМ изображение наностержней оксида цинка, сформированных на кремниевой подложке с предварительно нанесенным зародышевым слоем оксида цинка, толщиной 60 нм.

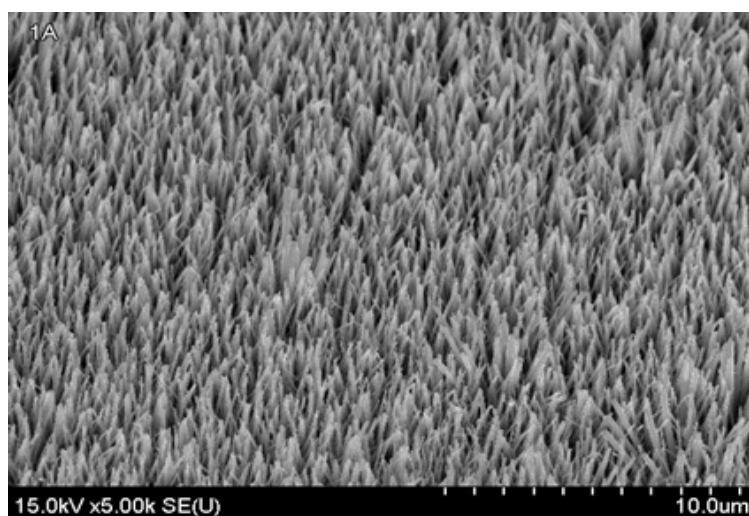


Рисунок 3 – СЭМ изображение упорядоченного массива наностержней ZnO, выращенного на подложке с затравочным слоем ZnO

Как видно из рисунка 3, нанесение зародышевого слоя толщиной 60 нм позволяет получить однородно распределенные массивы наностержней. Качество и морфология столбчатых наноструктур оксида цинка зависит от толщины зародышевого подслоя (наилучшие результаты получены при толщине подслоя 60 нм (рисунок 2)). Таким образом, увеличение толщины затравочного слоя вызывает ухудшение однородности столбчатых структур. Эти явления хорошо изучены в физике эпитаксиальных слоев и отражают переход от псевдоморфной структуры покрытия к слою с собственными зародышами кристаллической фазы.

Работа выполнена при поддержке БРФФИ (грант № Т17ИНДГ-007).

### Литература

1. Суйковская, Н. В. Химические методы получения тонких прозрачных пленок // Л.: Химия. – 1971. – 200 с.
2. Zinc oxide from fundamental properties towards novel applications / C.F. Klingshirn [et al.]. – Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010. – 359 p.
3. Jing, L. The preparation and characterization of ZnO ultrafine particles / L. Jing, Z. Xu // Materials Science and Engineering. – 2002. – Vol. 332. – P. 356–361.

**А.В. Семченко, В.В. Сидский, О.И. Тюленкова**  
УО «Гомельский государственный университет  
имени Франциска Скорины», Гомель, Беларусь

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВНЫХ ЧАСТЕЙ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ РАДИОПОГЛОЩАЮЩИХ ПОКРЫТИЙ

### Введение

Разработка новых высокоэффективных широкополосных радиопоглощающих материалов становится весьма актуальной для решения проблемы уменьшения помех и электромагнитной совместимости устройств. В зависимости от решаемых задач возможно использование либо покрытий, отражающих излучение от защищаемого объекта, либо наоборот, материалов, поглощающих энергию электромагнитного излучения (ЭМИ), т.е. радиопоглощающих материалов и покрытий

(РПМ и РПП). В ряде случаев эффективным оказывается применение обоих способов защиты. Поскольку способность материала поглощать высокочастотное излучение зависит от его состава и структуры, то каждый материал характеризуется наилучшим уровнем поглощения лишь на определенных частотах, вследствие чего одной из проблем, возникающих в процессе разработки РПМ, является сложность достижения их широкополосности [1]. Эффективность поглощения ЭМИ определяется структурой и составом радиопоглощающего материала. РПМ должен обеспечить поглощение электромагнитного излучения в определенном частотном диапазоне при минимальном отражении за счет взаимодействия электромагнитной волны с радиопоглощающим материалом и преобразования ЭМИ в другие виды энергии. В современных разработках РПМ для поглощения энергии электромагнитных волн используются, в основном, традиционные электропроводящие дисперсные (сажи, графит, металлические частицы), волокнистые (углеродные, металлические, металлизированные полимерные) и магнитные (спеченные ферритовые пластины, порошки ферритов, карбонильное железо и др.) наполнители, применяемые как по отдельности, так и совместно, образуя сложные композиционные структуры. Одним из направлений в создании радиопоглощающих материалов является создание электродинамических материалов на основе многослойной структуры, обладающей заданными электрофизическими свойствами, например, заданным уровнем отражения в некотором диапазоне частот. При этом желательно, чтобы такая структура обладала минимальной толщиной и массой. Использование двухслойного или многослойного поглотителя из тонких слоев композиционных материалов позволяет создать эффективные структуры РПМ толщиной несколько миллиметров [2].

### **1. Методы исследования**

Исследование структурно-механических свойств синтезированных композитов проводили на современном рентгеновском дифрактометре ДРОН-7 (НПП «Буревестник», Россия). Качественный фазовый анализ осуществляли сравнением набора экспериментальных межплоскостных расстояний  $d$  с рентгенограммами базы данных Международного центра дифракционных данных ICDD PDF2 [3]. Определение фазы осуществляли в программе «Match!».

## 2. Экспериментальная часть

Методика получения радиопоглощающих материалов состоит из нескольких этапов. На первом этапе приготавливается смесь из аэросила технического, гидроксида натрия, дистиллированной воды в следующем соотношении – 2:1:3. Для получения однородной массы компоненты перемешивали в течение 5 минут. Затем в полученный раствор добавляли наполнитель в количестве (15–20) %, снова тщательно перемешивали компоненты и помещали в сушильный шкаф с температурой (70–80) °С. В таблице 1 представлены данные о содержании компонентов наполнителя для кремнийоксидной матрицы.

Таблица 1 – Массовое содержание компонентов наполнителя для кремнийоксидной матрицы

Название компонента	Массовое содержание компонентов, %	
	№1	№2
Оксид железа - $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$	20	15
Углерод – С	40	35
Оксид цинка - ZnO	40	50

Время отверждения смеси составляет около 3-4 часов. Отвержденную смесь засыпают в форму, которая ставится в муфельную печь, где происходит термическая обработка при температуре (850–900) °С. Формы предварительно выстилали фольгой, предотвращающей прилипание расплавленной массы к её стенкам в процессе термообработки. Термообработка проводилась в течение 30-40 минут. Материал извлекался после полного остывания форм.

Также нами предложена методика получения радиопоглощающих материалов из оксида кремния (аэросил ОХ-50), жидкого стекла, порошка силикатного стекла, карбонильного железа, сажи и добавок ПАВ в процентном отношении, приведенном в таблице 2.

Для получения однородной массы компоненты перемешивали в течение 5 минут. Затем полученную массу помещали в сушильный шкаф с температурой (70-80) °С. Сушка смеси осуществлялась в сушильном шкафу SNOL 20/300. Время отверждения смеси составляет около 6-7 часов. Отвержденную смесь засыпают в форму, которая ставится в муфельную печь, где происходит термическая обработка при температуре (800 – 850) °С. Формы предварительно выстилали

фольгой, предотвращающей прилипание расплавленной массы к её стенкам в процессе термообработки.

Термообработка проводилась в течение 15-20 минут. Материал извлекался после полного остывания формы.

Таблица 2 – Содержание компонентов для создания радиопоглощающих композитов

Название компонента	Массовое содержание компонентов шихты, %	
	№1	№2
Жидкое стекло	58,5	58,5
Железо карбонильное	11,4	11,4
Оксид кремния ( ОХ-50)	16,7	16,7
Порошок стекла ( М4)	11,7	11,7
Углерод – С	1,7	1,7
ПАВ*	–	2
* Содержание ПАВ свыше 100 %.		

### 3. Результаты и обсуждения

На рисунке 1 приведена рентгенограмма композита, сформированного в виде силикатной матрицы с карбонильным железом и углеродом в качестве наполнителей. Идентификация серии пиков позволяет сделать однозначный вывод о том, что в порах  $\text{SiO}_2$  матрицы появляются частицы нанокристаллической фазы магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Наиболее интенсивны дифракционные пики магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , соответствующие индексу (311). Установлено, что поверхностно-активные добавки способствуют увеличению кристалличности синтезированных композитов.

Для образцов композитных материалов на основе порошков карбонильного железа и дисперсного углерода в силикатной матрице были проведены исследования частотных зависимостей действительной ( $\epsilon'$ ) и мнимой ( $\epsilon''$ ) частей диэлектрической проницаемости. Образцы отличались различными добавками поверхностно-активных веществ (ПАВ). В качестве ПАВ были использованы: глицерин, моноэтаноламин и полиэтиленгликоль.

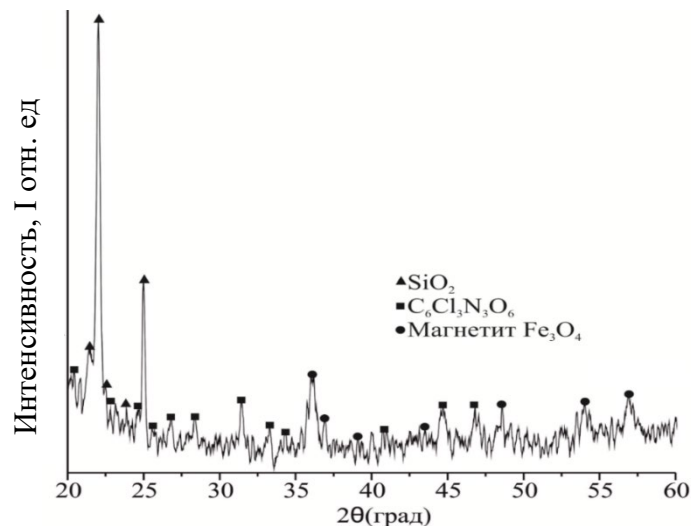


Рисунок 1 — Рентгенограмма композита

### Литература

1. Chung, D.D.L. Electromagnetic interference shielding effectiveness of carbon materials / D.D.L. Chung // Carbon. – 2001. – Vol. 39, № 2. – P. 279–285.

2. Николайчук, Г.А, Радиопоглощающие материалы на основе наноструктур / Г.А Николайчук, В.П. Иванов, С. В. Яковлев // ЭЛЕКТРОНИКА: Наука, Технология, Бизнес. – 2010. – №1. – С. 92–95.

3. Международный центр дифракционных данных // Официальный сайт International Centre for Diffraction Data® (ICDD®) [Электронный ресурс]. – 2014. – Режим доступа: <http://www.icdd.com/translation/rus/about.htm>, (дата обращения 10.09.2018).

**И.В. Семченко, С.А. Хахомов, М.А. Подалов, А.Л. Самофалов**  
 УО «Гомельский государственный университет  
 имени Франциска Скорины», Гомель, Беларусь

## ПАРАМЕТРИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТРЕХМЕРНОГО ОМЕГА-СТРУКТУРИРОВАННОГО МЕТАМАТЕРИАЛА НА ПОДЛОЖКЕ В ТЕРАГЕРЦОВОМ ДИАПАЗОНЕ

### Введение

Целью настоящей работы является получение нового 3D-метаматериала на основе омега-элементов, проявляющего широ-



кополосное преобразование поляризации отражённой волны в ТГц диапазоне. Метаматериал представляет собой две параллельные омега-структурированные метаповерхности, разделённые подложкой из полимерной пленки.

Ранее были проведены аналитические расчеты, компьютерное моделирование и экспериментальные исследования омега-структурированной метаповерхности, то есть двумерного массива оптимальных омега-элементов. Расположение омега-включений в массиве является достаточно плотным, что позволяет исключить дифракционное отражение волн и рассматривать массив как метаповерхность с усреднёнными параметрами. Исходя из условия полуволнового резонанса при активации омега-элементов найдены их оптимальные параметры, а также требуемое расстояние между элементами на метаповерхности [1-8].

### 1. Граничные условия моделирования

В настоящей работе проведено параметрическое моделирование 3D- метаматериала, образованного двумя параллельными метаповерхностями на общей полимерной подложке, в ТГц диапазоне.

Толщина подложки, то есть расстояние между метаповерхностями, изменялась в диапазоне от 50 до 550 мкм с шагом 50 мкм. Рассматривался вариант геометрии метаматериала, когда плечи омега-элементов на обеих поверхностях параллельны друг другу, витки омега-элементов лежат на одной оси (рисунок 1).

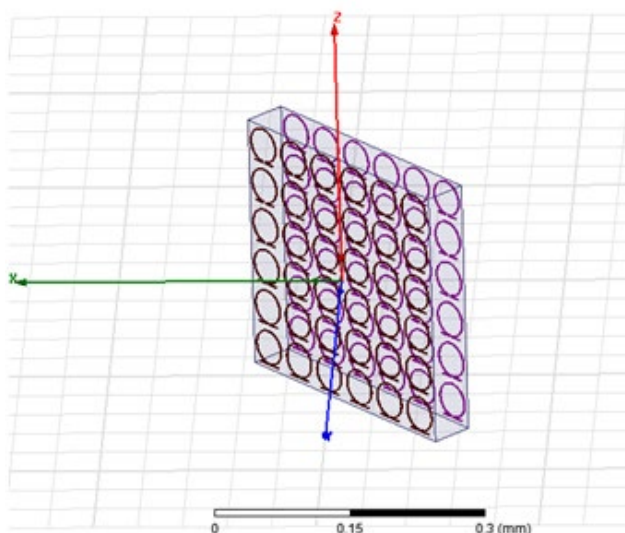


Рисунок 1 – Геометрия 3D-метаматериала, расстояние между омега-элементами на метаповерхности равно 50 мкм

В качестве материала подложки выбирался полиэтилен, полипропилен или фторопласт (политетрафторэтилен).

## 2. Моделирование метаматериала в ТГц диапазоне

Метаповерхности состоят из проводящих омега-элементов с оптимальными параметрами, рассчитанными для резонансной частоты 1 ТГц. Каждая из метаповерхностей образована 36 омега-элементами, в результате весь трехмерный омега-структурированный метаматериал состоит из 72 элементов.

С целью поиска оптимальной геометрии омега-ячеек проведено моделирование их поляризационных свойств по отношению к отражённой волне методом конечных элементов. В качестве материала омега-элементов выбрана медь. Между элементами омега-ячейки находится полимерная подложка, весь трехмерный метаматериал расположен в вакууме.

Рассматривались два случая ориентации вектора напряжённости электрического поля падающей электромагнитной волны: в первом случае вектор  $\vec{E}$  падающей волны колеблется параллельно плечам омега-элементов, во втором случае – перпендикулярно плечам. В обоих случаях волновой вектор падающей волны  $\vec{k}$  пронизывает плоскость витка омега-элемента под углом 45 градусов к оси витка элемента (рисунок 2).

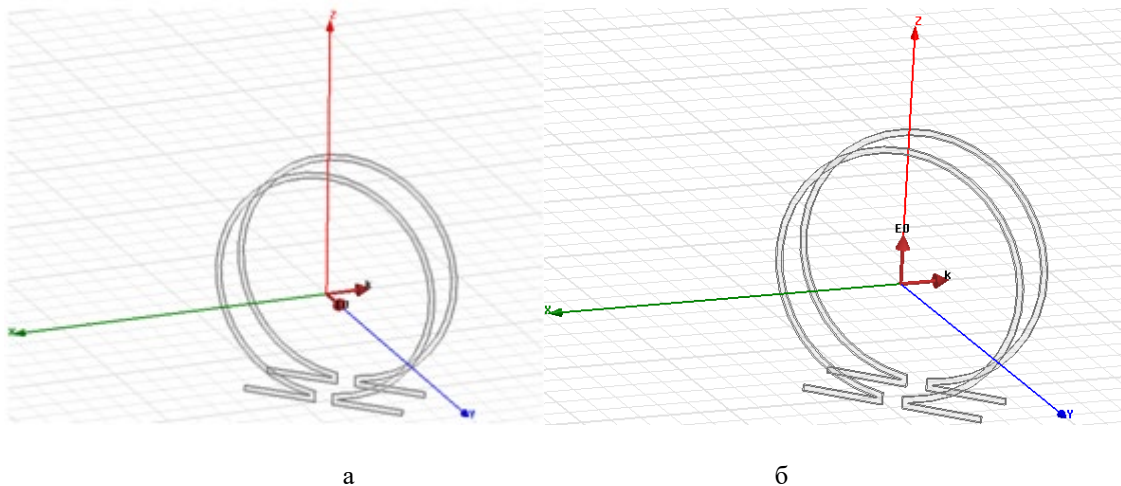


Рисунок 2 – Ориентация векторов  $\vec{k}$  и  $\vec{E}$  падающей волны относительно элементов метаматериала: а) вектор  $\vec{E}$  параллелен плечам элементов; б) вектор  $\vec{E}$  ортогонален плечам элементов

Для метаповерхностей, в силу плотного расположения их элементов, расстояние между которыми существенно меньше длины волны,

может быть применён закон отражения света. Следовательно, отраженная электромагнитная волна распространялась под углом 45 градусов к оси омега-элементов (то есть если падающая электромагнитная волна распространялась вдоль оси X, то отраженная – вдоль оси Y).

Модель исследовалась в частотном диапазоне 0,1 – 1,7 ТГц, содержащем проектируемую резонансную частоту, шаг моделирования был равен 0.05 ТГц.

### 3. Результаты моделирования

По итогам моделирования выяснилось, что наилучшими поляризационными характеристиками по отношению к отражённой волне обладает омега-структурированный метаматериал с толщиной подложки 150 мкм для всех типов материалов подложки. Все исследуемые образцы с толщиной подложки 150 мкм продемонстрировали очень высокие значения коэффициента эллиптичности отражённой волны, близкие к единице. При ориентации вектора  $\vec{E}$  падающей волны параллельно плечам омега-элементов, из исследуемых образцов максимальные коэффициенты эллиптичности, равные 0,9964 и 0,997, показали метаматериалы с подложкой из полиэтилена на частоте 0.9 ТГц (рисунок 3а) и фторопласта на частоте 1 ТГц (рисунок 3б), что соответствует аналитическим расчетам.

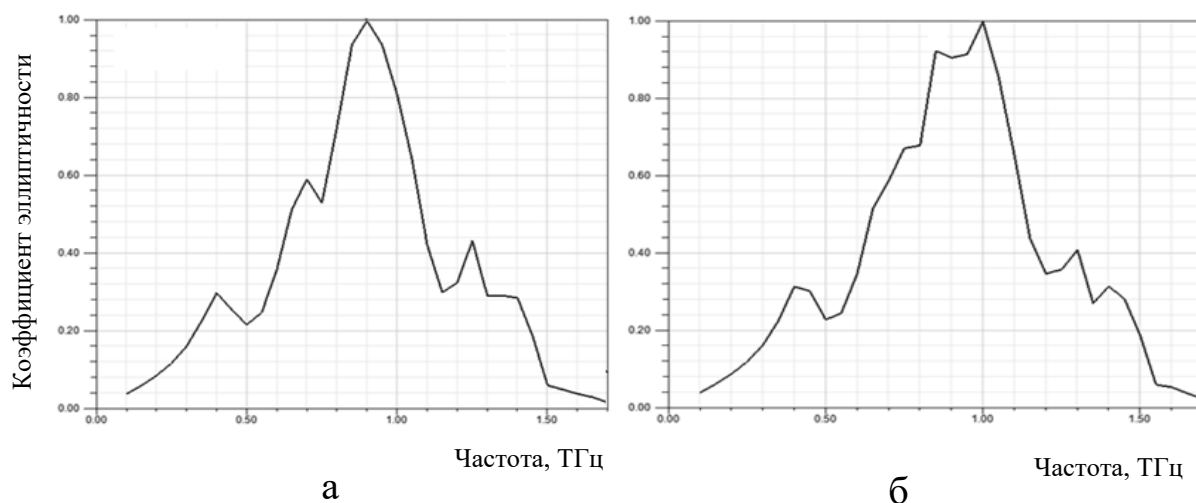


Рисунок 3 – График частотной зависимости коэффициента эллиптичности отражённой волны для метаматериалов с толщиной подложки 150 мкм, при ориентации вектора  $\vec{E}$  падающей волны параллельно плечам омега-элементов: для подложки из полиэтилена (а) и фторопласта (б)

Моделирование второго случая ориентации вектора напряжённости электрического поля падающей электромагнитной волны, то есть

ортогонально плечам омега-элементов, также показало значимые результаты для полимерной подложки толщиной 150 мкм. Наблюдалась широкая полоса максимума коэффициента эллиптичности отражённой волны со значениями 0,95-0,97 в диапазоне частот 0,7-0,9 ТГц для всех исследуемых материалов подложки. Максимальное значение коэффициента эллиптичности, равное 0,9725, показал метаматериал с подложкой из полиэтилена на частоте 0,9 ТГц (рисунок 4).

При колебаниях вектора  $\vec{E}$  падающей волны вдоль плеч омега-элементов происходит возбуждение электрического тока в первую очередь в этих плечах, что приводит к созданию в элементах электрических дипольных моментов и неразрывно связанных с ними магнитных моментов. В случае колебаний вектора  $\vec{E}$  падающей волны ортогонально плечам омега-элементов, метаматериал, главным образом, активируется магнитным полем падающей волны, и в первую очередь возбуждается электрический ток в петлях, то есть в омега-элементах возникают магнитные моменты и не отделимые от них электрические дипольные моменты. В обоих случаях электрический дипольный момент и магнитный момент омега-элемента являются одинаково значимыми для формирования циркулярно поляризованной отражённой волны, поскольку омега-элементы имеют предварительно рассчитанные оптимальные параметры. Длина металлизированной дорожки омега-элемента составляет половину длины волны падающего электромагнитного излучения, что удовлетворяет условию главного резонанса при активации омега-элемента.

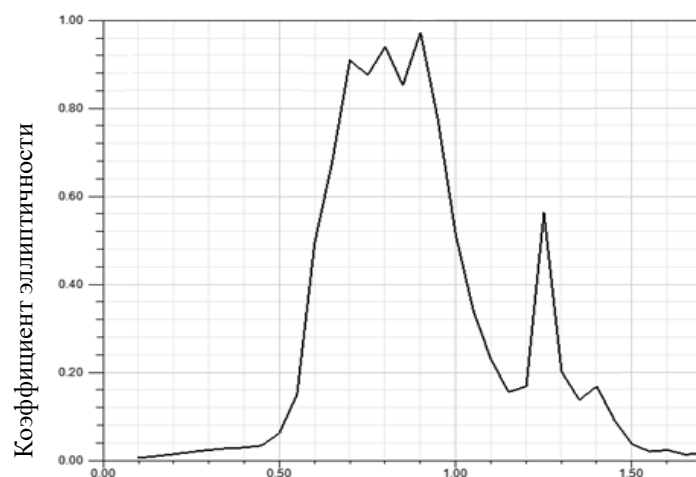


Рисунок 4 – График частотной зависимости коэффициента эллиптичности отражённой волны для полиэтиленовой подложки метаматериала толщиной 150 мкм, при ориентации вектора  $\vec{E}$  падающей волны ортогонально плечам омега-элементов

## **Выводы**

Анализ результатов параметрического моделирования трехмерного омега-структурированного метаматериала показал, что наиболее оптимальная толщина подложки для получения циркулярно-поляризованной отражённой электромагнитной волны в широком диапазоне частот равна 150 мкм. Лучшим материалом подложки, на которую нанесены две метаповерхности, является полиэтилен, не только в силу поляризационных свойств метаматериала, но и из-за доступности, дешевизны и более высокой адгезии, чем у фторопласта. В то же время, 3D-метаматериал на базе омега-элементов на фторопластовой подложке проявляет более широкополосные поляризационные свойства в отношении отражённой электромагнитной волны вблизи расчётной частоты.

Работа выполнена в рамках задания на 2018 год ГПНИ «Фотоника, опто- и микроэлектроника» № ГР 20161018 (тема М16-71)

## **Литература**

1. Сонгсонг, Цянь. Параметрическое моделирование оптимальных омега-элементов, обеспечивающих преобразование поляризации СВЧ волны метаповерхностью / Цянь Сонгсонг, М.А. Подалов, И.В. Семченко, С.А. Хахомов // Известия Гомельского государственного университета им. Ф. Скорины. –2014. – №6 (87). – С. 215–220.
2. Ground-plane-less bidirectional terahertz absorber based on omega resonators / A. Balmakou [et al.] // Optics Letters.– 2015. – Vol. 40, № 9. – P. 2084–2087.
3. The effective optimal parameters of metamaterial on the base of omega-elements I.V Semchenko [et al.] // Ryszard Jablonski, Roman Szewczyk. Editors. Recent Global Research and Education: Technological challenges. Proceedings of the 15th International Conference on Global Research and Education. Inter-Academia/ Springer. – 2016. – P. 3–9.
4. Semchenko, I. Omega-structured substrate-supported metamaterial for the transformation of wave polarization in THz frequency range / I. Semchenko, S. Khakhomov, A. Samofalov, M. Podalov // 16th International Conference on Global Research and Education, Inter-Academia 2017, Book of Abstracts: Iasi, Romania, 25 – 28 September 2017. – P. 11.
5. Absorptive weakly reflective metamaterial based on optimal rectangular omegas / I. Semchenko [et al.] // 11th International Congress on Engineered Material Platforms for Novel Wave Phenomena, Metamaterials 2017: Proceedings, Marseille, France, Aug. 28th-Sept. 2nd, 2017. – P. 867–869.

6. Omega-Structured Substrate-Supported Metamaterial for the Transformation of Wave Polarization in THz Frequency Range / Igor Semchenko [et al.] // Recent Advances in Technology Research and Education / Ed. by Dumitru Luca, Lucel Sirghi, Claudiu Costin, Advances in Intelligent Systems and Computing, Vol. 660, Springer. – 2017. – P. 73–80.

7. The effective optimal parameters of metamaterial on the base of omega-elements / I.V. Semchenko [et al.] // Recent Global Research and Education: Technological Challenges / Ed. by Ryszard Jablonski and Roman Szewczyk, Advances in Intelligent Systems and Computing, Vol. 519, Springer. – 2017. – P. 3–9.

8. Проектирование, формирование и экспериментальное исследование гибких металл-полимерных высокопоглощающих неотражающих покрытий на основе трёхмерных элементов для СВЧ и ТГц диапазона / И.В. Семченко [и др.] // VI Конгресс физиков Беларуси, Минск, Беларусь, 20 – 23 ноября 2017 г.: Сборник научных трудов / Институт физики НАН Беларуси, редкол.: С.Я. Килин (гл. ред.) [и др.]. – Минск: Институт физики НАН Беларуси, 2017. – С. 164–165.

**И.В. Семченко<sup>1</sup>, С.А. Хахомов<sup>1</sup>, А.Л. Самофалов<sup>1</sup>, И.А. Фаняев<sup>1</sup>,  
Д.В. Слепенков<sup>1</sup>, А.М. Гончаренко<sup>2</sup>, Г.В. Синицын<sup>2</sup>,  
Н.С. Ковальчук<sup>3</sup>, А.Н. Петлицкий<sup>3</sup>, В.А. Солодуха<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>УО «Гомельский государственный университет  
имени Франциска Скорины», Гомель, Беларусь

<sup>2</sup>Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси,  
Минск, Беларусь

<sup>3</sup>ОАО «ИНТЕГРАЛ» Минск, Беларусь

## **ОПТИМИЗАЦИЯ МЕТАМАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ОМЕГА-ЭЛЕМЕНТОВ ДЛЯ МАКСИМАЛЬНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ ПРИ МИНИМАЛЬНОМ ОТРАЖЕНИИ ТЕРАГЕРЦОВЫХ ВОЛН**

Теория и способы реализации устройств-поглотителей электромагнитного излучения имеют давнюю историю. Существует большое количество таких устройств, особенно в СВЧ диапазоне [1-3]. Однако в большинстве таких устройств поглощающая структура располагается на отражающей металлической поверхности, так как наиболее частой целью создания таких устройств является уменьшение отражения волн от металлических поверхностей.

Электрически тонкие поглотители могут быть реализованы различными способами, но только некоторые из них были изучены не так давно. Один из способов – объединение двух тонких слоёв метаматериалов с контрастными материальными параметрами [4]. Ещё один способ – объединение тонкого проводящего листа с массивом резонансных разомкнутых колец, который создаёт необходимый магнитный отклик [5], а также многослойные поглощающие структуры с металлической подложкой [6,7]. В работе рассматривается самый простой вариант – однослойный поглотитель. Такой выбор позволяет называть толщину поглотителя предельно тонкой, так как толщина слоя не может быть меньше толщины одного слоя частиц, составляющих метаматериал. В данной работе мы рассмотрим реализацию однослойного метаматериала, который бы полностью поглощал падающие электромагнитные волны в ТГц диапазоне частот и при этом являлся слабо-отражающим.

Условия полного поглощения нормально падающей плоской волны бесконечным периодическим массивом электрических и магнитных диполей известны из антенной теории [7]. Период бесконечного массива равен  $p$  (величина  $p$  меньше длины волны излучения в окружающем пространстве), каждая ячейка массива содержит одну одноосную электрически поляризуемую частицу и одну одноосную магнитно-поляризуемую частицу. Представляет интерес коэффициент поглощения как при нормальном, так и при наклонном падении волн на поглотитель. Традиционные поглотители, состоящие по крайней мере из двух слоёв, имеют некоторую толщину. Как следствие, при отклонении угла падения волны от нормального резонансная частота массива смещается. Так происходит, потому что эффективная толщина поглощающего слоя изменяется для волн, падающих под различными углами. Однако рассматриваемый тип поглотителя представляет собой предельно тонкий слой, поэтому ожидается, что сильное изменение резонансной частоты не будет наблюдаться при изменении угла падения волны. Тем не менее, изменение угла падения будет влиять на взаимодействия волн в структуре и как следствие, на эффективность поглощения.

Используя аналитический подход, описанный в работе [2], можно определить искомые компоненты поляризуемостей электрически малого проводника произвольной формы. Этот подход основан на определении полей рассеяния при возбуждении плоской линейно поляризованной падающей волной при различных направлениях и азимутах поляризации. При использовании данного подхода и компьютерного



моделирования на основе метода конечных элементов были определены поля рассеяния и, как следствие, искомые компоненты тензоров поляризуемостей омега-резонатора.

На рисунке 1(а, б) показан вид  $\Omega$ -резонатора со структурными параметрами и его поляризуемости для ТГц диапазона частот. Путем изменения структурных параметров омега-элемента удалось достичь баланса поляризуемостей. Как видно, данный  $\Omega$ -резонатор является сбалансированным и проявляет резонансные свойства вблизи частоты 1 ТГц, поскольку индуцируемые электрические и магнитные дипольные моменты являются одинаково значимыми и вносят одинаковый вклад в излучение электромагнитной волны. Следует отметить, что электромагнитные и магнитоэлектрические поляризуемости являются также приблизительно равными друг другу с высокой степенью точности. Следовательно, данный  $\Omega$ -резонатор со сбалансированными поляризуемостями полностью удовлетворяет условию отсутствия отражения терагерцовых волн.

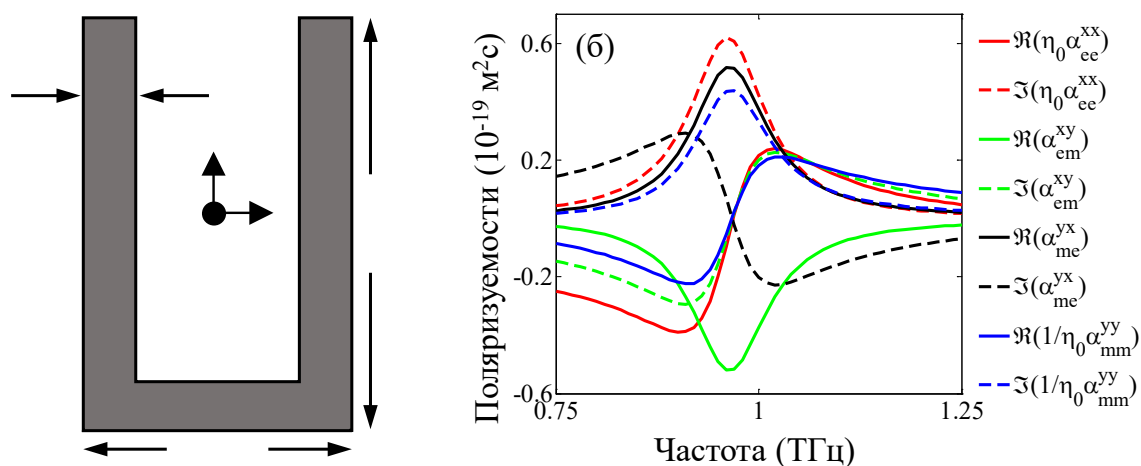


Рисунок 1 – (а) Схематическое изображение  $\Omega$ -резонатора со структурными параметрами:  $a = 8 \text{ мкм}$ ,  $b = 70 \text{ мкм}$ ,  $d = 1 \text{ мкм}$ . (б) частотная зависимость главных компонент тензоров поляризуемостей одиночного  $\Omega$ -резонатора в ТГц диапазоне частот

На рисунке 2 показана элементарная ячейка метаповерхности на основе сбалансированных  $\Omega$ -резонаторов. Расположение резонаторов подобрано таким образом, чтобы скомпенсировать омега-связь (электромагнитную и магнитоэлектрическую связи), как этого требует условие для полного поглощения [3]. В этой конструкции используются  $\Omega$ -резонаторы из титана с удельной проводимостью  $1,82 \cdot 10^6 \text{ См/м}$ , что обеспечивает требуемый уровень диссипативных

потерь. Межэлементное расстояние и период решетки обозначены как  $2s$  и  $p$ , соответственно.

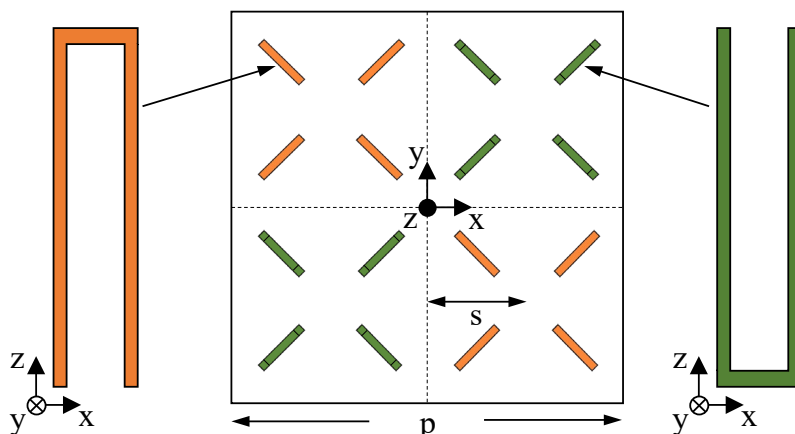


Рисунок 2 – Схематическое изображение элементарной ячейки метаматериала на основе сбалансированных  $\Omega$ -резонаторов с противоположным направлением «усов»

Проведено моделирование коэффициентов отражения ( $R$ ), прохождения ( $T$ ) и поглощения ( $A$ ) поглотителя на основе сбалансированных  $\Omega$ -резонаторов в зависимости от частоты при различном периоде решетки ( $p = 4s$ ), при различной поляризации падающей волны (TE и TM), при различных значениях диаметра используемого проводника и углах падения.

В результате использования компьютерного моделирования были найдены оптимальные параметры метаповерхности (рисунок 3).

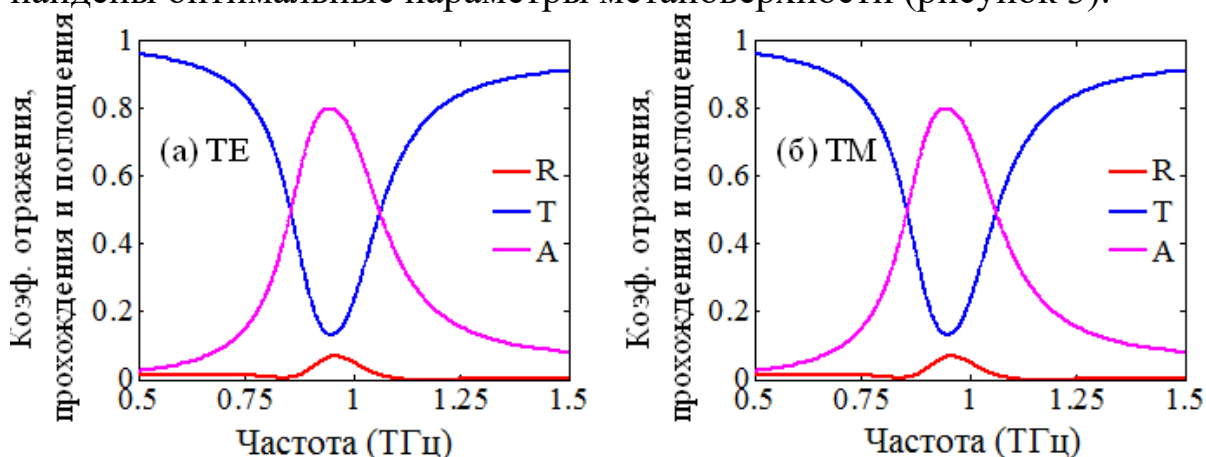


Рисунок 3 – Коэффициенты отражения, прохождения и поглощения метаматериала на основе  $\Omega$ -резонаторов с оптимизированными структурными параметрами для TE (а) и TM (б) волн при нормальном падении

## **Заключение**

В результате использования аналитического подхода для определения поляризуемостей электрически малых резонаторов произвольной формы и компьютерного моделирования была смоделирована метаповерхность на основе сбалансированных  $\Omega$ -резонаторов в ТГц диапазоне частот.

Установлены оптимальные значения межэлементного расстояния и периода элементарной ячейки метаповерхности. Показано, что коэффициент поглощения достигает максимального значения 82% на резонансной частоте 0,95 ТГц, при этом коэффициент отражения не превышает 7% в диапазоне частот от 0,5 до 1,5 ТГц. Показано, что волна полностью проходит через метаматериал вне резонансной полосы частот. Следовательно, предложенный метаматериал на основе сбалансированных  $\Omega$ -резонаторов проявляет слабо отражающие свойства в исследуемом диапазоне частот и при этом демонстрирует селективное поглощение при резонансе.

Проведен анализ свойств поглощения при наклонном падении волн. Установлено, что предлагаемый поглотитель на основе сбалансированных  $\Omega$ -резонаторов проявляет угловую стабильность вплоть до угла падения  $40^\circ$ , что является хорошим результатом для данного типа поглотителя.

Можно сделать вывод о том, что предлагаемый поглотитель проявляет удовлетворительные характеристики как «совершенный», то есть слабо-отражающий поглотитель электромагнитных волн в ТГц диапазоне частот.

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований – проект № Ф18КИ-028 от 25.01.2018.

## **Литература**

1. Electromagnetics of bianisotropic materials: Theory and Applications / A. N. Serdyukov [et al.]. – Gordon and Breach Publishing Group [etc.]: London, 2001. – 337 p.
2. Determining polarizability tensors for an arbitrary small electromagnetic scatterer / V.S. Asadchy [et al.] // Photonics and Nanostructures – Fundamentals and Applications. – 2014. – Vol. 12, № 4. – P. 298–304.
3. Total absorption of electromagnetic waves in ultimately thin layers / Y. Ra'di, [et al.] // IEEE Transactions on Antennas and Propagation. – 2013. – Vol. 61, №. 9. – P. 4606–4614.

4. High-efficiency dielectric Huygens surfaces / M. Decker [et al.] // *Advanced Optical Materials*. – 2015. – Vol. 3, № 6. – P. 813–820.

5. Introducing dipole-like resonance into magnetic resonance to realize simultaneous drop in transmission and reflection at terahertz frequency / C. Hu [et al.] // *Journal of Applied Physics*. – 2010. – Vol. 108, № 5. – P. 053103.

6. A metamaterial absorber for the terahertz regime: Design, fabrication and characterization / H. Tao [et al.] // *Optics Express*. – 2008. – Vol. 13, № 10. – P. 7181–7188.

7. Decoupling crossover in asymmetric broadside coupled split-ring resonators at terahertz frequencies / G. R. Keiser [et al.] // *Physical Review B*. – 2013. – Vol. 88, № 2. – P. 024101.

**А.Б. Сотский<sup>1</sup>, А.В. Шилов<sup>1</sup>, С.С. Михеев<sup>1</sup>, М.М. Назаров<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> УО «МГУ имени А.А. Кулешова», Могилев, Беларусь

<sup>2</sup> НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия

## **КОАКСИАЛЬНЫЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ВОЛНОВОД ДЛЯ ТЕРАГЕРЦОВОГО ДИАПАЗОНА ЧАСТОТ**

### **Введение**

Волноводы для передачи терагерцового (ТГц) излучения востребованы в импульсной ТГц спектроскопии. Трудности их изготовления сопряжены с тем, что все известные материалы сильно поглощают ТГц волны. Поэтому волновод должен обеспечивать транспортировку ТГц излучения преимущественно по воздуху. Для ряда приложений такие волноводы должны также обладать достаточной механической гибкостью и пренебрежимо слабым влиянием на передаваемое излучение со стороны окружающей среды. Особый интерес с позиций создания медицинских ТГц зондов представляют полимерные волноводы, работающие в диапазоне 0.1 – 0.5 ТГц. Однако для известных типов полимерных ТГц волноводов [1] данный диапазон проблематичен, поскольку в нем сочетание приемлемого затухания передаваемого сигнала и необходимой гибкости волновода не возможно ввиду значительного (более 1 см) диаметра последнего. В данном сообщении предлагается новая коаксиальная конфигурация полимерного ТГц волновода, позволяющая преодолеть указанное ограничение. В отличие от известных коаксиальных диэлектрических волноводов, в которых волноведущая сердцевина отделяется от окружающей среды ди-

электрическими слоями, рассматриваемый волновод состоит из полимерного стержня, вставленного в полую полимерную трубку. Уникальные свойства такой конфигурации вблизи критических условий позволяют сочетать низкое затухание ТГц сигнала в выбранной полосе частот с приемлемыми поперечными размерами волновода.

### 1. Модовые характеристики коаксиального волновода

В работе представлены расчетные данные для дисперсионных полей и дисперсионных характеристик мод коаксиального волновода, в котором диэлектрический стержень диаметра  $d$  вставлен в диэлектрическую трубку с внутренним диаметром  $D$  и толщиной стенки  $w$ . В качестве диэлектрика рассмотрен полипропилен, обладающий высокой прозрачностью и пренебрежимо малой дисперсией в указанном выше диапазоне частот. Его диэлектрическая проницаемость  $\varepsilon = 2.247 - i0.0036$  [1]. Диэлектрические элементы окружены воздухом с диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon_a = 1$ . Вычисления выполнены строгим методом [2], применимым к слоистым структурам с циркулярной симметрией. Зависимость электромагнитного поля от времени выбрана в виде  $\exp(i2\pi ft)$ . Исследованы  $HE_{1m}$  моды, допускающие симметричное торцевое возбуждение линейно поляризованным пучком [1].

На рисунке 1 сопоставлены дисперсионные кривые широко обсуждаемого в современной литературе трубчатого волновода ( $d = 0\mu m$ ,  $w = 181\mu m$ ), предлагаемого коаксиального волновода ( $d = 200\mu m$ ,  $w = 181\mu m$ ) и круглого диэлектрического волновода в виде полипропиленового стержня, окруженного воздухом ( $d = 200\mu m$ ,  $w = 0\mu m$ ). Расчеты выполнены при  $D = 6000\mu m$ .

Выбранный диапазон частот соответствует одномодовому круглому волноводу и первому окну прозрачности [1] трубчатого волновода. Значение  $w = 181\mu m$  отвечает минимуму затухания основной моды трубчатого волновода при  $f = 0.4THz$ .

Согласно рисунку 1, в диапазоне  $f_c < f < 0.381THz$  минимальное затухание ТГц излучения обеспечивает коаксиальный волновод. В частности, при  $f = 0.3776THz$  затухание его основной моды достигает рекордно низкого на настоящий момент значения 0.008дБ/м. Сопоставление кривых 1 и 2 позволяет заключить, что в указанном диапазоне отрезок коаксиального волновода протяженностью более 10см может рассматриваться как одномодовый. Кроме того, в диапазоне

$f_c < f < 0.44\text{THz}$  коаксиальный волновод по пропусканию излучения превосходит оптимизированный трубчатый волновод с таким же значением  $D$ .

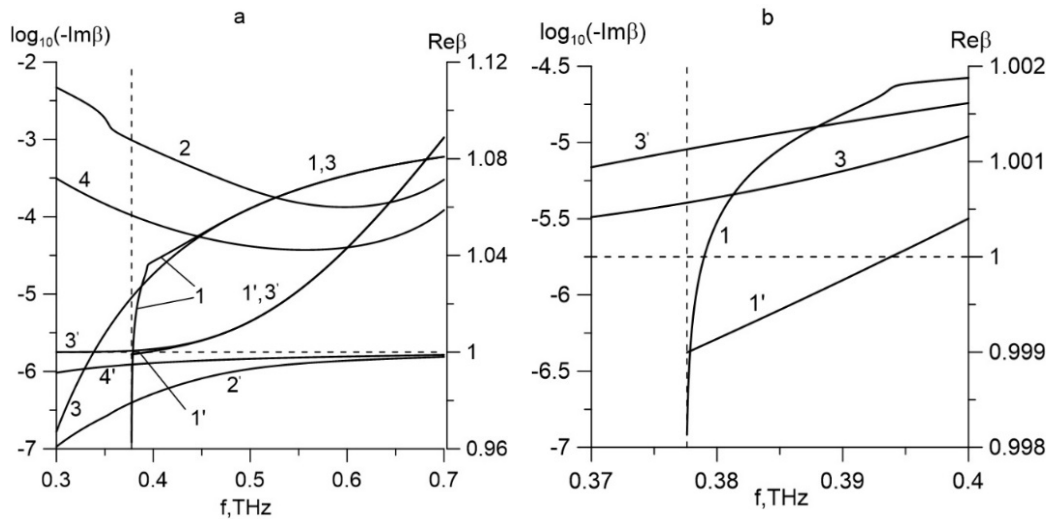


Рисунок 1 – Дисперсионные зависимости мнимых (1 - 4) и вещественных (1' - 4') частей безразмерных постоянных распространения мод  $\beta$  в увеличенных (а) и уменьшенных (б) масштабах. Кривые 1, 1' и 2, 2' относятся к  $HE_{11}$  и  $HE_{12}$  модам коаксиального волновода; 3, 3' - к  $HE_{11}$  моде круглого волновода; 4, 4' - к  $HE_{11}$  моде трубчатого волновода. Штриховыми линиями отмечены частота отсечки основной моды коаксиального волновода  $f_c = 0.3775\text{THz}$  и показатель преломления воздуха

Важной отличительной особенностью коаксиального волновода является наличие у его  $HE_{11}$  моды частоты отсечки. Именно в окрестности этой частоты данная мода демонстрирует экстремально низкое затухание. Существование частоты отсечки у основной моды коаксиального волновода иллюстрируют диаграммы расположения корней дисперсионных уравнений на комплексной плоскости, приведенные на рисунке 2 и полученные в результате исследования ряда волноводов.

Сплошные кривые на рисунке 2а располагаются на римановом листе  $\text{Im} \xi < 0$ , Они соответствуют собственным модам волноводов. При  $f \rightarrow 0$  кривая 2 стремится к точке ветвления  $\beta^2 = \epsilon_a$ . Кривая 1 по мере уменьшения частоты переходит с листа  $\text{Im} \xi < 0$  на не физический лист  $\text{Im} \xi > 0$  (отрезок штриховой линии), где наблюдается ее усиление по мере распространения вдоль волновода. Данный переход име-

ет место при  $f = f_c \neq 0$ . На этой частоте мода является быстрой ( $\text{Re}\beta^2 < \epsilon_a$ ). Корни дисперсионного уравнения для основной моды трубчатого волновода находятся на римановом листе  $\text{Im}\xi > 0$ , причем  $\beta^2 \rightarrow \epsilon_a$  при  $f \rightarrow 0$ . Высшая мода  $HE_{12}$  коаксиального волновода обладает такими же свойствами.

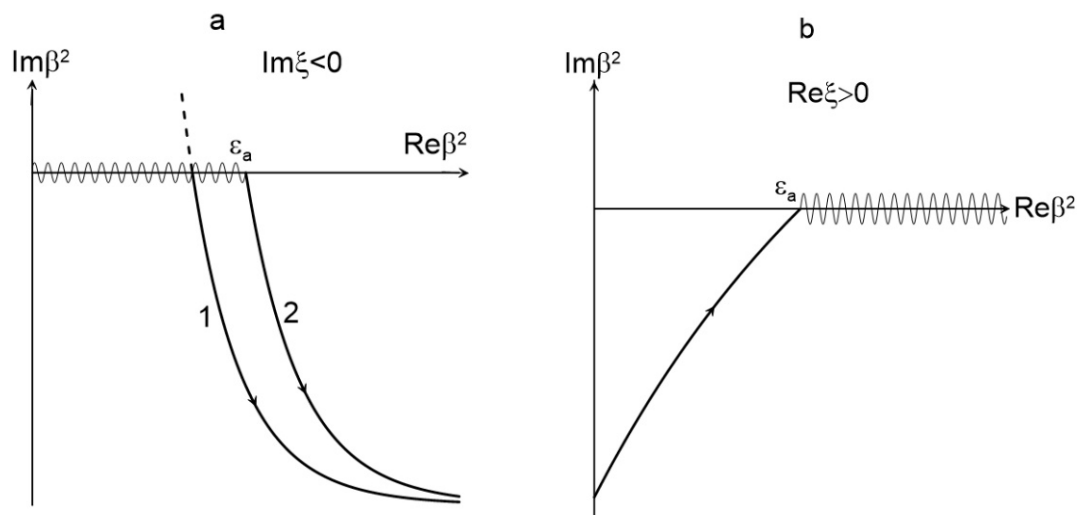


Рисунок 2 – Качественные диаграммы расположения корней дисперсионных уравнений для мод  $HE_{11}$  коаксиального (кривая 1), круглого (2) (а) и трубчатого (б) волноводов. Стрелками отмечены направления роста частоты. Волнистые линии – разрезы радикала  $\xi = \sqrt{\epsilon_a - \beta^2}$

Рисунок 3 иллюстрирует распределения продольной компоненты вектора Пойнтинга  $S_z$  рассмотренных мод на частоте  $f = 0.3776\text{THz}$ . Эти распределения отвечают модам с четной относительно оси симметрии волноводов компонентой поля  $H_x$ .

Согласно рисунку 3, основная и высшая моды коаксиального волновода в окрестности  $f = f_c$  имеют пространственные распределения, близкие к пространственному распределению основной моды круглого диэлектрического волновода. По сравнению с распределением основной моды трубчатого волновода эти распределения более сжаты в пространстве, что указывает на более низкие изгибные потери соответствующих им мод.



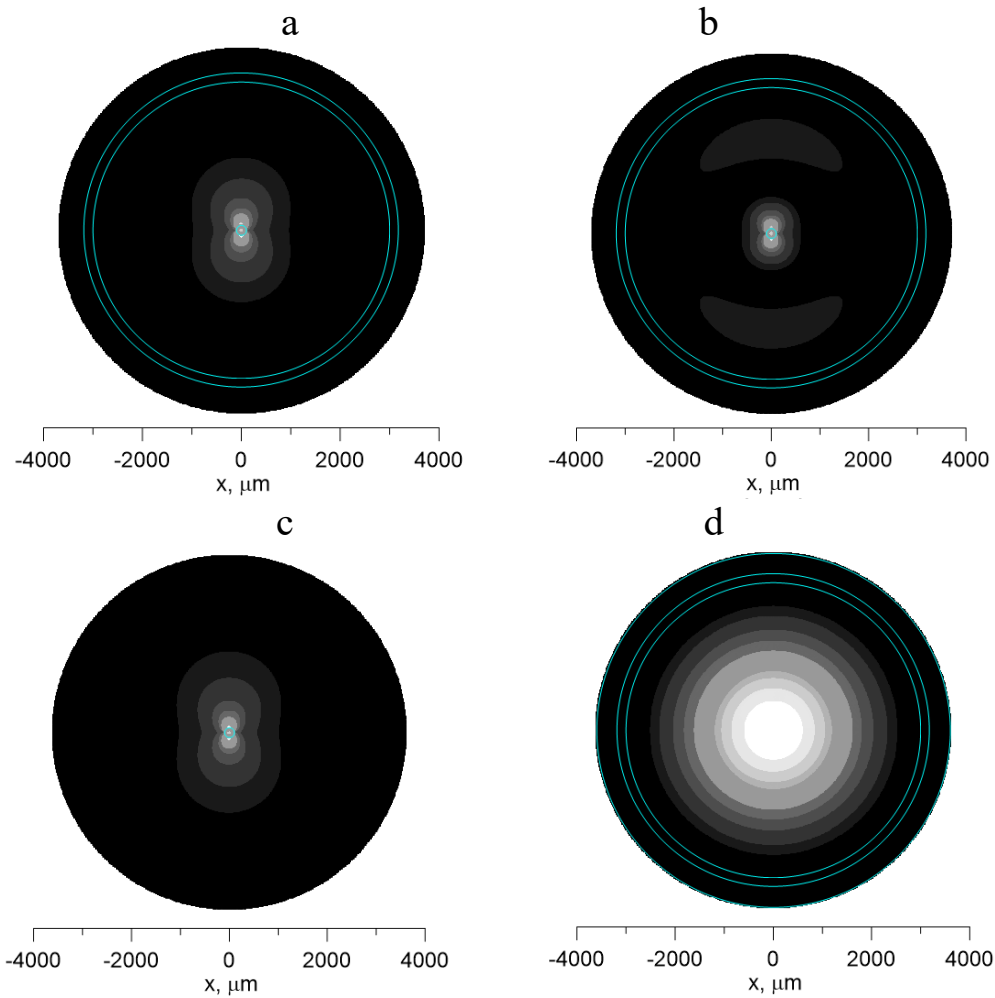


Рисунок 3 – Оптические плотности основных мод  $HE_{11}$  коаксиального (а), круглого (с), трубчатого (д) волноводов и высшей моды  $HE_{12}$  коаксиального волновода (b).  
Окружности – границы раздела сред

Рисунок 4 иллюстрирует чувствительность основных мод  $HE_{11}$  рассмотренных волноводов к вариациям диэлектрической проницаемости окружающей среды. Здесь производная  $d\beta^2 / d\epsilon_a$  рассчитана при  $\epsilon_a = 1$ ; во внутренней области трубки  $\epsilon_a = 1$ .

Как видно из рисунка 4, в окрестности критических условий для коаксиального волновода коаксиальный и трубчатый волновод имеют сопоставимые параметры чувствительности, которые на два порядка меньше параметра чувствительности круглого волновода.

## Заклучение

Коаксиальный диэлектрический ТГц волновод позволяет сочетать одномодовый режим работы, малый внешний диаметр и низкие потери передаваемого сигнала. В настоящее время мы решаем проблемы его практического изготовления.

Работа выполнена при поддержке БРФФИ (грант F18R-143) и РФФИ (грант №18-52-00040).

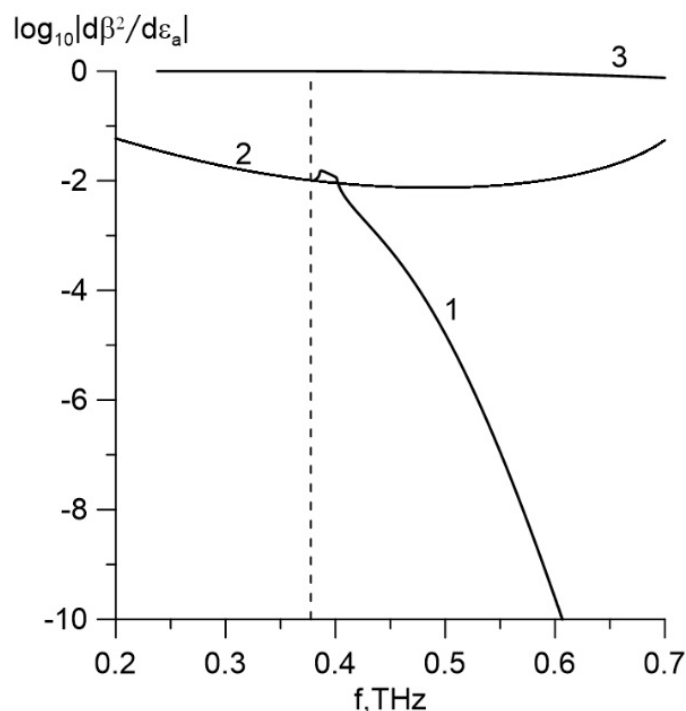


Рисунок 4 – Частотные зависимости параметра чувствительности основных мод волноводов к окружающей среде  $|d\beta^2 / d\epsilon_a|$ . Кривая 1 – коаксиальный волновод, 2 – трубчатый волновод, 3 – круглый диэлектрический волновод, штриховая линия – частота отсечки коаксиального волновода

## Литература

1. Eight-capillary cladding THz waveguide with low propagation losses and dispersion / M.M. Nazarov [et al.]// IEEE Transactions on Terahertz Science and Technology. – 2018. – Vol.8, Issue 2. – P.183 – 191. DOI: 10.1109/TTHZ.2017.2786030.

2. Унгер, Х.-Г. Планарные и волоконные оптические волноводы / Х.-Г. Унгер. – Пер. с англ. под ред. В.В. Шевченко. – М.: Мир, 1980. – 656 с.

Н.И. Стаськов<sup>1</sup>, Л.И. Сотская<sup>2</sup>,  
В.В. Филиппов<sup>3</sup>, Б.Г. Шулицкий<sup>3</sup>, И.А. Кашко<sup>3</sup>

<sup>1</sup>УО «Могилёвский государственный университет  
им. А.А. Кулешова», Могилев, Беларусь

<sup>2</sup>ГУВПО «Белорусско-Российский университет», Могилев, Беларусь

<sup>3</sup>УО «Белорусский университет информатики и радиоэлектроники»,  
Минск, Беларусь

## СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОПТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК КЛИНОВИДНЫХ ПЛЕНОК НА СТЕКЛЯННЫХ ПОДЛОЖКАХ

### Введение

Известно [1], что фазовая толщина диэлектрической пленки  $\delta = \frac{2\pi}{\lambda} hn \cos \beta$  зависит от угла преломления света в пленку  $\beta$ , длины волны  $\lambda$  и ее оптической толщины  $hn$ , которая в свою очередь зависит от геометрической толщины  $h$  и показателя преломления  $n$ . Равномерная монохроматическая окраска пленок указывает на постоянство их параметров.

Известны два подхода к определению оптических и геометрических параметров оптически однородных клиновидных пленок. В работах [2, 3] предложено использование для этой цели огибающих минимумов и максимумов спектров отражения [2] или спектров пропускания [3]. Второй подход к проблеме исследования клиновидных пленок [4–6] основан на измерениях с помощью спектрального эллипсометра с фазовой модуляцией сигналов, по которым определяют элементы матрицы Мюллера. Это позволяет рассчитать степень деполяризации света, вызванную клиновидностью объекта, и определить его характеристики. Такой подход требует проведения довольно большого числа дополнительных измерений.

Средняя толщина  $\bar{h}$  и клиновидность  $\Delta h$  пленки, определенные вышеуказанными методами спектрофотометрии или эллипсометрии, имеют смысл лишь при заданной апертуре падающего на клиновидную пленку пучка света и для определенного места измерения спектров, поэтому не являются универсальными характеристиками пленки.

## 1. Комбинированный спектрофотометрический метод

В данной работе обсуждаются результаты определения геометрических параметров, показателей преломления  $n(\lambda)$  и поглощения  $k(\lambda)$  клиновидных пленок оксида цинка (ZnO) комбинированным спектрофотометрическим методом, основанным на измерениях спектров пропускательной способности  $T(\lambda)$  и отношения отражательных способностей  $\psi = \text{atg}[R_p(\lambda)/R_s(\lambda)]^{0.5}$ , в приближении локальной однородности.

Мы смоделировали поверхность клиновидной пленки набором трех (А, С, В) плоских ступенек, каждая из которых параллельна поверхности стеклянной подложки. Расчеты  $T(\lambda)$  и  $\psi(\lambda)$  выполнены для нормального и наклонного падения света на соответствующую ступеньку. Спектры оптических характеристик  $n(\lambda)$  и  $k(\lambda)$  модельной пленки были заданы дисперсионными функциями

$$n_f(E) = n_\infty + [B(E - E_j) + C] \left[ (E - E_j)^2 + \Gamma_j^2 \right]^{-1}, \quad (1)$$

$$k_f(E) = \begin{cases} f_j (E - E_g)^2 \left[ (E - E_j)^2 + \Gamma_j^2 \right]^{-1}, & E > E_g, \\ 0, & E < E_g. \end{cases} \quad (2)$$

Где  $B = f_j \Gamma_j^{-1} \left[ \Gamma_j^2 - (E_j - E_g)^2 \right]$ ,  $C = 2f_j \Gamma_j (E_j - E_g)$ ,  $E$  – энергия фотона в эВ. Значения параметров  $n_\infty$ ,  $E_j$ ,  $f_j$ ,  $\Gamma_j$ , и  $E_g$  для ряда материалов брались из программного обеспечения DeltaPsi2 к эллипсометру UVISEL 2 (HORIBA). По спектрам  $\psi(\lambda)$  в области полосы собственного поглощения широкозонных полупроводников можно зафиксировать оптическую неоднородность пленок.

Пленки ZnO формировались методом ВЧ магнетронного распыления на подложках К8 из трёхдюймовой мишени ZnO (чистота 99,95%). Образцы крепились к столику, нормаль к которому отклонена от оси магнетрона на 20 градусов. Давление в камере 0,939Па, мощность разряда 300Вт. Температура подложки 30° С. Длительность напыления 10 мин. На поверхности пленки виден радужный спектр, полосы которого располагались параллельно ребру клина.

Спектры пропускательных способностей  $T(\lambda)$  образцов (рисунок 1а, кривые 1, 2) измеряли на спектрофотометре Cary-500 при угле падения 0° в диапазоне от 300 до 700 нм. Спектры эллипсометрических углов  $\psi(\lambda)$  образца измеряли при углах падения  $\varphi$  равных 50°, 55° и 60° в диапазоне от 250 до 700 нм на спектральном эллипсометре

UVISEL 2 (HORIBA). Кривые 1 и 2 (рисунок 1б,  $\varphi=55^\circ$ ) соответствуют участкам А и В, а кривая 5 – середине клина (С).

## 2. Обсуждение результатов

Поведение кривых (1, 2, 5) на рисунке 1 б в области от 250 до 385 нм свидетельствует об оптической однородности клиновидной пленки ZnO. Методом наименьших квадратов с помощью разработанного программного обеспечения по всем пяти измеренным спектрам (рис. 1 а, б) решалась обратная задача спектрофотометрии – определялись спектры оптических характеристик  $n(\lambda)$  и  $k(\lambda)$  пленки и ее толщины в тех местах, где измерялись спектры  $T(\lambda)$  и  $\psi(\lambda)$ . Толщина пленки, соответствующая спектрам пропускания оказалась равной  $h_A=278.7\text{нм}$  и  $h_B=299.0\text{нм}$  ( $\Delta h=20.3\text{нм}$ ), а в тех местах, где измерялись спектры  $\psi(\lambda)$ , –  $h_A=288.4\text{нм}$ ,  $h_B=306.2\text{нм}$  ( $\Delta h=17.8\text{нм}$ ) и  $h_C=297.6\text{нм}$ . Средняя толщина клина в этом случае ( $297.3\text{нм}$ ) удовлетворительно согласуется с величиной  $h_C$ . К тому же, клиновидность пленки, определенная как разность  $h_B - h_A$  по спектрам пропускания и отражения, практически одинаковая  $\Delta h=(19\pm 1)\text{нм}$ .

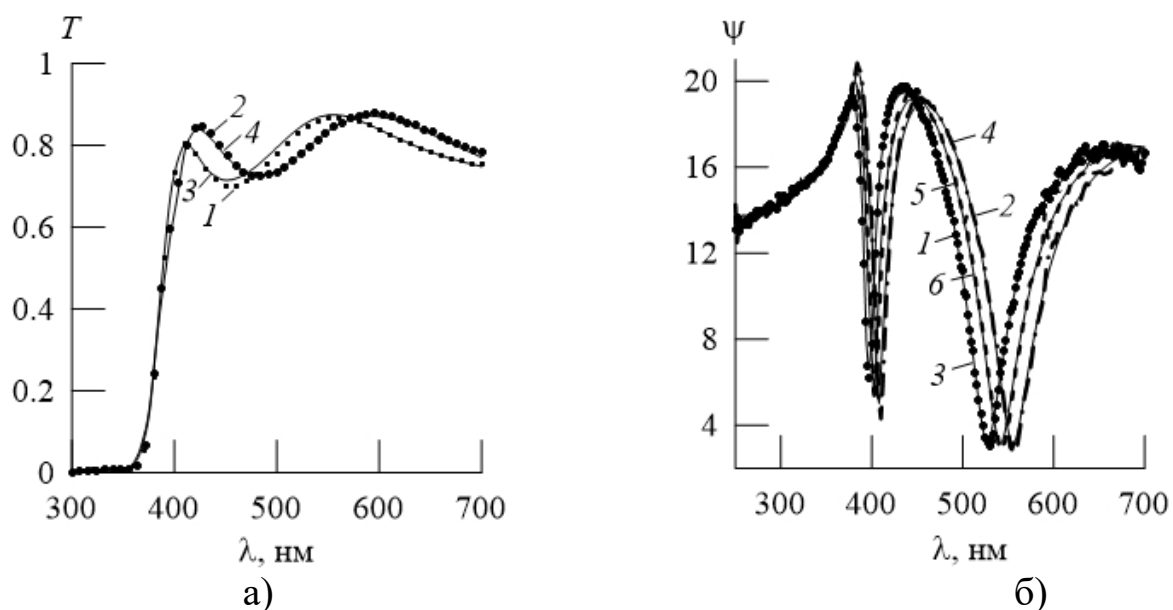


Рисунок 1 – Измеренные (1, 2, 5) и рассчитанные (3, 4, 6) спектры пропускательных способностей (а) и эллипсометрических углов (б) пленки ZnO

Численно рассчитанные по измеренным спектрам комбинированным методом оптические характеристики клиновидной пленки ZnO приведены на рисунке 2 а, б (кривые 1). Кривые 2 приведены в работе

[7]. С помощью программного обеспечения DeltaPsi2 к эллипсометру Horiba UVISEL по измеренным спектрам  $\psi(\lambda)$  и  $\Delta(\lambda)$  мы рассчитали параметры дисперсионных формул (1, 2)  $n_\infty = 1.883$ ,  $E_g = 2.811$  эВ,  $f_j = 0.112$ ,  $E_j = 3.501$  эВ,  $\Gamma_j = 0.351$  эВ и определили  $k(\lambda)$  (а) и  $n(\lambda)$  (б) (кривые 3).

Поведение кривых на рисунке 2 указывает на сложный характер полосы поглощения оксида цинка. Наличие двух максимумов, которые соответствуют длинам волн 305 нм и 339 нм (кривая 1), позволяет предположить, что в области от 250 до 380 нм находятся, как минимум, две полосы поглощения. Возможно, с одной стороны, это вызвано тем, что пленки оксида цинка при ВЧ магнетронном напылении являются аморфно-кристаллическими, а с другой стороны, на экспериментальные спектры  $T(\lambda)$  и  $\psi(\lambda)$  оказывают влияние поверхностные слои пленок оксида цинка.

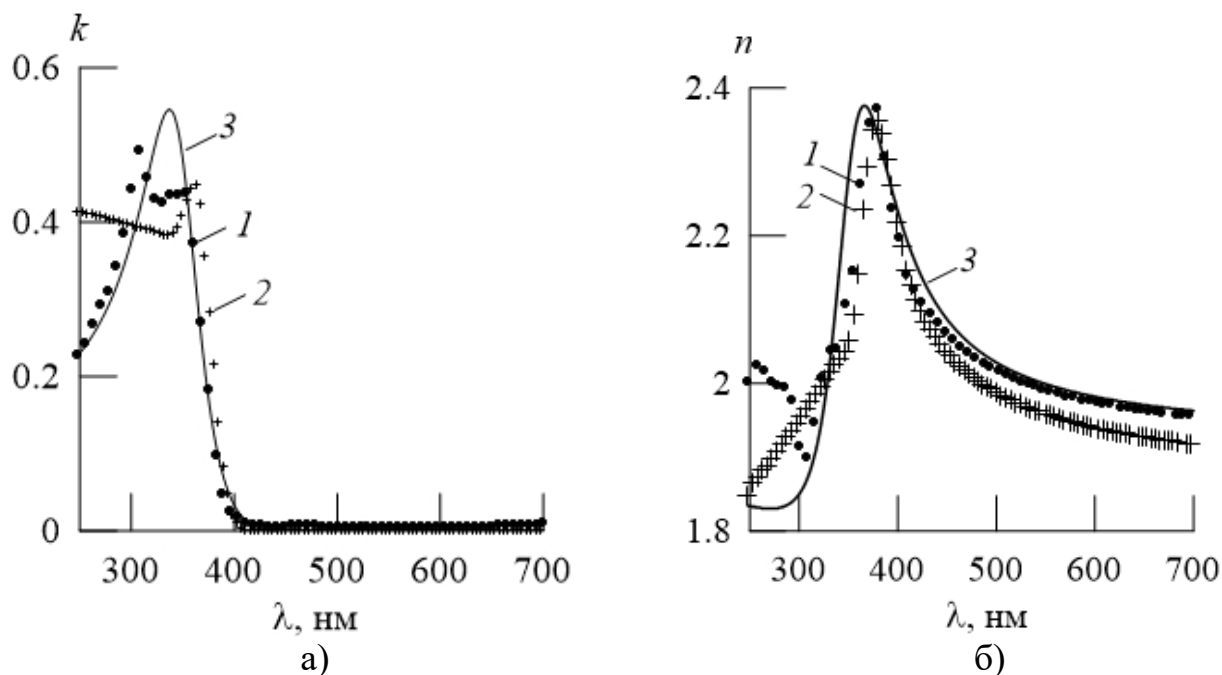


Рисунок 2 – Спектры показателей поглощения (а) и преломления (б) пленки ZnO. 1 – рассчитаны по  $T(\lambda)$  и  $\psi(\lambda)$ , 2 – из работы [7], 3 – рассчитаны по дисперсионным формулам (1) и (2).

### Заключение

Приведенные данные показывают:

- по спектрам  $\psi(\lambda)$ , измеренным в области полосы собственного поглощения, можно установить оптическую однородность клиновидных пленок широкозонного полупроводника;

- по спектрам пропускательных и отношению отражательных способностей, измеренным на краях оптически однородного клина, можно получить устойчивое решение обратной задачи спектрофотометрии – определить среднюю толщину, клиновидность пленок и спектры показателей преломления  $n(\lambda)$  и поглощения  $k(\lambda)$ ;

- оптические характеристики клиновидной пленки в области от 380 до 700 нм удовлетворительно согласуются с таковыми для плоской пленки ZnO [8].

- наличие двух максимумов в спектре  $k(\lambda)$ , которые приходятся на длины волн 305 нм и 339 нм, позволяет предположить, что в области от 250 до 380 нм находятся, как минимум, две полосы поглощения оксида цинка.

Работа выполнена при поддержке ГПНИ Республики Беларусь “Фотоника, опто- и микроэлектроника 1.3.03” (2016—2017 гг.) и «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии» №20161337 от 06.05.2016.

### Литература

1. Борн, М. Основы оптики: Пер. с англ. / М. Борн, Э. Вольф. – М: Наука, 1970. – 856 с.
2. Filippov, V.V. Account for the Wedgeness and Inhomogeneity of Thin Layers in the Inverse Problem of Spectrophotometry on Reflection / V.V. Filippov, V.P. Kutavichus // Optics and Spectroscopy. – 2002. – Vol. 92, № 3. – P. 465–472.
3. González-Leal, J.-M. Influence of substrate absorption on the optical and geometrical characterization of thin dielectric films / J.-M. González-Leal [et al.] // Appl. Opt. – 2002. – Vol. 41, № 34. – P. 7300–7308.
4. Ivan Ohlídal Characterization of non-uniform diamond-like carbon films by spectroscopic ellipsometry / Ivan Ohlídal, David Nečas, Daniel Franta, Vilma Buršíková // Diamond & Related Materials. – 2009. – Vol. 18. – P. 364–367.
5. David Nečas Ellipsometric characterisation of thin films non-uniform in thickness / David Nečas [et al.] // Thin Solid Films. – 2011. – Vol. 519. – P. 2715–2717.
6. Nerbø, I. S. Characterization of nanostructured GaSb: comparison between large-area optical and local direct microscopic techniques / I.S. Nerbø [et al.] // Appl. Opt. – 2008. – Vol. 47, № 28. – P. 5130–5139.
7. Treharne, R.E. Optical Design and Fabrication of Fully Sputtered CdTe/CdS Solar Cells / R.E. Treharne, A. Seymour-Pierce, K. Durose // Journal of Physics: Conference Series. – 2011. – Vol. 286. – P. 1–8.



8. Staskov, N.I. Optical characteristics of zinc oxide films on class substrates / N.I. Staskov [et al.] // Journal of Applied Spectroscopy. – 2018. – Vol. 85, № 4. – P. 710-716.

**Н.И. Стаськов<sup>1</sup>, П.А. Холов<sup>2</sup>, Л.И. Сотская<sup>3</sup>,  
Н.В. Гапоненко<sup>2</sup>, Н.А. Крекотень<sup>4</sup>**

<sup>1</sup>УО «Могилёвский государственный университет  
им. А.А. Кулешова», Могилев, Беларусь

<sup>2</sup>УО «Белорусский университет информатики и радиоэлектроники»,  
Минск, Беларусь

<sup>3</sup>ГУВПО «Белорусско-Российский университет», Могилев, Беларусь

<sup>4</sup>Филиал НТЦ «Белмикросистемы» ОАО «Интеграл»,  
Минск, Беларусь

## **ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛЕНОК ТИТАНАТА БАРИЯ НА КВАРЦЕВЫХ ПОДЛОЖКАХ**

### **Введение**

Титанат бария ( $\text{BaTiO}_3$ ) является сегнетоэлектрическим материалом, который имеет перовскитную структуру. Пленки титаната бария ( $\text{BaTiO}_3$ ) представляют интерес для микроэлектроники благодаря высокой диэлектрической проницаемости и спонтанной электрической поляризации. Ранее было показано, что такие пленки, обладая сравнительно высоким показателем преломления, могут быть использованы в сочетании с оксидом кремния для синтеза одномерных фотонных кристаллов [1, 2]. Оптические характеристики ( $E_g$  – ширина запрещенной зоны,  $N=n-ik$  – показатели преломления  $n$  и поглощения  $k$ ) пленок  $\text{BaTiO}_3$  зависят от технологии получения, толщины, материала подложки и температуры термообработки. Для определения таких характеристик используют методы спектрофотометрии и эллипсометрии. Выбирается определенная электродинамическая модель отражающей системы, задаются дисперсионные функции или табличные значения показателей преломления и поглощения материалов и с помощью программного обеспечения решается обратная оптическая задача. Считается [3], что спектральная эллипсометрия является наиболее чувствительным методом исследования оптических и геометрических параметров наноразмерных пленочных структур.

В данной работе обсуждаются результаты определения геометрических и оптических характеристик пленок титаната бария, которые

были получены на кварцевых подложках золь-гель технологией, комбинированным спектрофотометрическим методом, основанным на измерениях спектров пропускательной способности  $T(\lambda)$  и отношения отражательных способностей  $R_p(\lambda)/R_s(\lambda) = [\text{tg}\psi(\lambda)]^2$ .

### 1. Определения геометрических и оптических характеристик пленок титаната бария

Для формирования пленок титаната бария использовались разработанные золи на основе  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  и  $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ . Методом центрифугирования с последующей сушкой и термообработкой при  $450^\circ\text{C}$  были сформированы пленки на кварцевых подложках. Методом растровой электронной микроскопии на установке Hitachi S-4800 установлено, что пленки являются рентгеноаморфными. Спектры пропускательных способностей  $T(\lambda)$  пленок (рисунок 1, кривая 1) измеряли на спектрофотометре Cary-500 при угле падения  $0^\circ$  в диапазоне от 200 нм (6,2 эВ) до 800 нм (1,5 эВ). Спектры эллисометрических углов  $\psi(\lambda)$  (рис. 2) и  $\Delta(\lambda)$  этого образца измеряли при углах падения  $52^\circ$  (кривая 1) и  $55^\circ$  (кривая 2) на спектральном эллипсометре UVISEL 2 (HORIBA). Для определения оптических характеристик подложек измеряли спектры ее эллисометрических углов  $\psi(\lambda)$  и  $\Delta(\lambda)$  до нанесения пленки.

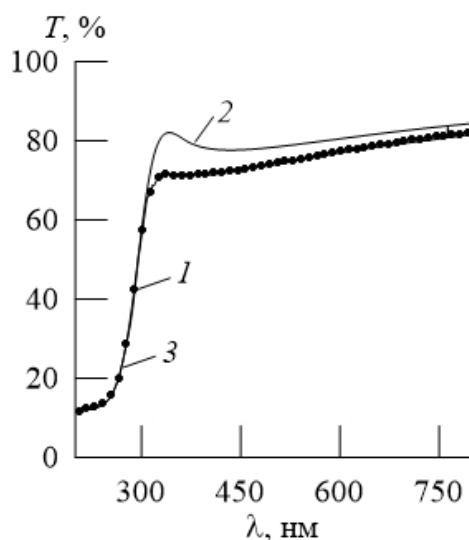


Рисунок 1 – Измеренные (1) и рассчитанные (2, 3) спектры  $T(\lambda)$  пленки  $\text{BaTiO}_3$  на кварцевой подложке

### 2. Обсуждение результатов

Дисперсионную зависимость показателей преломления и поглощения  $\text{BaTiO}_3$  от энергии фотона  $E$  определили по формулам

$$n_f(E) = n_\infty + [B(E - E_j) + C] \left[ (E - E_j)^2 + \Gamma_j^2 \right]^{-1}, \quad (1)$$

$$k_f(E) = \begin{cases} f_j (E - E_g)^2 \left[ (E - E_j)^2 + \Gamma_j^2 \right]^{-1}, & E > E_g, \\ 0, & E < E_g, \end{cases}$$

$$B = f_j \Gamma_j^{-1} \left[ \Gamma_j^2 - (E_j - E_g)^2 \right], \quad C = 2f_j \Gamma_j (E_j - E_g).$$

$E = 1240\lambda^{-1}$  – энергия фотона в электронвольтах (длина волны  $\lambda$  берется в нанометрах), которые использовали для определения оптических характеристик SrTiO<sub>3</sub> [4]. Для этого с помощью программного обеспечения DeltaPsi2 спектрального эллипсометра по измеренным спектрам  $\psi(\lambda)$  и  $\Delta(\lambda)$  пленки на подложке рассчитали пять параметров:  $n_\infty=1,823$ ;  $E_j=4,370$  эВ;  $f_j=0,262$ ;  $\Gamma_j=0,892$  эВ;  $E_g=3,420$  эВ и толщину пленки 62.9 нм. При этом невязка соответствующих измеренных и рассчитанных спектров  $\chi^2=1,67$ . Большая величина  $\chi^2$  обусловлена несоответствием модели (1) дисперсионным функциям реальной пленки в области края полосы поглощения BaTiO<sub>3</sub> (рисунок 2, кривые 1 и 3, 2 и 4).

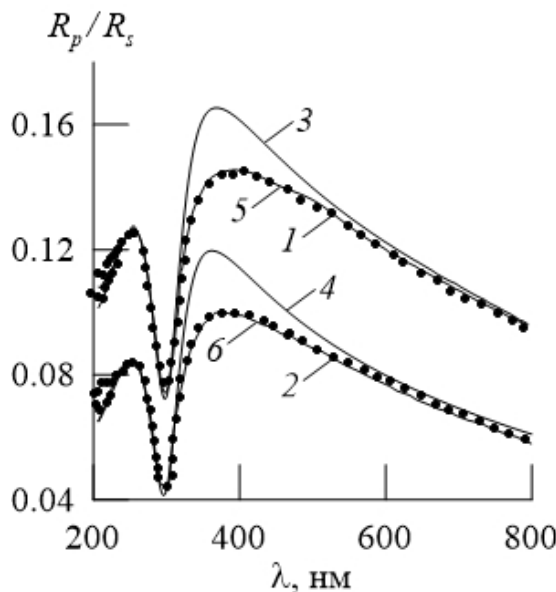


Рисунок 2 – Измеренные (1, 2) и рассчитанные (3 – 6) спектры  $R_p(\lambda)/R_s(\lambda)$  пленки BaTiO<sub>3</sub> на кварцевой подложке при углах падения 52° (1, 3, 5) и 55° (2, 4, 6)

К тому же в этой спектральной области нет соответствия между измеренными и рассчитанными спектрами  $T(\lambda)$  (рисунок 1, кривые 1 и 2). Функции  $n(\lambda)$  (кривая 1) и  $k(\lambda)$  (кривая 2) приведены на рисунке 3.

Расчет спектров  $T(\lambda)$  проводили по формулам для пленки на подложке из работы [5]. Дисперсионная модель (1) предполагает, что  $\text{BaTiO}_3$  при  $\lambda > 1240/E_g$  является не поглощающим материалом ( $k(\lambda)=0$ ) (рисунок 3, кривая 2), а его прозрачность определяется лишь спектром  $n(\lambda)$  (кривая 1). Нами разработана специальное программное обеспечение, позволяющее, не прибегая к каким либо моделям на прямую по измеренным спектрофотометрическим величинам  $T(\lambda)$  и  $\psi(\lambda)$  на основании формул для электродинамической модели пленка – подложка методом наименьших квадратов рассчитывать спектры  $n(\lambda)$ ,  $k(\lambda)$  и толщину пленки. Спектры  $n(\lambda)$  (кривая 3),  $k(\lambda)$  (кривая 4) исследуемой пленки, определенные комбинированным спектрофотометрическим методом, приведены на рисунке 3.

На рисунках 1 и 2 приведены рассчитанные по кривым (1, 2, рисунок 3) спектры  $T(E)$  (кривая 3) и  $\psi(E)$  (кривые 5, 6). В этом случае наименьшая невязка рассчитанных и измеренных спектров  $\chi^2=0,08$ .

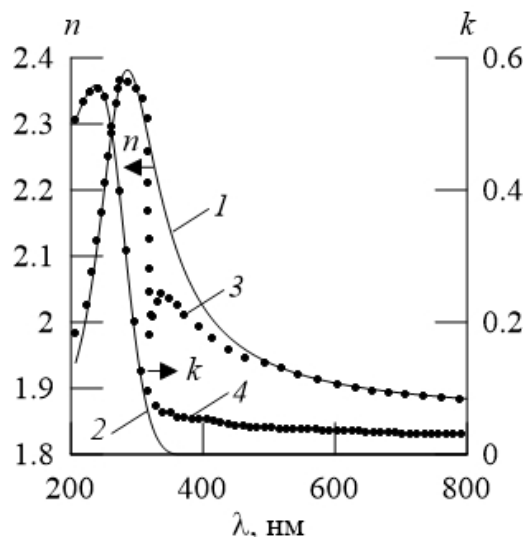


Рисунок 3 – Спектры  $n(\lambda)$  (1, 3),  $k(\lambda)$  (2, 4) пленки титаната бария

### Заключение

После расчета спектра коэффициента поглощения  $\alpha(\lambda)=4\pi k(\lambda)/\lambda$  появляется возможность на основании экстраполяции Тауца  $(\alpha(\lambda)E)^{0.5}=B(E-E_g)$  определить ширину запрещенной энергетической зоны  $\text{BaTiO}_3$ . В этом выражении  $B$  – постоянная. Пересечение линейного участка зависимостей  $(\alpha(\lambda)E)^{0.5}$  с осью  $E$  дает оценку  $E_g=3,6$  эВ.

Величина степени при определении функций Тауца указывает, что поглощение света вызвано не прямозонными переходами электронов в  $\text{BaTiO}_3$ . Наличие длинноволнового ”хвоста“ Урбаха на спектре  $k(\lambda)$  может быть связано не только с электронными уровнями в запрещен-

ной зоне, но и с неоднородностями структуры пленок, которые приводят к рассеянию света.

Таким образом, комбинированный метод, включающий спектрофотометрические и эллипсометрические измерения, позволяет определить основные оптические характеристики пленок ВаTiO<sub>3</sub>.

Работа выполнена при поддержке ГПНИ Республики Беларусь «Фотоника, опто- и микроэлектроника 1.3.03» (2016—2017 гг.) и «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии» №20161337 от 06.05.2016.

### Литература

1. Холов, П.А. Золь-гель синтез и перспективы применения пленок титаната бария / П.А. Холов, М.В. Руденко, Н.В. Гапоненко // Доклады БГУИР. – 2017. – №4(106). – С. 32–36.

2. Manasa, S. Effect of heat treatment on the optical properties of sol-gel derived, fully dielectric solar control coatings on glass / S. Manasa, R. Subasri // J. Coat. Technol. Res. – 2016. – Vol.13 (4). – P. 623–628.

3. Аззам, Р. Эллипсометрия и поляризованный свет / Р. Аззам, Н. Башара: перевод с англ. под ред. А.В. Ржанова, К.К. Свиташева. – М.: Изд-во «Мир», 1981. – 582 с.

4. Оптические характеристики пленок титаната стронция, полученных золь-гель методом / Н.И. Стаськов [и др.] // Оптика и спектроскопия. – 2018. – Т. 125, вып. 4. – С. 473–478.

5. Influence of substrate absorption on the optical and geometrical characterization of thin dielectric films / J.-M. González-Leal [et al.] // Appl. Opt. – 2002. – Vol. 41, № 34. – P. 7300–7308.

**Д.С. Тарасов, М.П. Самцов, А.А. Луговский, А.С. Сташевский**  
НИУ «Институт прикладных физических проблем им. А.Н. Севченко»  
Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь

## **ГЕНЕРАЦИЯ СИНГЛЕТНОГО КИСЛОРОДА ИНДОТРИКАРБОЦИАНИНОВЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ С ОБЪЕМНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ**

### **Введение**

Катионные полиметиновые красители (ПК) благодаря большому разнообразию фотофизических процессов с их участием нашли широкое распространение в ряде областей человеческой деятельности [1].

Большое значение для стабильности ПК в растворах играет процесс фотосенсибилизированного образования синглетного кислорода. Молекулярный кислород в возбужденном синглетном состоянии становится высокоактивным интермедиатом. В работе [2] для известного индотрикарбоцианинового красителя НТСІ, в структуре которого отсутствуют объемные заместители в полиметиновой цепи и концевых группах, нами выявлено концентрационное усиление образования синглетного кислорода в малополярных растворителях вследствие проявления эффекта тяжелого атома противоиона молекулы ПК. Анализ спектрально-люминесцентных и фотофизических свойств красителя НТС с различными противоионами ( $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ) позволил заключить, что при концентрациях менее  $10^{-7}$  М молекулы красителя НТС в хлороформе находятся преимущественно в форме свободных ионов. При концентрациях больше  $10^{-7}$  М раствор красителя представляет собой равновесную смесь контактных ионных пар и свободных ионов. Изменение распределения молекул красителя НТС между различными ионными формами обуславливает изменение квантового выхода генерации синглетного кислорода и квантового выхода флуоресценции при варьировании концентрации. В тоже время вопрос влияния объемных заместителей в структуре трикарбоцианиновых красителей на состояние ионных равновесий и эффективность генерации синглетного кислорода остается открытым.

## 1. Материалы и методы

В качестве объектов исследования выступали индотрикарбоцианиновые красителя ПК1 – содержащий две цепочки полиэтиленгликоля и ПК2, у которого отсутствуют указанные заместители. В ранее выполненных исследованиях на лабораторных животных был продемонстрирован высокий потенциал ПК2 для использования в качестве фотосенсибилизатора для ФДТ. Низкая растворимость ПК2 в водных средах является существенным недостатком для его использования в качестве фотосенсибилизатора для фотодинамической терапии. В связи с этим в лаборатории спектроскопии НИИПФП им. А.Н. Севченко был осуществлен синтез модифицированного красителя ПК1 ковалентно связанный с двумя цепочками ПЭГ300.

Регистрация спектров поглощения в диапазоне 325-999 нм осуществлялась с помощью однолучевого спектрофотометра PV 1251A фирмы SOLAR и MC 122 фирмы Proscan. Основным прибором для спектрально-люминесцентных измерений являлся модернизированный спектрофлуориметр Fluorolog.

Люминесценцию синглетного кислорода в спектральной области 1270 нм регистрировали с помощью установки, созданной в лаборатории фотоники молекул Института физики НАН Беларуси [3]. Для возбуждения красителей использовано излучение полупроводникового лазера с  $\lambda = 667$  нм. Методика проведения измерений подробно описана в работе [4]. Квантовый выход образования синглетного кислорода ( $\gamma_{\Delta}$ ) определялся относительным методом. В качестве эталона был использован 5, 10, 15, 20-тетракис(4-N-метилпиридил) порфирина ( $\gamma_{\Delta} = 0,77 \pm 0,04$ ) [5]. В хлороформе стандартом выступал краситель НТС с противоионом  $\text{ClO}_4$  ( $\gamma_{\Delta} = 0,005 \pm 0,001$ ) [4].

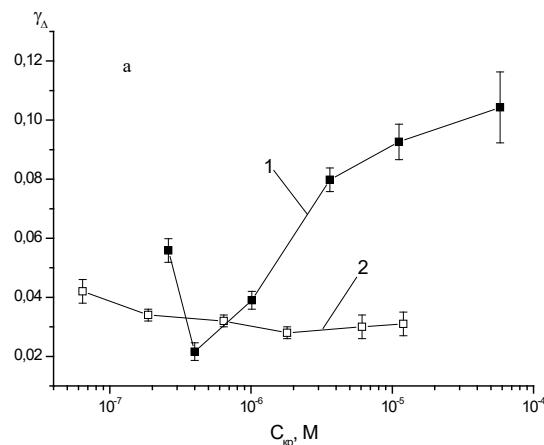
## 2. Результаты и обсуждение

Изучена эффективность генерации синглетного кислорода ( $^1\text{O}_2$ ) новыми трикарбодиазиринными красителями в высокополярном этаноле при изменении их концентрации. В результате проведенных исследований установлено, что в этанольных растворах при изменении концентрации каждого из красителей в пределах  $10^{-8}$ — $10^{-4}$  М квантовый выход образования  $^1\text{O}_2$  постоянен для обоих красителей:  $\gamma_{\Delta} = 0,050 \pm 0,008$  для ПК1 и  $\gamma_{\Delta} = 0,031 \pm 0,005$  для ПК2. Наряду с регистрацией величины сигнала люминесценции  $^1\text{O}_2$  определялась также длительность свечения кислорода при фотосенсибилизации эталонными и исследуемыми соединениями, она составила  $12 \pm 1$  мкс.

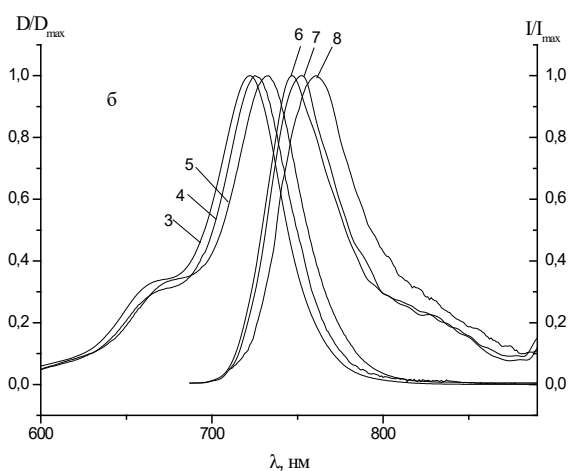
Наряду с исследованиями эффективности генерации синглетного кислорода проведено изучение влияния концентрации растворов красителя в полярных растворителях на их спектрально-люминесцентные и фотофизические свойства. Спектры поглощения красителей близки по форме и положению во всем диапазоне концентраций при неизменном молярном коэффициенте поглощения (рисунок 1).

Спектры флуоресценции, квантовый выход и длительность флуоресценции, степень поляризации флуоресценции для растворов красителей в этаноле совпадают для всех катионных аналогов и остаются неизменными в указанном диапазоне концентраций. При этом кинетика затухания флуоресценции красителей в этаноле представляет собой одну экспоненту, спектры флуоресценции не зависят от длины волны возбуждающего света, спектры возбуждения флуоресценции не изменяются с длиной волны регистрации и по форме совпадают со спектрами поглощения красителей. Полученные результаты подтверждают высокую степень чистоты красителей, а также о гомогенности растворов в исследованном диапазоне концентраций и о полной диссоциации молекул красителей.





а)



б)

Рисунок 1 – а) Зависимость квантовых выходов генерации синглетного кислорода красителя без ПЭГ (1) и с ПЭГ (2) в хлороформе от концентрации красителя;

б) Спектры поглощения (1-3) красителя и флуоресценции (6-8) красителя без ПЭГ (4, 7) и с ПЭГ (3, 5, 6, 8) в этаноле (3, 4, 6, 7) и хлороформе (5, 8)

В малополярных растворителях при увеличении концентрации обнаружен рост выхода образования синглетного кислорода для красителя без ПЭГ. При увеличении его концентрации в хлороформе от  $C_{кр}=2,6 \cdot 10^{-7}$  М до  $C_{кр}=5,8 \cdot 10^{-5}$  М квантовый выход увеличивается с  $0,022 \pm 0,002$  до  $0,104 \pm 0,016$  соответственно. В то же время квантовый выход генерации синглетного кислорода красителем с ПЭГ постоянен в диапазоне концентраций  $10^{-7}$ – $10^{-4}$  М и составляет  $0,031 \pm 0,002$ .

В малополярном хлороформе длинноволновая полоса спектров поглощения исследованных красителей смещается в длинноволновую область и претерпевает уширение (рисунок 2).

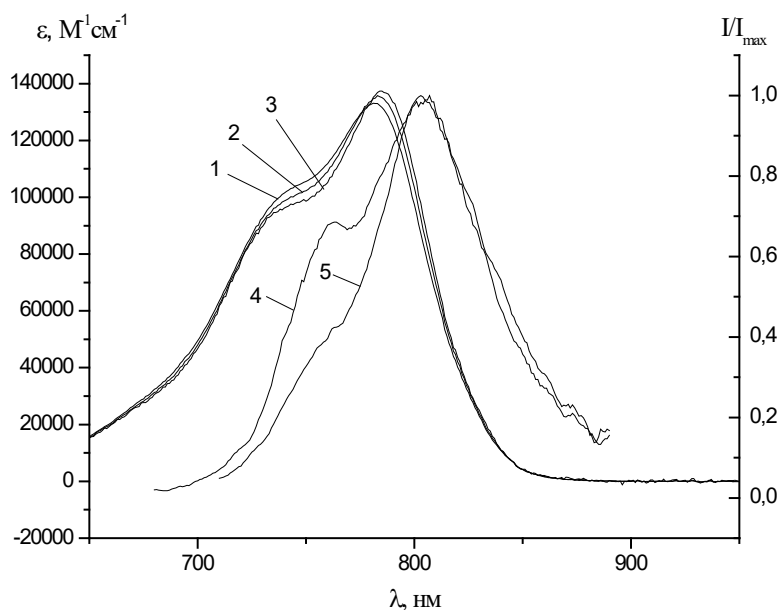


Рисунок 2 – Спектры поглощения (1, 2, 3) красителя без ПЭГ при различных концентрациях  $6,2 \cdot 10^{-6}$  М – (1),  $3,1 \cdot 10^{-6}$  М – (2),  $1,5 \cdot 10^{-6}$  М – (3) и флуоресценции (4, 5) при возбуждении  $\lambda = 670$  нм – (4),  $\lambda = 700$  нм – (5)

Наибольшие деформации и уширение спектра поглощения в малополярном хлороформе обнаруживается у красителя без ПЭГ. Так основная полоса поглощения данного красителя имеет 2 выраженных максимума. В спектрах поглощения красителя с ПЭГ неизменной остается форма и положение при изменении его концентрации в широком диапазоне ( $10^{-7}$ – $10^{-4}$  М), спектры поглощения красителей без ПЭГ деформируются при изменении концентрации. Разбавление растворов приводит к уменьшению поглощения в области длинноволнового максимума и росту интенсивности в коротковолновой части основной полосы поглощения. В спектрах поглощения данного красителя при различных концентрациях проявляется изобестическая точка на  $\lambda = 776$  нм. Из этого следует, что растворы красителя без ПЭГ в хлороформе представляет собой двухкомпонентную систему. При этом положение и форма спектра флуоресценции красителя без ПЭГ зависит от длины волны возбуждения – в спектре флуоресценции проявляются два максимума, что свидетельствует о способности к флуоресценции обоих поглощающих центров. В связи с тем, что Н-агрегаты катионных полиметиновых красителей, как правило, не обладают флуоресценцией, то проявление двух компонент в растворе не обусловлено ассоциацией красителей.

Спектр флуоресценции красителя с ПЭГ в хлороформе сохраняет форму при изменении длины волны возбуждения. Из этого следует,

что краситель не ассоциирован и существует в одной ионной форме. Повышение концентрации анионов путем введения дополнительной соли растворимого в органических растворителях тетрабутиламмоний бромида в разбавленный раствор красителя без ПЭГ в хлороформе приводит к росту поглощения в коротковолновом максимуме и соответствующему падению в длинноволновом. Это указывает на то, что коротковолновый максимум соответствует контактными ионными парам, а длинноволновый максимум – свободным ионам. Следует отметить, что положение спектра поглощения красителя с ПЭГ в хлороформе практически совпадает со спектром поглощения контактных ионных пар красителя без ПЭГ. Из этого следует, что в малополярном хлороформе при изменении концентрации красителя без ПЭГ изменяется состояние ионного равновесия двух ионных форм: свободных ионов и контактных пар. При повышении концентрации красителя происходит увеличение доли контактных ионных пар. Вследствие этого из-за близкого расположения противоиона  $\text{Br}^-$  к метиной цепи сопряжения проявляется влияния тяжелого атома, что приводит к росту квантового выхода генерации этим красителем синглетного кислорода.

### **Заключение**

Таким образом, наличие объемных заместителей (полиэтиленгликолей) в молекуле красителя в малополярных растворителях становится препятствием отдалению противоиона от катиона, что приводит к существованию молекул красителя в форме контактных ионных пар. Различия в состоянии ионного равновесия в малополярных средах молекул красителей содержащих заместители ПЭГ и при их отсутствии обуславливает характер зависимости квантового выхода генерации синглетного кислорода от концентрации.

### **Литература**

1. Cyanines during the 1990s: A Review / A. Mishra [et al.] // Chem. Rev. – 2000. – Vol. 100. – P. 1973–2012.
2. Концентрационное увеличение квантового выхода образования синглетного кислорода индотрикарбоцианиновым красителем / М.П. Самцов [и др.] // ЖПС. – 2014. – Т. 81, № 2. – 219–227.
3. Высокочувствительные лазерные флуорометры для ближнего инфракрасного и видимого диапазонов / А.С. Сташевский, В.А. Галиевский, Б.М. Джагаров // Приборы и методы измерений. – 2011. – №. 1. – С. 25–31.

4. Генерация синглетного кислорода индотрикарбодиаминовым красителем HITCI / К.Н. Каплевский [и др.] // Вестник БГУ. Серия 1, Физика. Математика. Информатика. – 2012. – №. 2. – С. 7–11.

5. Two-photon photosensitized production of singlet oxygen in water / Frederiksen P. K. [et al.] // Journal of the American Chemical Society. – 2005. – Vol. 127, №. 1. – P. 255–269.

**С.А. Хахомов<sup>1</sup>, В.Е. Гайшун<sup>1</sup>, А.В. Семченко<sup>1</sup>, Д.Л. Коваленко<sup>1</sup>,  
В.В. Сидский<sup>1</sup>, В.А. Солодуха<sup>2</sup>, Н.С. Ковальчук<sup>2</sup>, А.Н. Петлицкий<sup>2</sup>,**

<sup>1</sup>УО «Гомельский государственный университет  
имени Франциска Скорины», Гомель, Беларусь

<sup>2</sup>ОАО «ИНТЕГРАЛ»-управляющая компания холдинга  
«ИНТЕГРАЛ», Минск, Беларусь

## **СИНТЕЗ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ ПОРОШКОВ И ПЛЕНОК СОСТАВА $\text{BiFeO}_3$**

### **Введение**

Необходимость получения функциональных материалов, обладающих контролируемыми характеристиками, является причиной исследовательского интереса, проявляемого к сложным оксидам переходных металлов с перовскитоподобной структурой. Известно, что ферроики обладают уникальными свойствами, такими как усиление намагничивания и связи между ферромагнитными и сегнетоэлектрическими параметрами вблизи границ фаз [1]. Контролируемость функциональных параметров может быть достигнута, в частности, за счет использования золь-гель метода, обеспечивающего требуемые свойства путем изменения химического состава, структурных параметров и управления дефектностью и стехиометрией соединений.  $\text{BiFeO}_3$  со структурой перовскита представляет интерес для последующего создания устройств записи информации высокой плотности (MRAM), магнитных сенсоров, электрически переключаемых постоянных магнитов и др. Известно, что  $\text{BiFeO}_3$  (BFO) имеет ромбоэдрическую структуру перовскита, описываемую пространственной группой  $R_{3c}$ . BFO характеризуется сегнетоэлектрическим упорядочением при высокой температуре Кюри (1103 K) и антиферромагнитным упорядочением G-типа с температурой магнитного перехода 643 K. Керамика состава BFO была исследована авторами [2-3]. Электрические свойства ромбоэдрической фазы BFO

определяются высокой проводимостью, которая связана с высокой плотностью дефектов [3-5]. Известно [6-7], что введение небольшой примеси (до 10 %) редкоземельного иона в состав ВFO облегчает образование перовскитной фазы и, следовательно, приводит к увеличению антиферромагнитных свойств  $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$  в сравнении с  $\text{BiFeO}_3$ .

Химические методы являются перспективными для получения тонких пленок и гомогенных порошков оксидов [8-9]. В данной работе для получения материалов состава  $\text{BiFeO}_3$  и  $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$  предлагается использовать золь-гель метод.

## 1. Методы исследования

Дифракция рентгеновских лучей проводилась на дифрактометре PANalytical X'Pert MPD Pro в режиме отражения (геометрия Брегга-Брентано) с использованием излучения Cu-K $\alpha$ . Идентификация дифракционных пиков была выполнена с использованием программного обеспечения JCPDS базы данных Search-Match. Обработка дифрактограмм проводилась в программе JANA2006.

Для исследования топографии поверхности порошки состава  $\text{BiFeO}_3$  и  $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$  (предварительно введенные в этиловый спирт) наносили на подложку методом центрифугирования. В качестве подложки использовали монокристаллическую кремниевую пластину. Термическую обработку проводили при температуре 100 °C в течение 10 минут. Сканирование поверхности проводили с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ) на 47 SOLVER-PRO и анализировали с помощью программы Gwyddion.

## 2. Экспериментальная часть

При синтезе порошков  $\text{BiFeO}_3$  использовали нитраты Fe и Bi, азотную и лимонную кислоту. Соединения растворяли в дистиллированной воде, которую затем выпаривали на горячей плите при 80-90 °C до образования геля (около 4-5 часов). Далее полученный гель нагревали в печи при температуре 180 °C в течение 2 часов. Температура отжига для порошков составляла 550 °C (в течение 3 или 10 часов), 600 °C (в течение 3 часов), 700 °C (в течение 3 часов), 800 °C (в течение 3 часов). Плёнки ВFO получены методом центрифугирования с использованием плёнообразующего раствора (золя). Температура обработки составляла 550, 600, 700, 800 °C в течение 60 минут.

### 3. Результаты и обсуждение

Как видно из данных рентгенограмм (рисунок 1), полученные порошки ВFO не являются монофазными. Увеличение температуры синтеза приводит к уменьшению содержания фазы перовскита из-за слабой силы связи ионов висмута в кристаллической решетке ВFO. Дальнейшее увеличение температуры обработки образцов не приводит к увеличению содержания требуемой фазы (рисунок 1, таблица 1).

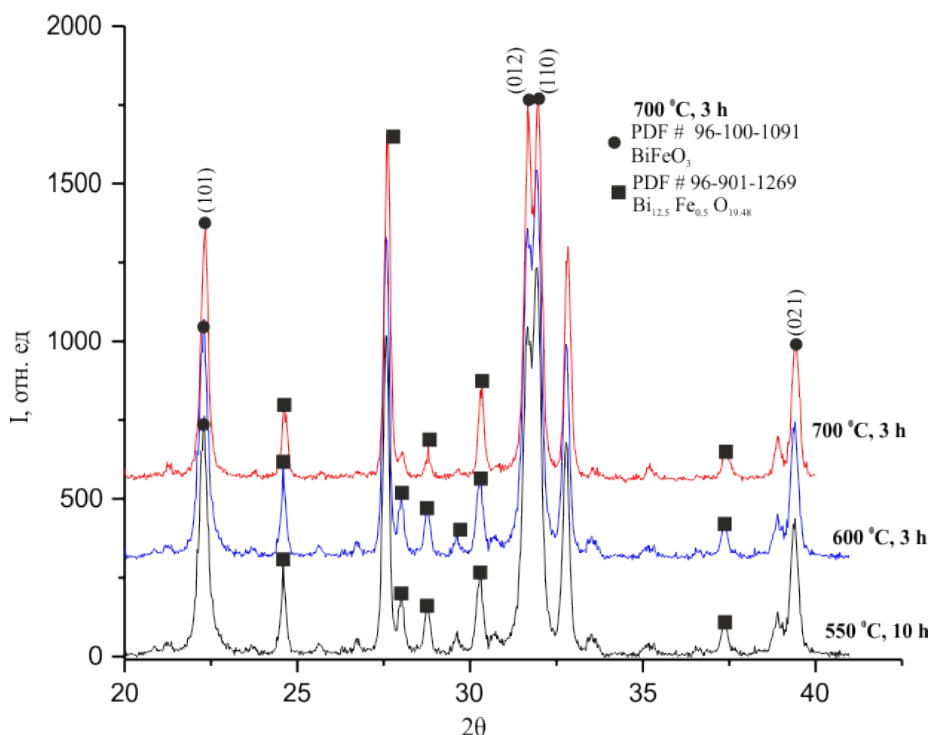


Рисунок 1 – Рентгенограмма порошка  $\text{BiFeO}_3$  после термообработки при  $550\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 10 часов и после  $600\text{ }^\circ\text{C}$  и  $700\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 3 часов

Таблица 1 – Содержание фазы перовскита в полученных образцах  $\text{BiFeO}_3$

Порошок	Температура и время обработки, $^\circ\text{C}$	Содержание фазы, $\text{BiFeO}_3$ , %
ВFO	550-10 ч	74
	700-3 ч	64
	800-3 ч	63

Результаты исследования поверхности синтезированного порошка после термообработки при  $550\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 10 часов показаны на рисунке 2 (изображение АСМ). Было установлено, что средний размер частиц составляет около 125 нм при субшероховатости поверхности порядка 30 нм.

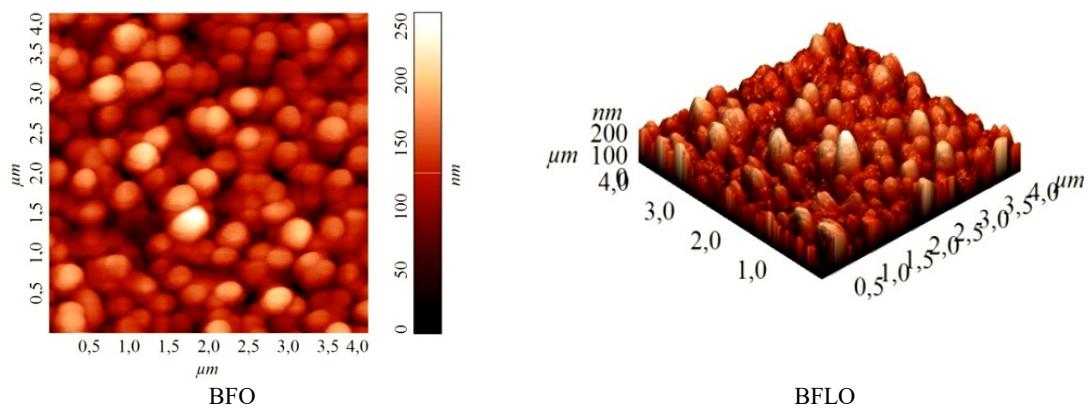


Рисунок 2 – АСМ изображение  $\text{BiFeO}_3$  – содержащего порошка

На рисунке 3 представлены АСМ изображения поверхности плёнок ВFO; в таблице 2 параметры поверхности плёнок ВFO в зависимости от температуры обработки.

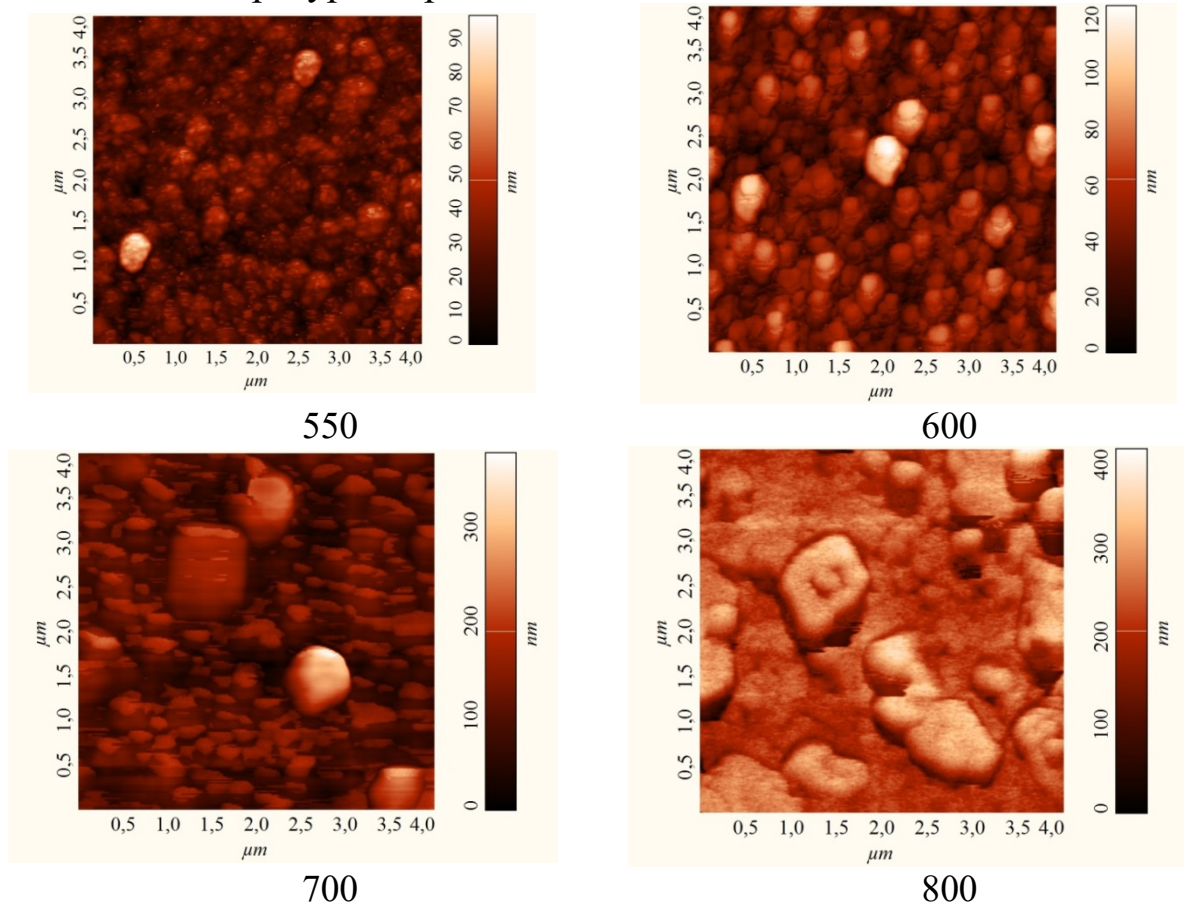


Рисунок 3 – АСМ изображения пленок ВFO

Было установлено, что увеличение температуры обработки пленок ВFO приводит к значительному (примерно в 2 раза) увеличению среднего размера зерна и увеличению (примерно в 7 раз) субшероховатости поверхности. С точки зрения потенциального использования



в нанoeлектронике необходимо достичь минимальной шероховатости поверхности пленки, что делает предпочтительной температуру отжига 550 °С.

Таблица 2 – Параметры поверхности плёнок ВФО в зависимости от температуры обработки

Т, °С	550	600	700	800
Субшероховатость $R_a$ , нм	7	9	36	48
Средний размер частиц, нм	53	60	110	124

### Заключение

Золь-гель-методом получены порошки ВФО с содержанием фазы перовскита до 75 %, при этом средний размер частиц составляет около 130 нм. Наибольшее содержание требуемой фазы наблюдается для ВФО, отожженного в течение 10 часов при температуре обработки 550 °С. Увеличение температуры синтеза ВФО приводит к уменьшению доли фазы перовскита, увеличению среднего размера частиц и росту субшероховатости. Формирование примесных фаз происходит из-за потери висмута при пиролизе вследствие длительного отжига (10 ч) порошков ВФО. Можно предположить, что затруднение формирования структуры перовскита вызваны трудностью обеспечения необходимого стехиометрического состава ( $\text{BiFeO}_3$ ), а также сложностями возникновения устойчивых химических связей между элементами

Работа выполнена в рамках гранта Марии Склодовска-Кюри № 778070 программы ЕС Горизонт 2020.

### Литература

1. Damjanovic, D.J. A morphotropic phase boundary system based on polarization rotation and polarization extension / D.J. Damjanovic // *Appl. Phys. Lett.* – Vol.97, Issue 6. – 2010: 062906.
2. Phase coexistence in  $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$  ceramics / I.O. Karpinsky [et al.] // *J. of Materials Science.* – 2014. – Vol. 49, Issue 20. – P. 6937 – 6943.
3. Arnold, D. «Composition-driven structural phase transitions in rare-earth-doped  $\text{BiFeO}_3$  ceramics: a review» / D. Arnold // *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control.* – 2015. – Vol. 62, Issue 1. – P. 62–82.
4. Structural and magnetic phase transitions in  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  multiferroics / D.V. Karpinsky [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds.* – 2017. – Vol. 692. P. 955–960.

5. Suastiyanti, D. ARPN Synthesis of BiFeO<sub>3</sub> nanoparticle and single phase by sol-gel process for mul-tiferroic material / D. Suastiyanti, M. Wijaya // Journal of Engineering and Applied Sciences. – 2016. – Vol. 11, Issue 2. – P. 901–905.
6. Finite-Temperature Properties of Rare-Earth-Substituted BiFeO<sub>3</sub> Multiferroic Solid Solutions / Xu B. [et al.] // Adv. Funct. Mater. – 2014. – Vol. 23. – P. 552–558.
7. Thermodynamic potential and phase diagram for multiferroic bismuth ferrite (BiFeO<sub>3</sub>) / D.V. Karpinsky [et al.] // npj Computational Materials. – 2017. – Vol. 3, Issue 1. – P. 20.
8. Ferroelectric Properties of Nanostructured SBTN Sol-Gel Layers / V.V. Sidsky [et al.] // Recent Global Research and Education. Springer. – 2017. – Vol. 519. – P. 103–108.
9. Nanostructure and Ferroelectric Properties of Sol-Gel SBTN-Films for Electronic Devices / S.A. Khakhomov [et al.] // Advances in Intelligent Systems and Computing. – 2018. – Vol. 660. – P. 144–150.

**П.Я. Чудаковский, И.А. Корнеева**  
ГУВПО «Белорусско-Российский университет»,  
Могилёв, Беларусь

## РАСЧЕТ ОПТИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ В СХЕМЕ МЕТОДА ВНУТРИРЕЗОНАТОРНОЙ ВОЛНОВОДНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

### **Введение**

Во многих прикладных задачах интегральной оптики, оптоэлектроники, приборостроения для конструирования надёжно работающих устройств необходимо заранее знать оптические параметры материалов (показатели преломления, поглощения сред и их толщины). В других задачах, например, в области технологии разработки материалов с новыми свойствами, возникает проблема контроля оптических параметров. Ключевую роль в исследовании материалов играют классические оптические методы контроля, такие как, эллипсометрия, интерферометрия, дифрактометрия, спектрофотометрия, волноводная спектроскопия, внутрирезонаторная спектроскопия [1-4]. Перечисленные методы обладают преимуществом перед другими физическими методами, поскольку являются неразрушающими и могут быть применены в режиме реального времени. На сегодняшний день мно-

гие из этих методов получили дальнейшее развитие. Так, например, техника волноводной спектроскопии [3] дополнена техникой внутрирезонаторной спектроскопии, и уже применена для исследования оптических сред [5]. Однако теоретическое описание поведения оптических полей при использовании техники метода внутрирезонаторной волноводной спектроскопии отсутствует. В настоящей работе приводятся результаты компьютерного моделирования оптических полей применительно к задачам внутрирезонаторной волноводной спектроскопии, что вносит вклад в развитие данного метода.

### 1. Расчет оптического поля в призме в схеме открытого резонатора

Для описания оптических полей в призмном устройстве связи, включенном в схему открытого резонатора, рассмотрим рисунок 1. Согласно этой схеме осуществляется возбуждение волноводных мод в пленке 2 призмой 1, которые приведены в контакт с дуг другом. На рисунке 1 указано пятно оптического контакта 5 – область, в пределах которой световое излучение проникает в волноводную пленку 2 через воздушный буферный слой между призмой и пленкой (буферный слой на рисунке не указан). Открытый резонатор представлен на рисунке плоскими зеркалами 3, 4. Таким образом, оптическое излучение в призме связи 1 после возбуждения волноводной моды испытывает многократное отражения между зеркалами. Очевидно, что данная схема представляет собой резонатор с потерями. Если пренебречь дифракцией света на гранях призмы, то естественно считать, что эти потери происходят из-за «выхода» светового излучения в виде волноводной моды пленки.

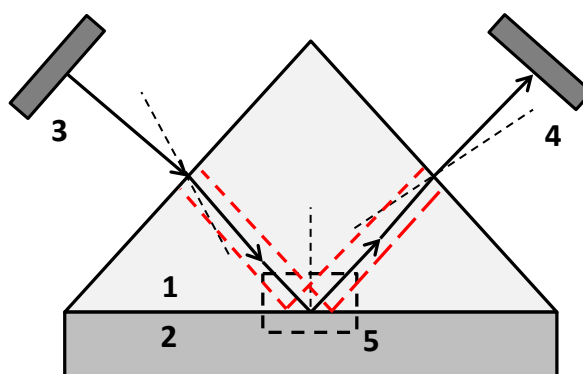


Рисунок 1 – Резонатор с призмным устройством связи:  
 1 – призма; 2 – пленка (волновод); 3,4 – зеркала;  
 5 – область оптического контакта призмы и пленки

Этот «выход» светового излучения происходит в малой области оптического пятна (область оптического контакта призмы и пленки), которая до сих пор в волноводной спектроскопии не исследована. Как правило, при возбуждении волноводных мод используется световой пучок, поперечное сечение которого имеет круговую симметрию. Поперечные размеры пучка крайне малы. Поэтому можно положить, что свет распространяется в призме в очень узком цилиндрическом канале. Кроме того, зеркала 3 и 4 можно перемещать и располагать в любой точке на оси светового пучка, например, на гранях призмы. Тогда многократные отражения в призме можно свести к распространению света в цилиндрическом волноводе с зеркальными торцами. Далее, рассматривая область оптического контакта, обратим внимание на тот факт, что световое излучение здесь взаимодействует с некоторой не большой областью пленки и оптические характеристики пленки должны существенно видоизменять оптическое поле открытого резонатора. Для того чтобы выяснить это влияние, внесем в призмное устройство связи (теперь, рассматриваемое как цилиндрический резонатор) саму среду пленки. Размеры области такой среды, определяются границами оптического пятна. Эта внесенная среда пленки нами рассматривается как микрорезонатор с активной средой, обладающей комплексным показателем преломления. Другими словами, реализовалась модельная схема резонатор в резонаторе. Таким образом, описание оптического поля в призмном устройстве связи, включенном в схему открытого резонатора, свелась к расчету поля на одном из зеркал активного оптического микрорезонатора, окруженного средой с показателем преломления призмы связи.

В модельном активном микрорезонаторе будем считать, что зеркала плоские, но имеют круговую симметрию. Расчет оптического поля в таком резонаторе основывается на волновом уравнении Гельмгольца, записанным в цилиндрической системе координат  $(r, \varphi, z)$ . Решение волнового уравнения находится волновым подходом Вайнштейна и в случае активного резонатора с комплексным показателем преломления имеет вид [6]:

$$U(r, \varphi, z) = W(r, \varphi, z)e^{ikz} - (-1)^q W(r, \varphi, -z)e^{-ikz}. \quad (1)$$

В уравнении (1) полагают, что  $W(r, \varphi, z) = f(r)\chi(z)\cos m\varphi$ ,  $k = 2\pi / \lambda$ ,  $\lambda$  – длина волны излучения в вакууме. После введения безразмерных параметров  $\rho = r\sqrt{k/L}$ ,  $\xi = z/L$ , где  $L$  – база (длина) резонатора, функции  $\chi$  примет вид  $\chi(\xi) = e^{-i2\pi P(\xi+1/2)}$ , в которой параметр  $P$  – определяется из граничных условий, так что  $P = (2\pi)^{-1}[Lk - \pi q]$

( $q$  – некоторое положительное большое число). Радиальная функции  $f(r)$  определяется из дифференциального уравнения

$$\frac{\partial^2 f}{\partial \gamma^2} + \frac{1}{\gamma} \frac{\partial f}{\partial \gamma} + \left(1 - \frac{m^2}{\gamma^2}\right) f = 0. \quad (2)$$

Решение (2) имеет вид  $f_m(\gamma) = J_m(\gamma)$ , где  $\gamma = \rho \alpha(\rho)$ ,  $\alpha(\rho) = \sqrt{S_0^2 + kL(n_f^2(\rho) - 1)}$ ,  $J_m(\gamma)$  – функция Бесселя порядка  $m$ , а выражение для  $S_0$  задаётся формулой

$$S_0 = \frac{2v_{mn}}{M^2 - (\beta + i\beta)^2} \left[ M - \frac{kL(n_0^2 - 1)}{4v_{mn}^2} \left[ M^2 - (\beta + i\beta)^2 \right]^{1/2} - (\beta + i\beta) \right], \quad (3)$$

где  $n_0$  – значение комплексного показателя преломления  $n_f$  на краю зеркала,  $M = 2a\sqrt{k/L}$ ,  $a$  – радиус зеркала,  $\beta = 0,824$ ,  $m, n$  – индексы мод резонатора,  $v_{mn}$  есть  $n$ -й корень уравнения  $J_m(\gamma) = 0$ .

## 2. Обсуждение результатов

Ниже представлен результат численного моделирования, проведенного в рамках рассматриваемого выше подхода. Так границы интересующего нас оптического пятна определяются размерами проекции ширины светового пучка на основании призмы. Значение проекция пучка разнится от реальной ширины пучка во втором знаке после запятой. Граница оптического пятна как раз таки и определяет базу (длину) модельного резонатора, а радиус плоских круговых зеркал соответствует радиусу пучка. Уменьшая базу резонатора, что равносильно сужению границ оптического пятна, была установлена область, дающая вклад в потери резонатора. На рисунке 2 представлен результат такого сужения при ширине светового пучка в 3 мм, с комплексным показателем преломления среды резонатора  $n_f = 1,607 - i 7,174 \times 10^{-6}$  и показателем преломления окружающей среды (призмы)  $n_0 = 1,75$ . Длина волны светового излучения –  $\lambda = 0,6328$  мкм.

Условием выбора подходящей области на оптическом пятне служила близость потерь самого резонатора с мнимой частью комплексного показателя преломления  $\text{Im} n_f$ . При достижении такого условия на плоскости одного из зеркал наблюдается распределение интенсивности светового излучения в виде  $m$ -линий, которые и регистрируют-

ся в волноводной спектроскопии. Вид расчетных  $m$ -линий представлен на рисунках 2 и 3 при различных значениях ширины светового пучка  $W$  и базы резонатора  $L$  (интересуемая область оптического пятна).

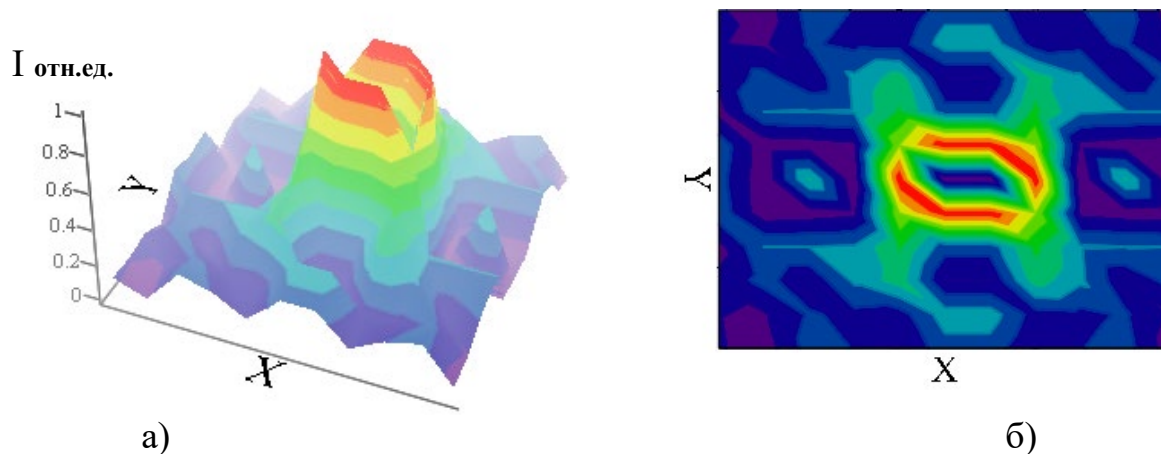


Рисунок 2 – Распределение интенсивности основной моды резонатора ( $m = n = 0$ ) за один проход на плоскости ( $X, Y$ ) одного из зеркал: а) пространственное распределение; б) контурное представление

Из рисунка 3 видно, что распределение интенсивности в резонаторе изменяется с увеличением радиуса светового пучка (или, что тоже радиусов зеркал).

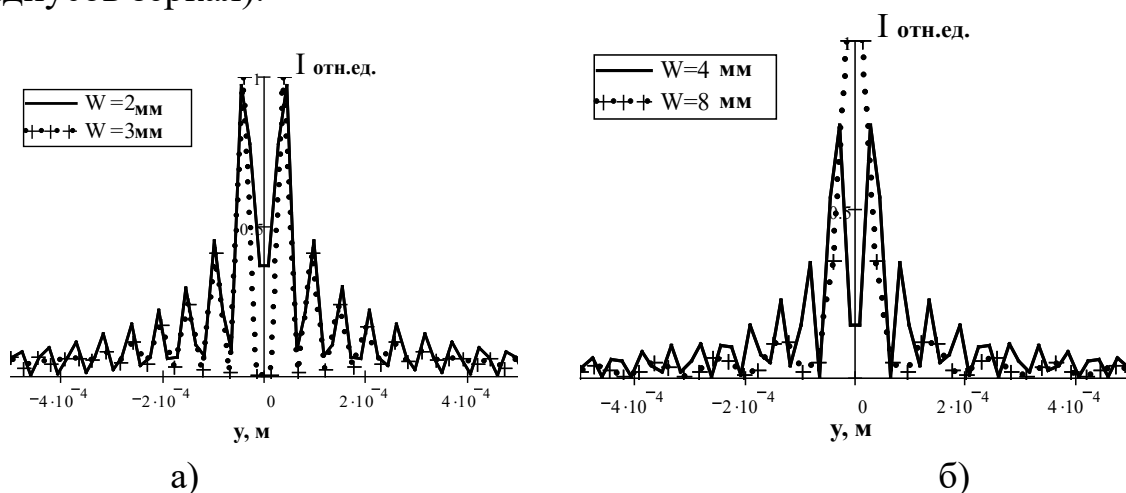


Рисунок 3 – Одномерное распределение интенсивности основной моды ( $m = n = 0$ ) резонатора за один проход на плоскости одного из зеркал: а)  $W = 2$  мм,  $L = 192,65$  мкм;  $W = 3$  мм,  $L = 303,99$  мкм; б)  $W = 4$  мм,  $L = 419$  мкм; при  $W = 8$  мм,  $L = 898$  мкм  $m$ -линия не наблюдается

При этом расширяется и база модельного микрорезонатора, а значит и границы области, несущей вклад в изменение оптического поля. Следует отметить, что наблюдаемые расчетные  $m$ -линии симметричны и отличаются друг от друга ярко выраженными минимумами интенсивности. Потери резонатора для указанных случаев на рисунке 3 составили  $7,176 \times 10^{-6}$  (для  $W = 2$  мм),  $7,1748 \times 10^{-6}$  (для  $W = 3$  мм),  $7,179 \times 10^{-6}$  (для  $W = 4$  мм). Для сравнения, мнимая часть комплексного показателя пленки составляла  $7,174 \times 10^{-6}$ .

### **Заключение**

Таким образом, рассматривая задачу о призмном устройстве связи в открытом резонаторе, предложена модель, которая в дальнейшем позволит теоретически исследовать оптические поля, возникающие при использовании техники метода внутрирезонаторной волноводной спектроскопии. На данном этапе производится проверка корректности предложенной модели в реальных экспериментах.

### **Литература**

1. Комраков, Б.М. Измерение параметров оптических покрытий / Б.М. Комраков, А.Б. Шапочкин. – М.: Машиностроение, 1986. – 136 с.
2. . Дронь, О.С. Развитие эллипсометрии / О.С. Дронь // Научное приборостроение. – 2002. – Т. 12. – № 4. – С. 57–62.
3. Хомченко, А.В. Волноводная спектроскопия тонких пленок / А.В. Хомченко. – Мн.: БГУ, 2002. – 222 с.
4. Куликов, К. Г. Исследование электрофизических характеристик форменных элементов крови методом внутрирезонаторной лазерной спектроскопии. I. Моделирование светорассеяния на ансамбле биологических клеток со сложной структурой / К.Г. Куликов // Журнал технической физики. – 2014. – Т. 84. – № 4. – С. 109–119.
5. Шульга, А. В. Внутрирезонаторная волноводная спектроскопия тонкопленочных структур / А.В. Шульга, А.В. Хомченко // Проблемы взаимодействия излучения с веществом. сб. материалов IV Международной науч. конф / (Гомель, 9 – 11 ноября 2016 г.). – Гомель: ГГУ им. Ф. Скорины, 2016. – С. 197–201.
6. Балашин, Ю. А. Применение ЭВМ при разработке лазеров / Ю.А. Балашин, К.И. Крылов, С.Ф. Шарлай. – Ленинград: Машиностроение, 1989. – 236 с.



**А.Н. Чумаков<sup>1</sup>, А.А. Шевченко<sup>2</sup>, Л.В. Баран<sup>3</sup>,  
В.В. Малютина-Бронская<sup>4</sup>, А.Г. Кароза<sup>1</sup>, Н.А. Босак<sup>1</sup>,  
А.А. Иванов<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>ГНУ «Институт физики имени Б.И. Степанова» НАН Беларуси,  
Минск, Беларусь

<sup>2</sup>ГНУ «Институт порошковой металлургии» НАН Беларуси,  
Минск, Беларусь

<sup>3</sup>УО «Белорусский государственный университет», Минск, Беларусь

<sup>4</sup>ГНПО «Оптика, оптоэлектроника и лазерная техника»  
НАН Беларуси, Минск, Беларусь

## **ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПЛЕНОК $ZrO_2 + 5\%Y_2O_3$ , ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОГО ОСАЖДЕНИЯ В ВАКУУМЕ**

### **Введение**

Наноматериалы на основе диоксида циркония представляют значительный интерес для развития нанотехнологий [1, 2]. Получение материалов на основе  $ZrO_2$  основано на легировании диоксида циркония оксидами щелочноземельных или редкоземельных металлов, что позволяет при относительно низких температурах получать высокотемпературные формы  $ZrO_2$ : тетрагональную или кубическую [3]. Соединения на его основе используют для получения как конструкционных, так и функциональных материалов [4]. Высокочастотное лазерное воздействие на керамическую распыляемую мишень [5] способно обеспечить эффективное получение пленок. Пленки на основе оксида циркония  $ZrO_2$  используются в качестве буферных покрытий, стойких к воздействиям высокой температуры плазмы, и в качестве материала твердотельных электролитов. Цель работы состоит в получении и комплексном исследовании лазерно-осажденных пленок оксида циркония, легированных оксидом иттрия.

### **1. Эксперимент и результаты**

Экспериментальная установка на основе неодимового лазера ( $\lambda = 1,06$  мкм) включала оптическую систему транспортировки лазерного излучения к распыляемой мишени, вакуумную камеру и измерительно-диагностический комплекс. Для получения многоимпульсного режима генерации лазера с высокой частотой повторения импульсов внутри резонатора был установлен пассивный оптический затвор из радиационно-облученного кристаллического фторида лития LiF с

$F_2^-$ -центрами окраски. Частота повторения лазерных импульсов изменялась варьированием уровня накачки лазера и оптической плотности затвора; длительность лазерных импульсов на полувысоте составляла  $\sim 85$  нс. Эффективное осаждение тонких пленок достигалось при плотности мощности лазерного излучения  $q = 100$  МВт/см<sup>2</sup> и частоте повторения импульсов  $f \sim 20\text{--}30$  кГц. Пленки осаждались при давлении 2,7 Па.

Для получения тонких пленок использовались керамические мишени, полученные из порошка оксида циркония высокой чистоты (с содержанием основного вещества 99,96 % по массе). В качестве легирующей добавки с концентрацией 5 % по массе применялся порошок оксида иттрия. Керамические мишени получались методом статического формования с последующим отжигом в воздушной среде при температуре 1580°C в течение 2 ч. Топография поверхности образцов исследовалась с помощью сканирующего зондового микроскопа Solver P47 -Pro (НТ-МДТ, Россия) в полуконтактном режиме. Измерение электрофизических характеристик легированных пленок оксида циркония проводилось на автоматизированном измерителе иммитанса Е7-20 (Беларусь) при комнатной температуре. Измерение емкостных зависимостей проводилось на двух частотах 1 МГц и 100 кГц.

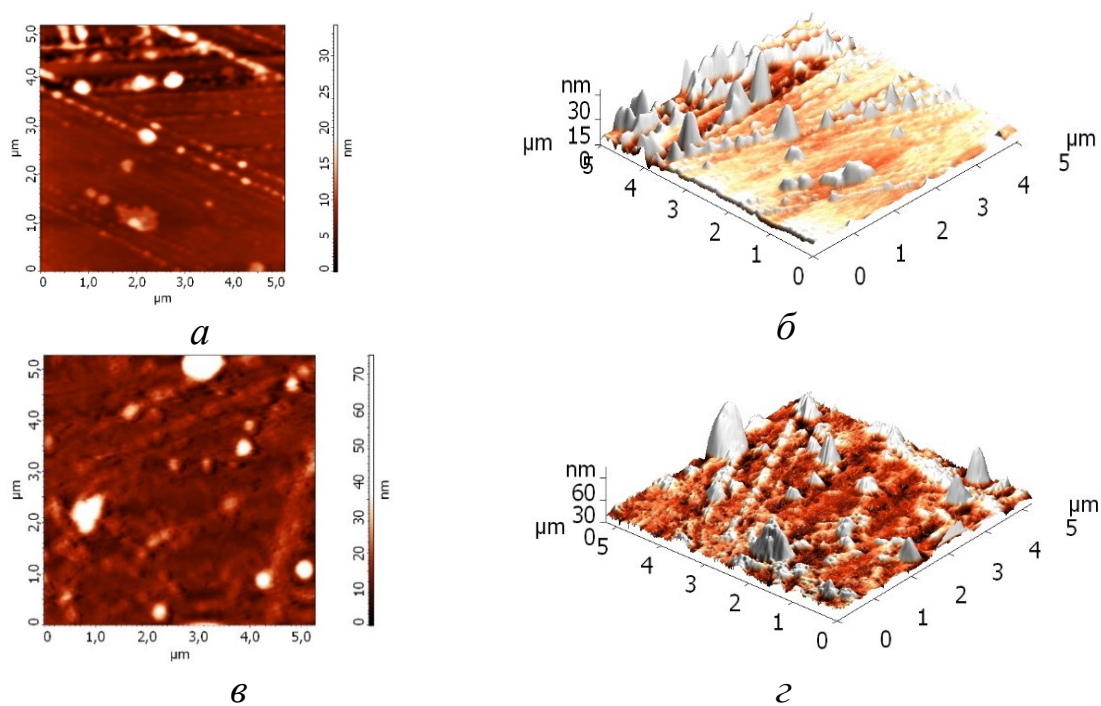


Рисунок 1 – Топография поверхности лазерно-осажденной тонкой пленки оксида циркония  $ZrO_2 + 5\%Y_2O_3$  на кремнии (а,б ) и на стекле(в,з)

Пропускание оптического излучения тонкими пленками в ближнем инфракрасном (ИК) диапазоне спектра измерялось на спектрофотометре Carry 500 Scan. Спектры пропускания в дальней инфракрасной области регистрировались с помощью ИК-Фурье-спектрометра NEXUS (Thermo Nicolet) в диапазоне  $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$  с разрешением  $2\text{ см}^{-1}$  после 128 сканов. Микроструктура тонких пленок оксида циркония, легированных оксидом иттрия, на кремниевой подложке КДБ-12 (100) изучалась по изображениям, полученным с использованием атомно-силовой микроскопии, с размером исследуемого поля  $5\times 5\text{ мкм}$  (рисунок 1, 2).

Установлено, что средний латеральный размер частиц на кремниевой подложке составляет  $55,9\text{ нм}$ , высота частиц не превышает  $25\text{ нм}$ .

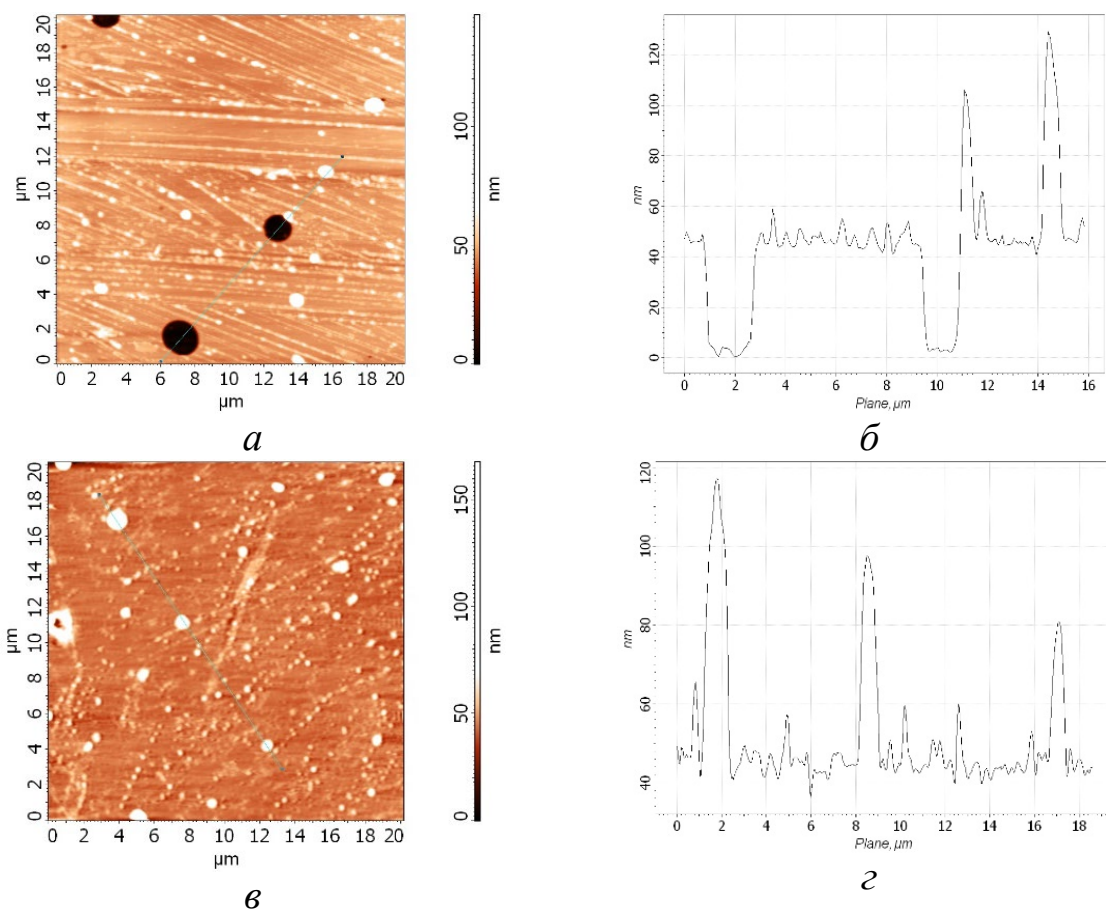


Рисунок 2 – Структура поверхности (*a* – на кремнии, *в* – на стекле) и профиль (*б* – на кремнии, *г* – на стекле) вдоль линии сканирования тонкой пленки оксида циркония

Спектр пропускания пленки оксида циркония  $\text{ZrO}_2 + 5\%\text{Y}_2\text{O}_3$  на кремниевой подложке в видимой и ближней ИК-области приведен на рисунок 3.

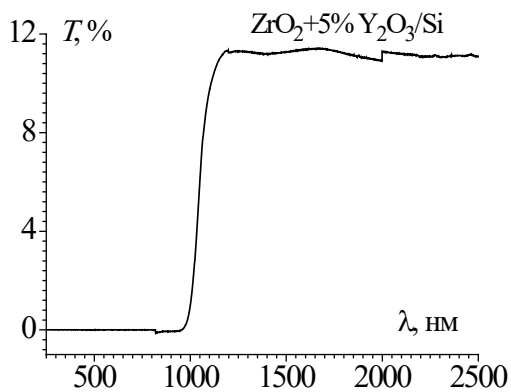


Рисунок 3 – Спектр пропускания пленки оксида циркония  $ZrO_2 + 5\%Y_2O_3$  на кремниевой подложке в видимой и ближней ИК-области

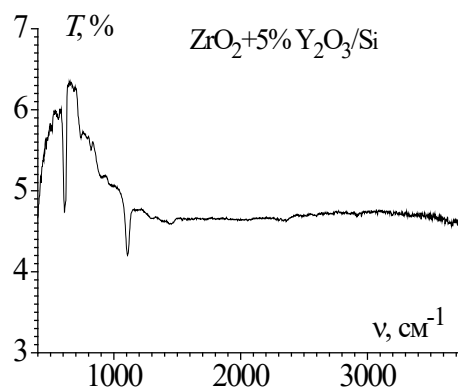


Рисунок 4 – Спектр пропускания пленки оксида циркония  $ZrO_2 + 5\%Y_2O_3$  на кремниевой подложке в средней ИК-области

В области спектра от 1 мкм до 2,5 мкм пропускание достигает 12%, а в средней ИК-области от 3 мкм до 6 мкм составляет 5% (рисунок 4).

Спектр пропускания пленки оксида циркония  $ZrO_2 + 5\%Y_2O_3$  на стеклянной подложке в видимой и ближней ИК-области представлен на рисунке 5, а в средней ИК-области – на рисунке 6.

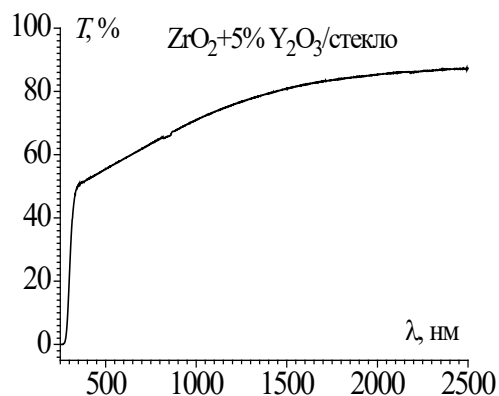


Рисунок 5 – Спектр пропускания пленки оксида циркония  $ZrO_2 + 5\%Y_2O_3$  на стеклянной подложке в видимой и ближней ИК-области

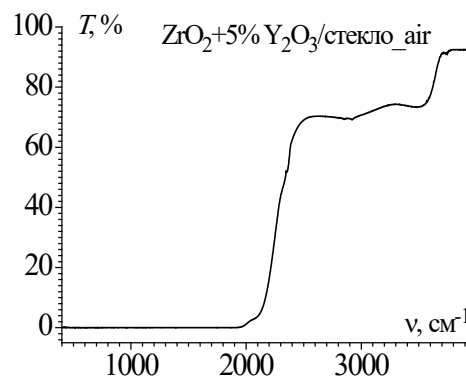


Рисунок 6 – Спектр пропускания пленки оксида циркония  $ZrO_2 + 5\%Y_2O_3$  на стеклянной подложке в средней ИК-области

Вольт-амперные характеристики (ВАХ) и вольт-фарадные характеристики (ВФХ) исследуемой пленки на кремниевой подложке представлены на рисунках 7 и 8.

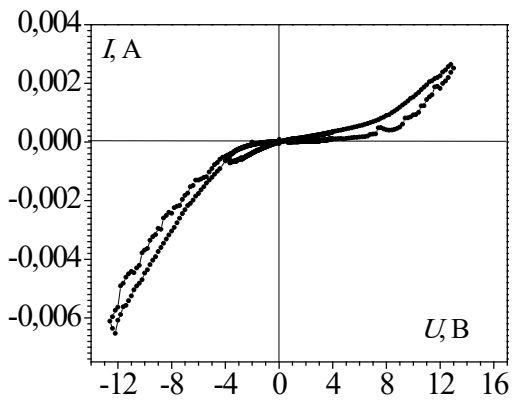


Рисунок 7 – Вольт-амперная характеристика легированного оксида циркония на кремнии

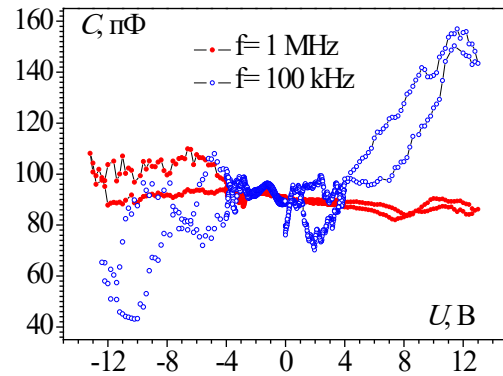


Рисунок 8 – Вольт-фарадная характеристика структуры легированного оксида циркония на кремнии

Анализ ВАХ показал, что механизм протекания тока обусловлен в значительной мере строением пленки, в частности наличием наноразмерных частиц, и имеет прыжковый и туннельный характер. На ВАХ видны участки с отрицательным дифференциальным сопротивлением (рисунок 7), которые воспроизводятся при повторном измерении. Наличие таких участков говорит о возможном блокировании проводимости, вызванном процессами перезарядки дискретных поверхностных состояний, связанных с наночастицами и нанокристаллическими включениями. Следует также отметить, что в матрице, окружающей нанокристаллические включения, могут существовать дополнительные энергетические состояния, связанные с отдельными наночастицами, не входящими в нанокристаллические включения. Наличие в диэлектрическом слое наночастиц, поверхностные состояния границы раздела могут способствовать возникновению гистерезисных эффектов.

Оксид циркония  $ZrO_2$  – это диэлектрик с высокой диэлектрической проницаемостью ( $\kappa \approx 23$ ). ВФХ должна иметь характерный вид как для МОП-структур, но наличие дискретных состояний, связанных с морфологией пленки, проявляется на ВФХ в виде множественных максимумов и гистерезиса. Это говорит о том, что дискретные состояния имеют широкий энергетический спектр.

## Вывод

Методами высокочастотного импульсного лазерного осаждения получены и исследованы пленки оксида циркония на кремниевой подложке, легированные оксидом иттрия с массовой долей 5%. Полученные пленки характеризуются зернистой структурой со средним латеральным размером отдельных частиц 56 нм и высотой 25 нм. На

поверхности пленок обнаружены кратеры, глубина которых составляет 50 нм, а ширина достигает 2 мкм. Пропускание пленок оксида циркония на кремниевой подложке достигает 12% в области спектра от 1 мкм до 2,5 мкм, а в области от 3 мкм до 6 мкм составляет 5%. Вольт-амперные и вольт-фарадные характеристики пленок оксида циркония характеризуются нелинейностью, включающей гистерезис.

### Литература

1. Суздаев, И.П. Нанокластеры и нанокластерные системы. Организация, взаимодействие, свойства / И.П. Суздаев, П.И. Суздаев // Успехи химии. – 2001. – Т. 70, № 3. – С. 203–240.
2. Синтез нанокристаллических высокотемпературных фаз диоксида циркония / В.Ф. Петрунин [и др.] // НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ. – 2004. – Т. 40, № 3. – С. 303–311.
3. Шевченко, В.Я. Техническая керамика / В.Я. Шевченко, С.М. Баринов. – М.: Наука, 1993. – 187 с.
4. Neubrand A. Materials design studies for creep and thermal shock resistant oxide ceramic matrix composites / A. Neubrand, R. Schafer // (Published Conference Proceedings style), in Proc. of the 5 Int. Conf. HT CMC, Seattle. – 2005. – P. 253–258.
5. Минько, Л.Я. Об эффективном режиме эрозионного приповерхностного плазмообразования в воздухе при импульсно-периодическом лазерном воздействии / Л.Я. Минько, А.Н. Чумаков, Н.А. Босак // Квантовая электроника. – 1990. – Vol. 17, № 11. – P. 1480–1484.

**С.В. Шалупаев<sup>1</sup>, Ю.В. Никитюк<sup>1</sup>, А.А. Серeda<sup>1</sup>,  
Г.А. Баевич<sup>1</sup>, В.М. Кульбенков<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>УО «Гомельский государственный университет  
имени Франциска Скорины», Гомель, Беларусь

<sup>2</sup>УЧПП «КУВО», Могилев, Беларусь

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОНСТРУКЦИОННЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ ВАКУУМНЫХ СТЕКЛОПАКЕТОВ НА ИХ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫЕ СВОЙСТВА**

### **Введение**

Стеклопакеты представляют собой герметичные изделия, состоящие из нескольких листов стекла, собранных и герметизированных в



заводских условиях, разделенных герметичным пространством, заполненным воздухом или изоляционным газом. Основная задача подобных изделий заключается в использовании термоизоляционных свойств воздуха или газа для снижения показателей теплопроводности (коэффициент  $U_g$ ) остекления. Термоизоляционные свойства последнего также могут быть увеличены различными способами (низкоэмиссионными покрытиями, использованием газа и др.). Стеклопакет может быть однокамерным, двухкамерным или многокамерным.

Однако требования, предъявляемые стандартами к теплоизоляционным свойствам конструкций, заполняющих световые проемы зданий, все время возрастают, и стандартные стеклопакеты, которые использовались несколько лет назад им не отвечают. Согласно техническому кодексу установившейся практики ТКП 45-2.04-43-2006\* «Строительная теплотехника. Строительные нормы проектирования» с изменениями от 2014 года нормативное сопротивление теплопередаче  $R_{т.норм}$  заполнения световых проемов при строительстве, реконструкции, модернизации жилых и общественных зданий, бытовых и административных зданий производственных предприятий должно составлять  $1,0 \text{ (м}^2 \cdot \text{°C)/Вт}$  [2]. При ремонте и реставрации –  $0,6 \text{ (м}^2 \cdot \text{°C)/Вт}$ . Для производственных зданий соответствующие показатели составляют  $0,6 \text{ (м}^2 \cdot \text{°C)/Вт}$ . Выполнение данных требований достигается за счет использования инертных газов в промежутках между стеклами, увеличения числа камер в стеклопакетах, либо использованием низкоэмиссионных покрытий, нанесенных на внутреннюю сторону одного из стекол.

По сравнению со стенами теплозащитные качества окон хуже. Из-за более низкой теплозащиты окон через  $1 \text{ м}^2$  их поверхности происходят теплотери большие, чем через  $1 \text{ м}^2$  глухой части стены. С этой целью постоянно разрабатываются новые конструкции окон, варианты возможного утепления и герметизации оконных проемов, позволяющие уменьшить теплотери и сделать дом теплым. Все чаще, при строительстве частных жилых зданий, а также торговых, офисных или административных зданий фасады выполняют полностью из стекла и конструкционные элементы скрываются за поверхностью стекла. Это позволяет получить больше солнечного света в помещениях и захватывающие виды из окон. В этом случае теплоизоляционные свойства окон должны быть максимально приближены к аналогичным характеристикам наружных стен. При этом толщина остекления должна быть минимально возможной.

Согласно ТКП 45-2.04-43-2006\* нормативное сопротивление теп-



лопередаче  $R_{т.норм}$  наружных стен зданий при строительстве, реконструкции, модернизации жилых и общественных зданий, бытовых и административных зданий производственных предприятий должно составлять  $3,2 \text{ (м}^2 \cdot \text{°C)/Вт}$  [2]. При ремонте и реставрации –  $2,2\text{-}2,5 \text{ (м}^2 \cdot \text{°C)/Вт}$ . Для производственных зданий соответствующие показатели составляют  $2,0 \text{ (м}^2 \cdot \text{°C)/Вт}$ .

Для достижения данных показателей целесообразно использовать остекление, в котором пространство между стеклами заполняется газом низкого давления, т.е. вакуумные стеклопакеты, которые практически исключают теплопередачу через остекление за счет теплопроводности и конвекции [3-4].

Важной проблемой при производстве вакуумного остекления является схлопывание стекол за счет действия атмосферного давления с наружных сторон. Для предотвращения этого в межстекольное пространство вставляют распорные элементы (спейсеры или пиллары), выполненные из металла или стеклокерамики и расставленные на расстоянии  $20 - 40$  мм друг от друга. Они обеспечивают равномерное влияние силы атмосферного давления на поверхность пакета [3].

Каждая из распорок представляет собой «мостик холода» – участок, имеющий пониженное термическое сопротивление, по которому тепло за счет теплопроводности материала распорки передается от внутреннего стекла со стороны помещения к наружному со стороны улицы, что, в целом, должно снижать приведенное сопротивление теплопередаче.

Таким образом, разработка конструкций вакуумных стеклопакетов, позволяющих обеспечить теплоизоляцию на уровне наружных стен зданий, является актуальной задачей.

## **1. Постановка задачи**

Для определения теплоизоляционных свойств специальных вакуумных строительных стеклопакетов проведен расчет термических сопротивлений, сопротивлений теплопередаче и коэффициента теплопередачи для области остекления наиболее распространенных конструкций строительных стеклопакетов в соответствии с методикой ГОСТ и выполнено сравнение их с расчетными значениями, полученными при математическом моделировании численными методами процесса переноса тепла внутри стеклопакетов с использованием метода конечных элементов. [5]

В случае, когда тепловой поток однороден в пределах всей поверхности, используется методика расчета теплового сопротивления

остекления стеклопакета приведенная в ГОСТ Р 54166–2010 [1].

Согласно этой методике сопротивление теплопередаче  $R$  и коэффициент теплопередачи  $U$  определяют по формуле

$$R = \frac{1}{U} = \frac{1}{h_e} + \frac{1}{h_t} + \frac{1}{h_i}, \quad (1)$$

где  $h_e$  и  $h_i$  – коэффициенты внешнего и внутреннего теплообмена;  $h_t$  – коэффициент общего термического пропускания остекления.

Расчет коэффициента теплового сопротивления с использованием математической модели основан на определении теплового потока сквозь многослойную стенку и температур на внешней и внутренней поверхности стенки.

Если с одной стороны многослойной стенки, состоящей из  $n$  слоев, поддерживается температура  $t_b$ , а с другой стороны  $t_n < t_b$ , то возникает тепловой поток  $q$ , Вт/м<sup>2</sup>. Этот тепловой поток движется от среды с температурой  $t_b$  к среде с температурой  $t_n$ , проходя последовательно все слои стенки [2, 4, 6-7]:

$$q = \frac{(t_b - t_n)}{R_g}, \quad (2)$$

где  $R_g$  – общее термическое сопротивление слоев ограждения.

Отсюда может быть определено термическое сопротивление:

$$R_g = \frac{(t_b - t_n)}{q}. \quad (3)$$

Сопротивление теплопередаче однородной ограждающей конструкции определяется как отношение разности температур окружающей среды по обе стороны однородной ограждающей конструкции к плотности теплового потока через конструкцию в условиях стационарной теплопередачи [2, 5, 6]. Сопротивление теплопередаче может быть вычислено по формуле

$$R = \frac{(t_b - t_n)}{q}. \quad (4)$$

где  $t_b$ ,  $t_n$  – температура окружающей среды по обе стороны ограждающей конструкции, °С.

Сопротивление теплопередаче можно также определить по формуле, приведенной в методике ГОСТ Р 54165–2010 [4]

$$R = \frac{1}{U} = R_g + \frac{1}{h_e} + \frac{1}{h_i}, \quad (5)$$

В случае, когда тепловые потоки неоднородны, методика определения приведенного сопротивления теплопередаче стеклопакета представлена в работах [1, 8].

Приведенное сопротивление теплопередаче стеклопакета определяется по формуле

$$R_0^{\text{пр}} = \frac{\sum_i F_i}{\sum_i F_i / R_i}, \quad (6)$$

где  $F_i$  – площадь  $i$ -ой однородной зоны;  $R_i$  – сопротивление теплопередаче  $i$ -ой однородной зоны.

Таким образом на первом этапе, с использованием метода конечных элементов, выполняется расчет тепловых потоков через элементы остекления стеклопакета. Далее по формулам 1-6 выполняется расчет сопротивления теплопередачи.

## 2. Результаты расчетов

Для определения конструкции гибридного вакуумного стеклопакета, обеспечивающего наилучшие теплозащитные свойства, выполнены расчеты теплоизоляционных свойств для следующих типов однокамерного вакуумного остекления стеклопакетов: однокамерного (4М1-0,2-4М1), однокамерного (4М1-0,2-4К) с нанесенным твердым низкоэмиссионным покрытием и однокамерного (4М1-0,2-4М1/И) с нанесенным мягким низкоэмиссионным покрытием; проанализировано влияние распорных элементов в вакуумном промежутке на теплоизоляционные свойства однокамерного вакуумного стеклопакета; определены теплозащитные свойства гибридного стеклопакета, представляющего собой однокамерный стеклопакет с газовым промежутком, в котором одна сторона остекления заменена на однокамерный вакуумный стеклопакет при отсутствии и наличии распорных элементов в вакуумной камере (4М1-8-4М1-0,2-4К и 4М1-8-4М1-0,2-4М1/И), а также определено сопротивление теплопередачи остекления гибридного вакуумного стеклопакета 4М1-8Ar-4М1-0,2-4М1/И с наполнителем газового промежутка из аргона.

Структура гибридного стеклопакета представлена на рисунке 1. Расстоянием между пилларами 36 мм и их диаметром 0,4 мм. В качестве материала пиллара для снижения теплопередачи могут быть использованы стекло или керамика [3]. Теплопроводность распорок выбрана равной теплопроводности стекла.

В соответствии с межгосударственным стандартом ГОСТ 30733-2014 [9] при изготовлении стекла с твердым низкоэмиссионным покрытием нормальный коэффициент эмиссии должен варьироваться в пределах 0,15–0,18. Такие стекла устойчивы к воздействию влаги и не требуют дополнительного оборудования для установки. Для расчетов выбран нормальный коэффициент эмиссии  $\varepsilon = 0,17$ .

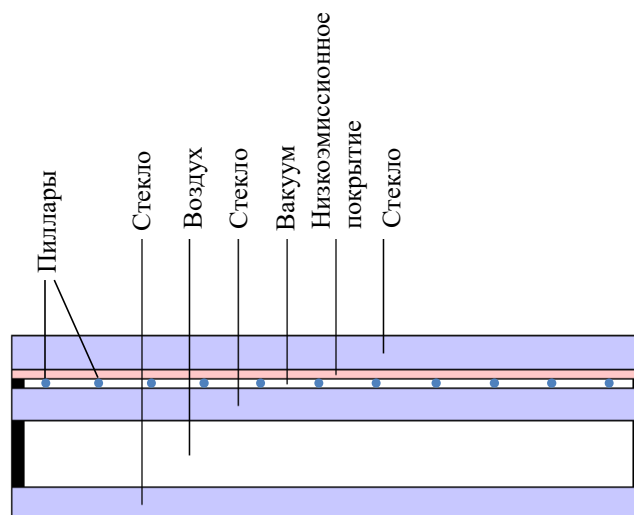


Рисунок 1 – Структура остекления гибридного стеклопакета с пилларами

В соответствии с межгосударственным стандартом ГОСТ 31364-2014 [10] при изготовлении стекла с мягким низкоэмиссионным покрытием нормальный коэффициент эмиссии не должен превышать 0,06. Для расчетов было выбрано покрытие с нормальным коэффициентом эмиссии  $\varepsilon = 0,045$  [3].

На рисунке 2 представлены расчетные значения сопротивлений теплопередачи для всех исследованных в данной работе структур остекления вакуумного стеклопакета.

Расчет произведен с использованием комбинации методики ГОСТ Р 54166–2010 [1] и конечно-элементного моделирования процесса переноса тепла через остекление строительных стеклопакетов.

Полученные расчетные теплозащитные характеристики вакуумного остекления типа 4M1-0,2-4M1 ( $R = 0,4468 \text{ (м}^2 \cdot \text{°C)/Вт}$ ,  $U = 2,24 \text{ Вт/(м}^2 \cdot \text{°C)}$ ) выше, чем у однокамерного стеклопакета типа 4M1-16-4M1 с газовым промежутком из осушенного воздуха, но ниже, чем у двухкамерного стеклопакета 4M1-16-4M1-16-4M1. При этом толщина вакуумного остекления всего 8,2 мм, тогда как однокамерного 24 мм, а двухкамерного 44 мм.

Остекление вакуумного стеклопакета с твердым низкоэмиссионным покрытием типа 4M1-0,2-4K ( $R = 1,3587 \text{ (м}^2 \cdot \text{°C)/Вт}$ ,  $U = 0,736 \text{ Вт/(м}^2 \cdot \text{°C)}$ ) при небольшой толщине обеспечивает превышение значений нормативных параметров теплоизоляции по заполнению световых проемов, но не обеспечивает достижение аналогичных значений параметров для наружных стен зданий.

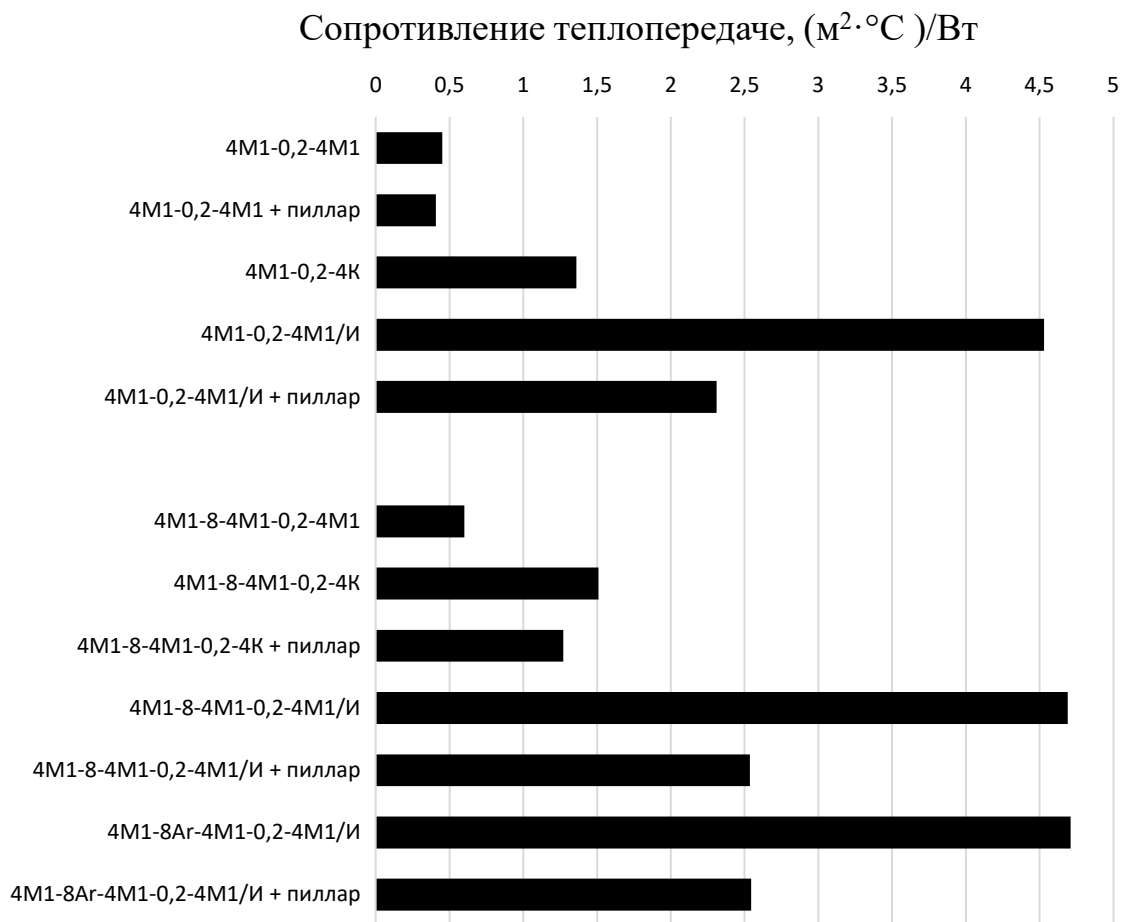


Рисунок 2 – Расчетные значения сопротивлений теплопередачи

Остекление вакуумного стеклопакета типа 4M1-0,2-4M1/И с мягким низкоэмиссионным покрытием при небольшой толщине обеспечивает значения параметров теплоизоляции ( $R = 4,5374 (\text{м}^2 \cdot \text{°C})/\text{Вт}$ ,  $U = 0,2204 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{°C})$ ), превышающие нормативные как по заполнению световых проемов, так и для наружных стен зданий.

Для предотвращения схлопывания стекол за счет действия атмосферного давления с наружных сторон в межстекольное пространство вставляют распорные элементы (спейсеры или пиллары), выполненные из металла или стеклокерамики и расставленные на расстоянии 20 – 40 мм друг от друга. Они обеспечивают равномерное влияние силы атмосферного давления на поверхность пакета, но при этом снижают теплозащитные свойства стеклопакетов. Приведенное сопротивление теплопередаче остекления однокамерного вакуумного стеклопакета без низкоэмиссионного покрытия с учетом теплопроводности пилларов  $0,404 (\text{м}^2 \cdot \text{°C})/\text{Вт}$  оказывается меньше чем у остекления без пилларов  $0,4468 (\text{м}^2 \cdot \text{°C})/\text{Вт}$  на 10 %. Приведенное сопротивление теплопередаче остекления вакуумного стеклопакета с мяг-

ким низкоэмиссионным покрытием с учетом теплопроводности пилларов  $2,309 \text{ (м}^2 \cdot \text{°C)/Вт}$  оказывается меньше, чем у остекления без пилларов  $4,3691 \text{ (м}^2 \cdot \text{°C)/Вт}$  на 47 %. Полученное значение обеспечивает требования ТКП 45-2.04-43-2006\* по теплозащитным свойствам наружных стен для нежилых производственных зданий и обеспечивает требования для наружных стен зданий жилых и общественных зданий, бытовых и административных зданий производственных предприятий при ремонте и реставрации.

Гибридная конструкция стеклопакета позволяет увеличить теплозащитные свойства однокамерного вакуумного стеклопакета. Например, при отсутствии распорных элементов сопротивление теплопередаче увеличивается на 34 % для остекления без низкоэмиссионных покрытий и на 3,2 % для остекления с мягким низкоэмиссионным покрытием. Учитывая теплоперенос через распорки в вакуумной камере, сопротивление теплопередаче в гибридном пакете с мягким низкоэмиссионным покрытием оказывается меньше на 46 %, чем у стеклопакета аналогичной конструкции без пилларов.

Замена осушенного воздуха в гибридном стеклопакете на аргон приводит к незначительному увеличению значения сопротивления теплопередаче на 0,5%.

### **3. Выводы**

Таким образом, существенное влияние на величину термического сопротивления, сопротивления теплопередаче и коэффициента теплопередачи оказывают размеры распорных элементов и свойства материала, из которых они изготовлены. Для достижения нормативных значений сопротивления теплопередаче согласно ТКП 45-2.04-43-2006\* для наружных стен зданий при строительстве, реконструкции, модернизации жилых и общественных зданий, бытовых и административных зданий производственных предприятий необходимо либо уменьшать размеры распорных элементов, либо увеличивать расстояние между ними, либо выбрать материал пиллара, теплопроводность которого меньше теплопроводности стекла. Выполнение первых двух вариантов приведут к увеличению нагрузки на распорные элементы за счет действия атмосферного давления с наружных сторон, что, в свою очередь, может привести к их разрушению.

Для достижения нормативных значений сопротивления теплопередаче для наружных стен жилых зданий при сохранении размера распорных элементов по расчетным данным необходимо выбирать

материал, теплопроводность которого должна быть ниже 0,35 Вт/(м•К).

### Литература

1. ГОСТ Р 54166–2010 (EN 673:1997). Стекло и изделия из него. Методы определения тепловых характеристик. Метод расчета сопротивления теплопередаче. – Москва: Стандартинформ, 2010. – 25 с.

2. ТКП 45-2.04-43-2006\* (02250). Строительная теплотехника. Строительные нормы проектирования. – Минск: Минстройархитектуры, 2014. – 50 с.

3. Asano, O Вакуумное остекление в качестве прозрачного теплоизоляционного материала [Электронный ресурс] / Osamu Asano, Toru Futagami, Tsuguhisa Takamoto, Tetsuo Minaai // NIPPON SHEET GLASS CO. Ltd. Пер.: Кобылкин Р.Н., – 2009. – URL: <http://steklo.com/article/5/> – Дата доступа: 16.01.2015.

4. Каталог продукции «YourGlassPocket» [Электронный ресурс] / Официальный сайт компании «AGC Glass Russia» – URL: [http://agc-info.ru/download?file=/upload/tinymce/mediaoffice/Glass\\_Pocket\\_for%20web.pdf](http://agc-info.ru/download?file=/upload/tinymce/mediaoffice/Glass_Pocket_for%20web.pdf) – Дата доступа: 26.11.2016.

5. Шабров, Н.Н. Метод конечных элементов в расчетах деталей тепловых двигателей / Н.Н. Шабров. – Л.: Машиностроение, 1983. – 212 с.

6. Малявина, Е.Г. Теплопотери здания. Справочное пособие / Е.Г. Малявина. – 2-е изд., испр. – М.: АВОК-ПРЕСС, 2011. – 144 с.

7. ГОСТ Р 54165–2010 (ISO 10293:1997). Стекло и изделия из него. Методы определения тепловых характеристик. Метод определения сопротивления теплопередаче. – Москва: Стандартинформ, 2010. – 25 с.

8. Р 1.04.115.13 Рекомендации по расчету приведенного сопротивления теплопередаче ограждающих конструкций и расчету потерь теплоты помещений через ограждения. – Минск: Институт жилища НИПТИС им. С.С. Атаева, 2013. – 61с.

9. ГОСТ 30733-2014 (EN 1096-1:2012, EN 1096-2:2012, EN 1096-4:2004). Стекло с низкоэмиссионным твердым покрытием. Технические условия. – Москва: Стандартинформ, 2015. – 15 с.

10. ГОСТ 31364-2014 (EN 1096-1:2012, EN 1096-2:2012, EN 1096-4:2004). Стекло с низкоэмиссионным твердым покрытием. Технические условия. – Москва: Стандартинформ, 2015. – 15 с.



**Е.Б. Шершнев, Ю.В. Никитюк, С.И. Соколов, А.Е. Шершнев**  
УО «Гомельский государственный университет  
имени Франциска Скорины», Гомель, Беларусь

## **ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ОБРАБОТКЕ АЛМАЗА ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ С ДЛИНОЙ ВОЛНЫ 532 И 266 НМ**

### **Введение**

Физические свойства кристаллов алмаза обеспечивают надёжную работу в критических условиях устройств, созданных на его основе, и делают перспективным применение данных кристаллов при создании новой техники [1]. В работах [2-5] проведено исследование особенностей лазерной обработки кристаллов алмазов при воздействии лазерного излучения с длиной волны 1064 нм. В данной работе представлены результаты экспериментальные исследования по обработке алмаза лазерным излучением 532 и 266 нм.

### **1. Основная часть**

Лазерная обработка СТМ «Алмазот» проводилась на лазере LS-2134Y (рисунок 1). Лазер LS-2134Y – лазер на АИГ:Nd<sup>3+</sup> с электрооптической модуляцией добротности и преобразованием длины волны излучения 1064 нм в излучение с длиной волны 532 нм, работающий в частотном режиме. Также с лазером использовался генератор гармоник для АИГ:Nd<sup>3+</sup> лазеров с HG-TF, HG-T, HG-F приставками.

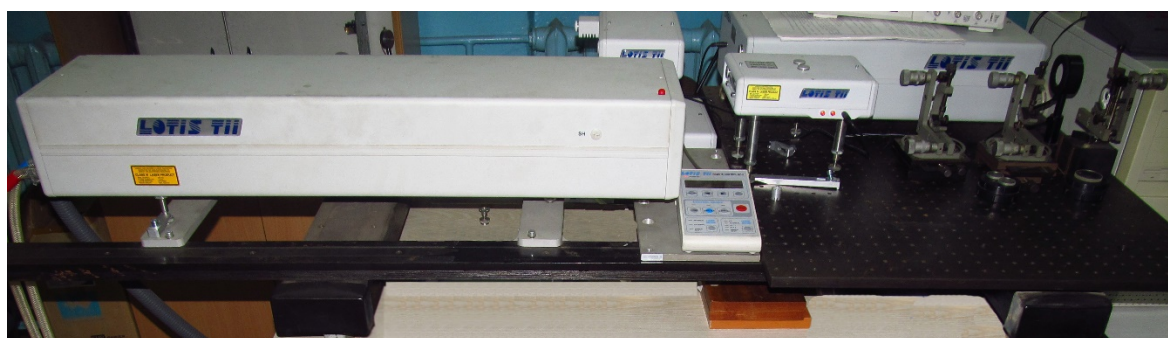


Рисунок 1 – Лазер LS-2134Y

Основные характеристики лазера приведены в таблице 1.

Экспериментальные исследования проводились для следующих режимов обработки: время воздействия лазерного излучения варьиро-

валось от 10 до 120 с, частота повторения импульсов от 1 до 15 Гц, энергия импульса от 10 до 20 мДж.

Таблица 1 – Основные характеристики лазера LS-2134Y

Наименование параметра, единица измерения	Номинальное значение
Длина волны генерируемого излучения, нм	1064, 532
Энергия импульса излучения, мДж	>250 >150
Частота повторения импульсов $f$ , Гц	<15
Длительность импульса излучения по уровню 0,5, нс	<15
Диаметр пучка лазерного излучения, мм	<5
Энергетическая расходимость лазерного излучения по уровню 0,5, мрад	<3
Электрическая энергия импульса накачки $E_n$ , Дж	<35
Потребляемая лазером мощность, Вт	<750
Поляризация	линейная

Структуру поверхности обработанных лазерным излучением СТМ «Алмазот» исследовали на сканирующем электронном микроскопе VEGA II LSH фирмы TESCAN (рисунок 2).



Рисунок 2 – Сканирующий электронный микроскоп VEGA II LSH

Характеристики прибора:

- источник электронов – вольфрамовый катод с термоэлектронной эмиссией;

- разрешение в режиме высокого вакуума (SE) 3,0 нм при 30 кВ, в режиме переменного вакуума (BSE) 3,5 нм при 30 кВ;

-увеличение непрерывное от 4× до 1 000 000×;

-ускоряющее напряжение от 200 В до 30 кВ ( с шагом 10 В);

-ток пучка электронов от 1 пА до 2 мкА;

-детекторы вторичных электронов (SE),

-отраженных электронов (BSE).

На рисунках 3–8 представлены результаты экспериментов.

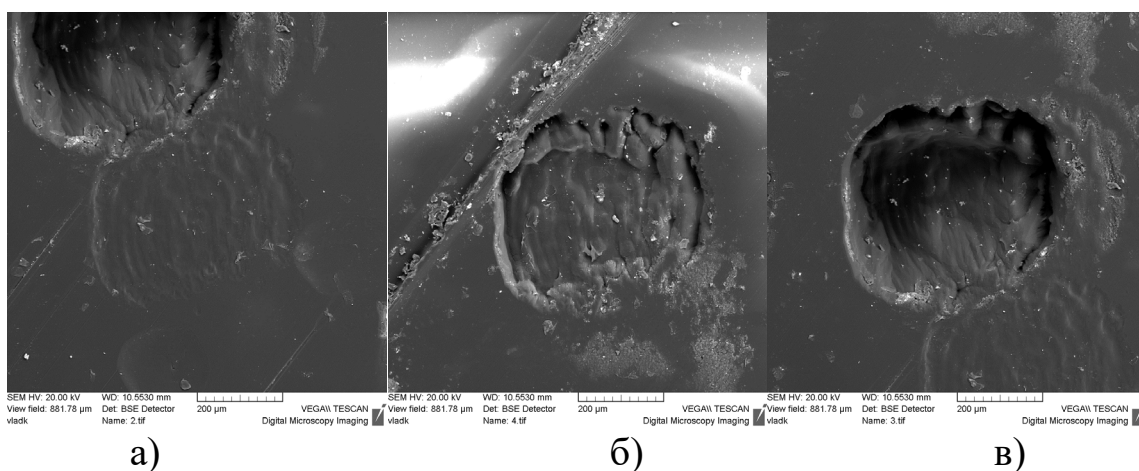


Рисунок 3 – Фотография лунки, образованной в СТМ «Алмазот» при воздействии лазерного излучения с длиной волны 532 нм с энергией в импульсе 15 мДж при количестве: а) 2 импульсов; б) 3 импульсов; в) 5 импульсов

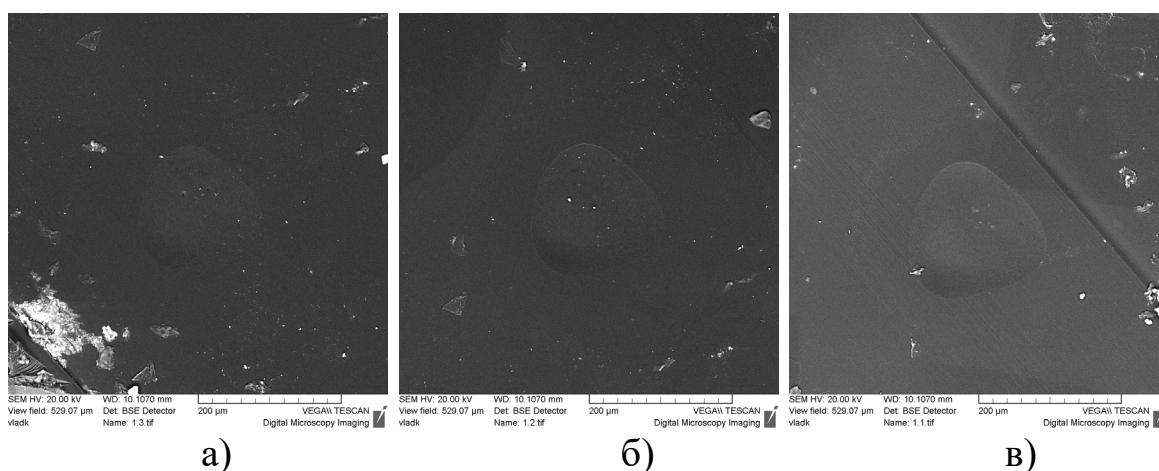
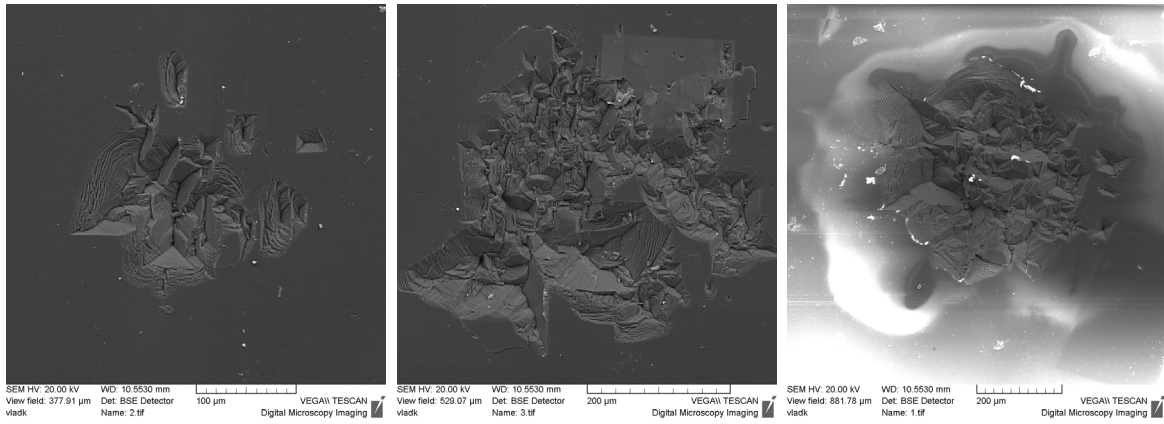


Рисунок 4 – Фотография лунки, образованной в СТМ «Алмазот» при воздействии лазерного излучения с длиной волны 266 нм с энергией в импульсе 20 мДж при количестве: а) 10 импульсов; б) 20 импульсов; в) 30 импульсов

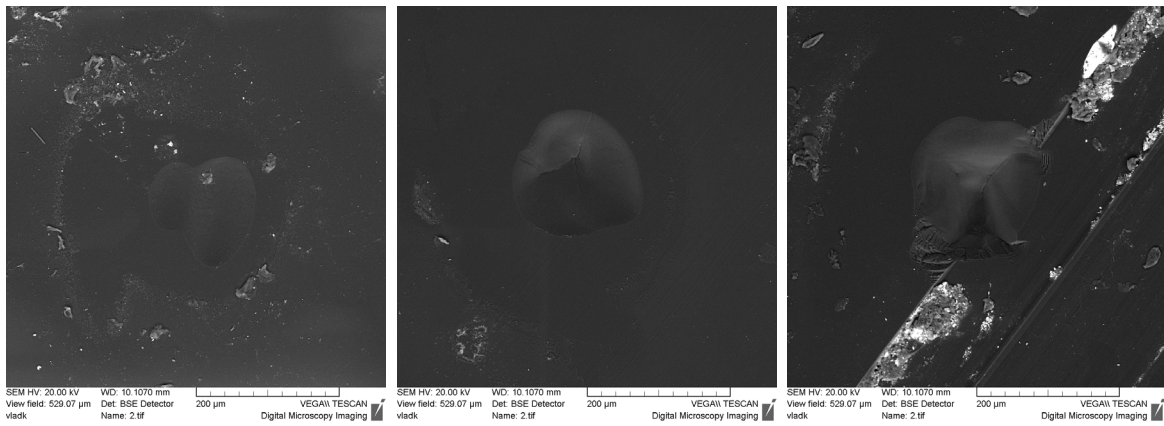


а)

б)

в)

Рисунок 5 – Фотография лунки, образованной в СТМ «Алмазот» при воздействии 1 импульса лазерного излучения с длиной волны 532 нм при энергии импульса: а) 12,5 мДж; б) 17,5 мДж; в) 20 мДж

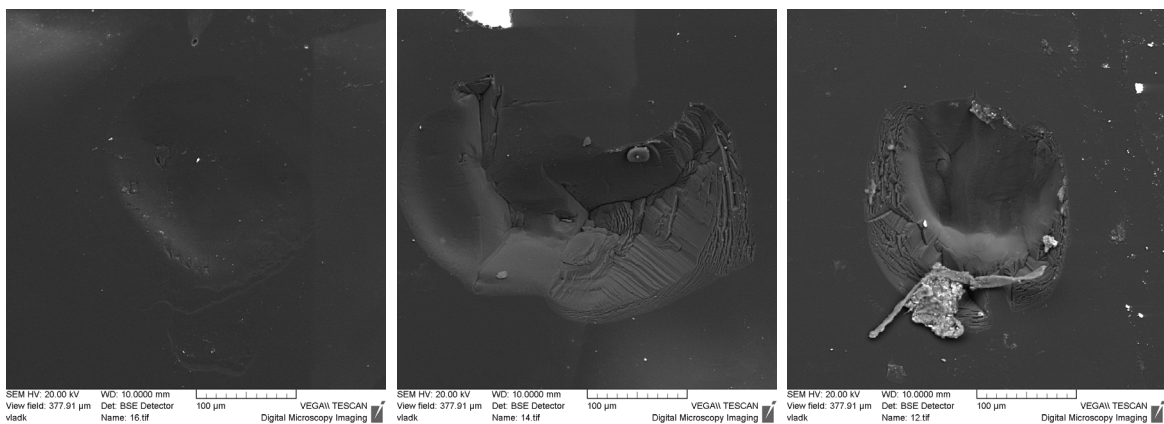


а)

б)

в)

Рисунок 6 – Фотография лунки, образованной в СТМ «Алмазот» при воздействии 1 импульса лазерного излучения с длиной волны 266 нм с частотой 10 Гц в течение 10 с при энергии импульса: а) 15 мДж; б) 17 мДж; в) 19 мДж



а)

б)

в)

Рисунок 7 – Фотография лунки, образованной в СТМ «Алмазот» при воздействии импульса лазерного излучения с длиной волны 532 нм с частотой 1 Гц в течение 1 минуты при энергии импульса: а) 10 мДж; б) 15 мДж; в) 20 мДж

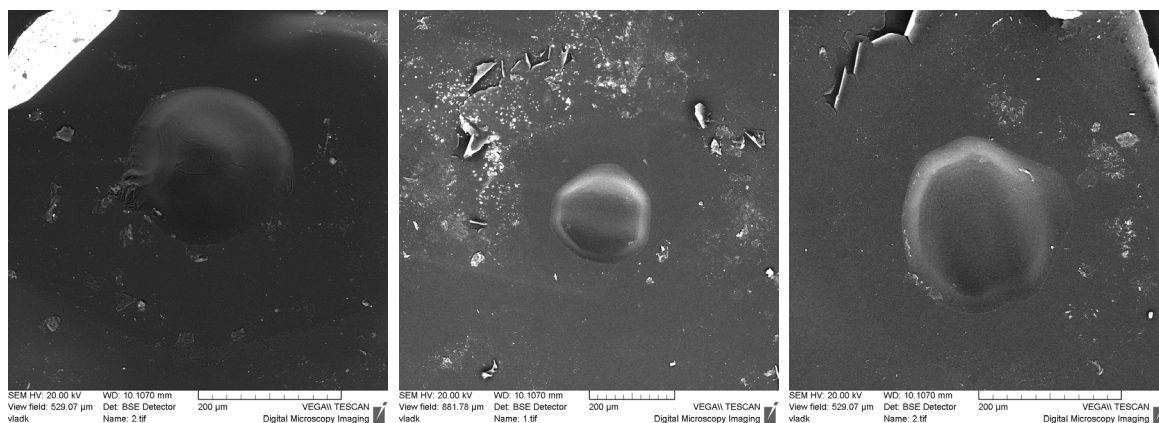


Рисунок 8 – Фотография лунки, образованной в СТМ «Алмазот» при воздействии импульса лазерного излучения с длиной волны 266 нм при энергии в импульсе 20 мДж течение 30 с с частотой: а) 8 Гц; б) 12 Гц; в) 15 Гц

Анализ рисунков показывает, что с увеличением энергии импульса ширина и глубина лунок становится больше. Анализ рисунков показывает, что при воздействии лазерного излучения с длиной волны 266 нм лунка практически не имеет явных сколов. Однако при более высоких значениях энергии (более 19 мДж) структура лунок характеризуется наличием сколов как в случае обработки лазерным излучением с длиной волны 532 нм, так и при длине волны 266 нм.

### Литература

1. Митягин, А.Ю. Технология и оборудование для обработки алмазных материалов современной техники/ А.Ю. Митягин, А.А. Алтухов, А.Б. Митягина// Технология и конструирование в электронной аппаратуре. – 2009. – № 1. – С. 53–58.
2. Физические основы лазерной обработки алмазов: в 15 кн.: учеб. пособие для ВТУЗов / А.И. Шкадов; под ред. А.М. Бочарова. – Смоленск, 1997. – Кн. 3: Физические основы лазерной обработки алмазов. – 288 с.
3. Shalupaev, S.V. Dependence of the diamond laser processing efficiency on crystallographic directions / S.V. Shalupaev, E.B. Shershnev, Y.V. Nikitjuk, V.V. Sviridova // SPIE. – 2001. – Vol. 4358. – P. 329–333.
4. Шершнеv, Е.Б. / Моделирование лазерной обработки кристаллов алмаза// Е.Б. Шершнеv, Ю.В. Никитюк, А.Е. Шершнеv// Известия Гомельского государственного университета им. Ф. Скорины. – 2011. – № 6(69). – С. 164–168.
5. Шершнеv, Е.Б. / Особенности формирования термоупругих полей при лазерной обработке кристаллов алмаза // Е.Б. Шершнеv,



Ю.В. Никитюк, А.Е. Шершнев, С.И. Соколов // Проблемы физики, математики и техники. – 2015. – № 1(22). – С. 38–40.

**А.В. Шульга, А.В. Хомченко, И.В. Шилова**

ГУВПО «Белорусско-Российский университет», Могилев, Беларусь

## **ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВОГО ЛАЗЕРА С ВНЕШНИМ РЕЗОНАТОРОМ ДЛЯ КОНТРОЛЯ ПАРАМЕТРОВ ВОЛНОВОДНЫХ СТРУКТУР**

### **Введение**

Одним из направлений волноводной спектроскопии является разработка методов точного измерения комплексных постоянных  $h = h' + ih''$  распространения волноводных мод тонкоплёночных структур [1]. Метод призмного возбуждения волноводных мод позволяет с высокой точностью восстанавливать как действительную  $h'$ , так мнимую часть  $h''$  комплексной постоянной распространения соответствующей волноводной моды. В данном подходе оптические характеристики волновода определяются регистрацией спектра интенсивности светового пучка, отражённого от призмы связи, с возбуждением соответствующей волноводной моды [2]. К основанию равнобедренной призмы из оптического стекла с высоким показателем преломления прижимается планарный волновод через зазор (фотонный барьер) [3] толщиной меньше длины волны лазерного излучения и с показателем преломления среды меньше показателей преломления призмы связи и волновода. Лазерное излучение после преломления на входной грани призмы испытывает полное внутреннее отражение от основания призмы связи, и при угле возбуждения волноводной моды энергия излучения частично туннелирует в волновод (явление нарушенного полного внутреннего отражения), распространяется в нём и переизлучается обратно в призму. В отраженном свете в этом случае будут наблюдаться так называемые тёмные  $m$ -линии как следствие поглощения части световой энергии в волноводе. Угловое положение наблюдаемой  $m$ -линии и её угловой профиль определяются комплексной постоянной распространения  $h$  соответствующей волноводной моды. Однако, недостатком волноводного метода является влияние призмы связи на угловое распределение  $m$ -линии, что усложняет регистрацию малого поглощения в тонкоплёночных структурах. Решением

данной проблемы может быть применение внутрирезонаторного возбуждения волноводной структуры при помощи брюстеровского призмного устройства связи [4], в котором угловое положение выходного излучения остаётся неизменным, что позволяет избежать разъюстировки резонатора при повороте призмы (рисунок 1).

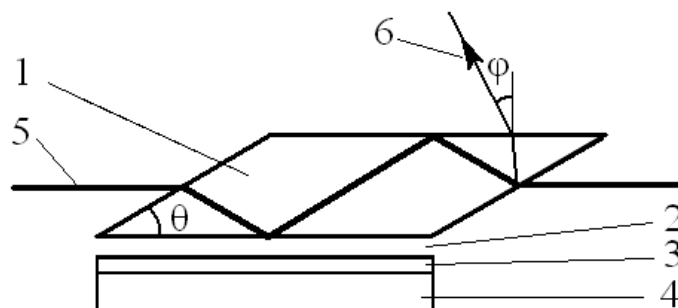


Рисунок 1 – Брюстеровское призмное устройство возбуждения тонкопленочных волноводов

Брюстеровское призмное устройство связи представляет собой призму 1 в виде параллелепипеда с углом при основании  $\theta$ , к которой через воздушный зазор 2 прижат планарный оптический волновод 3, нанесённый на подложку 4. Угол при основании призмы выбирался таким образом, чтобы внутрирезонаторное излучение 5, имеющее ТМ-поляризацию, проходило через грани входа-выхода излучения под углом, близким к углу Брюстера для минимизации потерь при отражении. При углах, отличных от брюстеровских, часть излучения будет отражаться на гранях входа-выхода и выходить из призмы под углом  $\varphi$ , что позволяет рассчитывать угол падения излучения на основании призмы.

### 1. Возбуждение волноводных мод тонкопленочной структуры в схеме полупроводникового лазера с внешним резонатором

Для исследования зависимости интенсивности излучения, выходящего из лазерного резонатора, вблизи углов возбуждения мод тонкопленочной структуры, была собрана экспериментальная установка на базе полупроводникового лазера с внешним резонатором, схема которой показана на рисунке 2.

Призмное устройство связи 3 с планарным диэлектрическим волноводом, закреплённое на моторизированной поворотной платформе 4 помещалось во внешний резонатор полупроводникового лазера таким образом, чтобы внутрирезонаторное излучение, собираемой микрообъективом 2, претерпевало двукратное отражение от призмного устройства связи, отражалось от зеркала 7, проходило



через призмное устройство связи и возвращалось обратно в полупроводниковый диод. Часть излучения отражалась плоскопараллельной пластиной 5 и регистрировалась фотодиодом 6. Управление шаговым двигателем, регистрация интенсивности и обработка данных во время регистрации осуществлялась с помощью программы LabVIEW.

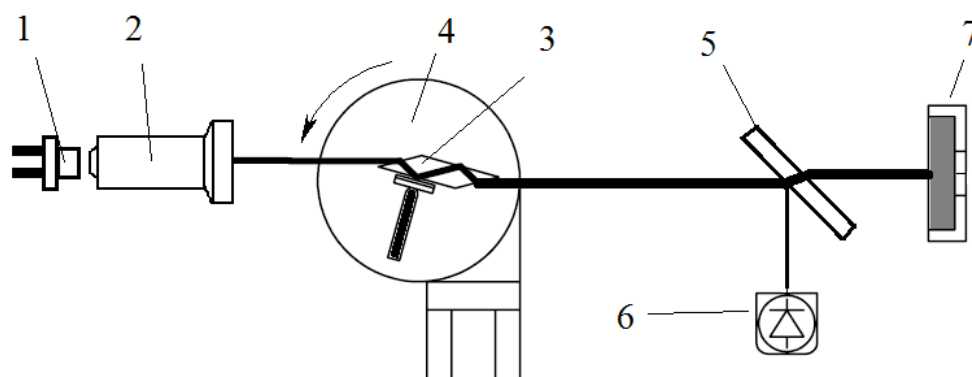


Рисунок 2 – Схема экспериментальной установки

«Внутрирезонаторные» спектры отражения представлены на рисунке 3. Спектры отражения от призмного устройства связи при возбуждении волноводных мод в тонкопленочной структуре обозначены линией 1, без установки резонатора – линией 2.

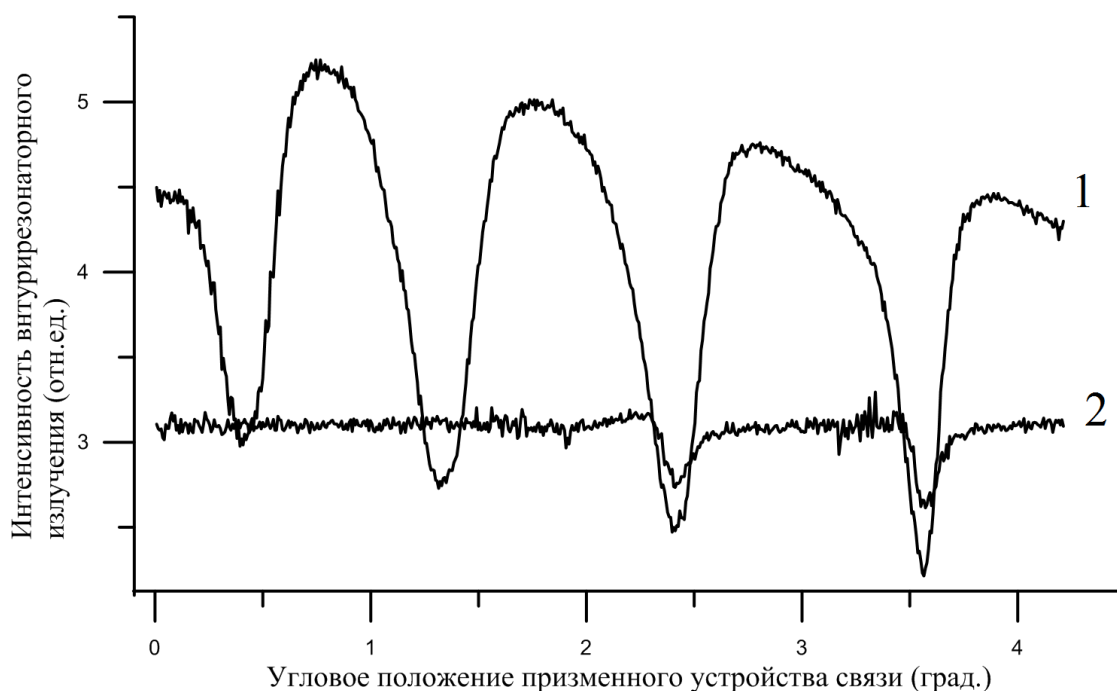


Рисунок 3 – Зависимость интенсивности выходного излучения резонатора от углового положения призмы связи

## **Заключение**

Как видно из данных, представленных на рисунке 2, регистрация спектров отражения в схеме с внешним резонатором обеспечивает более высокий контраст и большую чувствительность метода к волноводным потерям по сравнению с традиционной регистрацией без настройки внешнего резонатора. Чувствительность данного метода позволяет регистрировать оптические потери в случае слабой связи волновода и призмы и минимизировать влияние материала призмы связи на результаты измерений. К основным достоинствам применения полупроводникового лазера с внешним резонатором также следует отнести простоту юстировки резонатора, в отличие, например, от резонатора гелий-неонового лазера.

## **Литература**

1. Хомченко, А.В. Волноводная спектроскопия тонких плёнок / А.В. Хомченко. – Мн.: Изд. центр БГУ, 2002. – 223 с.
2. Сотский, А.Б. Измерение спектра интенсивности светового пучка волноводным методом / А.Б. Сотский, А.В. Хомченко, А.В. Шульга, Л.И. Сотская, В.В. Хомченко // Письма в ЖТФ – 2005. – Т.31, № 8. – С. 88–94.
3. Шварцбург, А.Б. Туннелирование электромагнитных волн — парадоксы и перспективы / А.Б. Шварцбург // УФН. – 2007. – Т. 177, № 1. – С. 43–58.
4. Шульга, А.В. Внутррезонаторная волноводная спектроскопия тонких плёнок / А.В., Шульга, А.В. Хомченко, И.В. Шилова // Письма в ЖТФ. – 2018. – Т. 44, № 21. – С. 3–9.

# **Автоматизация научных исследований**

Председатели – Демиденко О.М., Левчук В.Д.

**Viktar Liauchuk, Pavel Chechat**  
Educational Establishment «Francisk Skorina  
Gomel State University», Gomel, Belarus

## **REPRESENTATION OF GRAPH DIAGRAM OF A SIMULATION MODEL USING UML LANGUAGE**

### **Introduction**

Functioning of a complex discrete system has to be considered at several levels. For each level professionals should develop an appropriate model. Simulation tools MICIC4 automate following tasks during the implementation of a modeling project:

- creation of a conceptual model, reflecting, first of all, a look at an object of modeling from the side of a customer's team;
- transformation of a conceptual model into formal description of a system, corresponding to views of an analyst and serving as an initial task for a programmer;
- coding and debugging mechanisms of information interaction of individual elements of a simulation model;
- description of cases for using of a simulation model, i.e. cases for design, implementation and processing of simulation experiment results;
- presentation of simulation results and their consequences to customers of a simulation project.

First task (creation of a conceptual model) has side effects concerning with participation of responsible persons from a customer's team. Therefore, it is important to adopt well-known tools for effective interaction of two teams: customer and developer that implement simulation project.

### **1. Prerequisites for the use of UML language in simulation**

Simulation plays an important role in the study of complex systems, analysis of their functioning and decision making. The quality and completeness of understanding the model, the convenience of discussing the results is achieved due to the presence of visual tools of representing the simulation model. Usually three types of specialists are involved in the creation and analysis of the simulation model: the customer (task design-

er), business analyst, expert-developer (simulation). All of these individuals have different experiences and skills, so it makes sense to use graphic notations to present the simulation model:

- graphic tools of representation a simulation model structure;
- unified notation (language), which allows all interested specialists to participate effectively in the analysis and discussion of the simulation model.

Widely spread UML language was chosen as a graphic notation. The advantages of using the UML language are as follows:

- most domain experts are familiar and have experience in using the UML language;

- basic notations and concepts of the UML language are clear and simple, and it takes a minimum of time for all interested parties to master these elements;

- UML language is supported by many modern application development environments;

- simplicity of the transition from a simulation model to a programming language (software implementation of a simulation model).

To achieve this goal, you should perform previously a number of steps:

- to describe algorithms of interaction for basic elements of the simulation model with respect to UML notation;

- to make rules and guidelines for creation of UML representation of the simulation model;

- to create UML diagrams of the simulation model as an initial stage for software model implementation.

The following main goals were set up to use the UML language:

- to utilize standard elements of UML notation whenever possible; it is allowed to use own textual and color semantics within the framework of existing elements of UML notation;

- to maintain the semantics of the existing elements of UML notation to the application of the created simulation model;

- to follow the principle of simplicity and clarity.

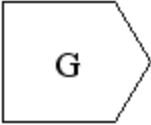

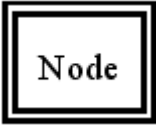
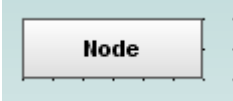
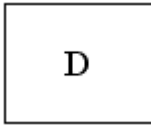

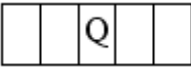
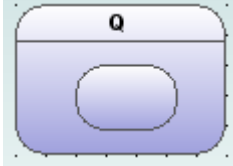
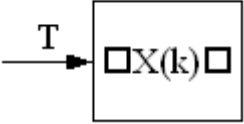
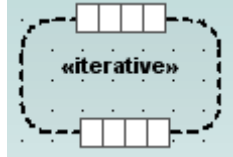
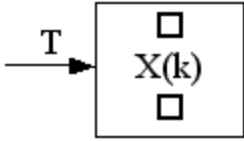
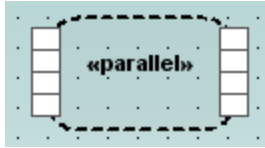
Nine types of graphical diagrams are described in UML notation in detail. Activity diagrams, statechart diagrams, interaction diagrams are excellent for solving above tasks.

## **2. Representation of base elements of the simulation model in UML notation**

There are 6 base elements introduced in the MICIC4 simulation framework for creation graph-diagram of the simulation model. Their brief

names are following: generator, device, queue, node, channel, switch. Each base element is associated with a UML primitive (see Table 1). Examples of graph-diagrams are considered in the report. They are created with Star UML. It is free tool for creation UML profiles for software projects.

Table 1 – Correspondence between base elements of the simulation model and UML primitives

Name	Base element	UML primitive	Notation description
Generator of type G			Signals Sender from an activity diagram
Node of type Node			Object Node from an activity diagram
Device of type D without transacts saving			State from a statechart diagram
Device of type Q with transacts saving			Super State from a statechart diagram
k sequential devices of type X for a flow of transacts of type T			Iterative Expansion Region from an activity diagram
k parallel devices of type X for a flow of transacts of type T			Parallel Expansion Region from an activity diagram

**Conclusions**

Thus, thanks to the agreement reached in the graphic primitives for the presentation of the general concepts of the simulation model, all interested types of specialists have a clear toolkit for building a conceptual model of the modeling object. This allows to move immediately to the software implementation of the model, bypassing the development stage of a formal description.

**А.И. Архангельский<sup>1</sup>, С.А. Гришин<sup>2</sup>, Н.П. Топчиев<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»,  
Москва, Россия

<sup>2</sup> ГНПО «Оптика, оптоэлектроника и лазерная техника»,  
Минск, Беларусь

<sup>3</sup> Физический институт имени П.Н. Лебедева РАН, Москва, Россия

## **АРХИТЕКТУРА РОБОТИЗИРОВАННОГО ПРОГРАММНО-АППАРАТНОГО КОМПЛЕКСА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ СВОЙСТВ ДЕТЕКТИРУЮЩИХ МОДУЛЕЙ ГАММА-ТЕЛЕСКОПА «ГАММА-400»**

### **Введение**

В докладе рассматривается перечень актуальных задач по созданию специализированных программно-аппаратных средств для исследования характеристик базовых элементов гамма-телескопа «ГАММА-400». Приводится архитектура построения роботизированного программно-аппаратного комплекса для исследования откликов сцинтилляционных детектирующих модулей гамма-телескопа на воздействие излучений эталонных источников и наземных мюонов космического происхождения.

### **1. Программно-аппаратные средства для наземных испытаний гамма-телескопа**

В настоящее время в России реализуется программа создания гамма-телескопа «ГАММА-400» [1-3] (рисунок 1), служащего для проведения внеатмосферных наблюдений в гамма-астрономии с измерением потоков гамма-излучения и электрон-позитронной компоненты космических лучей, а также для проведения глубокого обзора небесной сферы с целью поиска и исследования дискретных источников гамма-излучения, измерения энергетических спектров галактического и внегалактического диффузного гамма-излучения, исследования гамма-всплесков, гамма-излучения активного Солнца.

Метрологические характеристики и надежность гамма-телескопа, устанавливаемого на космическом аппарате, в значительной степени зависят от качества и полноты выполнения наземных исследований, калибровок и испытаний с использованием методов, основанных на воздействии оптических и радиационных излучений эталонных источников, потоков частиц ускорителей и мюонов космического происхождения на сцинтилляционные материалы и фотоприемные эле-

менты, входящие в состав детектирующих модулей (ДМ) гамма-телескопа.

Необходимость разработки специализированных программно-аппаратных средств вызвана сложностью детектирующих систем гамма-телескопа «ГАММА-400», состоящих из большого числа унифицированных модулей, в состав которых входит, в общей сложности, более 5000 кремниевых фотоумножителей (SiPM), более 300 счетчиков на основе быстрых органических сцинтилляторов, а также более 1000 кристаллов неорганического сцинтиллятора CsI(Tl).

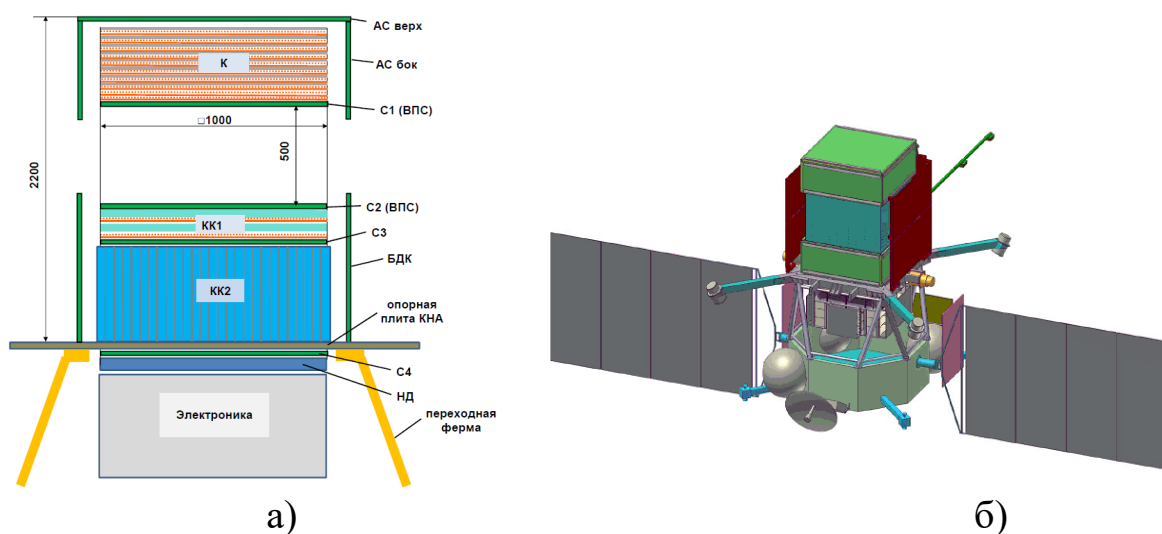


Рисунок 1 – Физическая схема гамма-телескопа (а), комплекс научной аппаратуры «ГАММА-400» на космической платформе «Навигатор» (б)

Проведение полноценного входного контроля такого объема базовых элементов без автоматизации процесса проверки и документирования ее результатов представляется исключительно трудоемкой задачей.

Большой опыт НИЯУ МИФИ и ФИАН по созданию бортовых спектрометров и проведению их наземных испытаний, а также опыт совместных работ НИЯУ МИФИ и ГНПО «Оптика, оптоэлектроника и лазерная техника» в рамках программ Союзного государства по космической тематике указывают на необходимость и перспективность создания следующих программно-аппаратных средств наземного контроля базовых элементов гамма-телескопа:

- программно-аппаратного комплекса для проведения входного контроля, паспортизации и отбора кремниевых фотоумножителей (SiPM), предназначенных для сборки ДМ гамма-телескопа;



- роботизированного программно-аппаратного комплекса (РПАК) для проведения входного контроля, калибровки и настройки протяженных сцинтилляционных ДМ на основе органических сцинтилляторов, кристаллов CsI(Tl) и кремниевых фотоумножителей (SiPM);
- мониторинг системы для калибровки и контроля функционирования электронных трактов и измерения температурных и временных вариаций параметров ДМ с использованием световых источников и систем оптоволоконных световодов.

## **2. Детектирующие модули ДМ гамма-телескопа**

ДМ являются одними из основных элементов гамма-телескопа от качества которых в конечном итоге зависят его основные технические характеристики. ДМ, входящий в состав антисовпадательной системы, конструктивно представляет из себя корпусированный блок с примерными габаритными размерами 1300 мм x 100 мм x 30 мм внутри которого размещаются сцинтилляторы, кремниевые фотоумножители (SiPM), световоды и модули электроники. На торцевых поверхностях светонепроницаемого корпуса ДМ, выполненного из сплава на основе алюминия, размещаются разъемные соединители для подачи питания, сигналов управления и съема информации. ДМ представляет из себя высокоинтегрированное устройство, в котором из-за его достаточно больших габаритов и особенностей снятия оптической информации с помощью кремниевых фотоумножителей начинают сказываться факторы, которые ранее не принимались во внимание, но которые препятствуют достижению предельных выходных характеристик гамма-телескопа. К таким факторам относятся неоднородность сцинтилляторов, непостоянство их временных и спектральных характеристик, разброс параметров фотоприемников, неэффективная организация светосбора, влияния помех и температур, неидеальность характеристик элементной базы, низкое качество сборки и настройки. Точные знания об индивидуальных особенностях исследуемых ДМ позволяют учесть их влияния на интегральный результат измерений гамма-телескопа.

## **3. Исследование свойств детектирующих модулей ДМ**

С использованием контрольно-испытательной аппаратуры (рисунок 2, а), были изучены амплитудно-частотные характеристики, найдены эффективности и светосборы макетных образцов ДМ образца гамма-телескопа (рисунок 2, б, в) [4, 5].

Проведенные работы показали, что для качественного выполнения калибровочных процедур, обеспечения безопасности обслуживающего персонала при работе с радиоактивными элементами и автоматизации наиболее рутинных операций при исследованиях свойств протяженных ДМ необходимо применение робототехнических устройств и высокоскоростных систем сбора и обработки информации повышенной точности.



а



б



в

Рисунок 2 – Контрольно-испытательная аппаратура (а), детектирующие модули гамма-телескопа «ГАММА-400» (б), (в)

#### 4. Роботизированный программно-аппаратный комплекс

Разработана архитектура построения роботизированного программно-аппаратного комплекса (РПАК) для исследований временных, пространственных и спектральных характеристик протяженных ДМ гамма-телескопа.

РПАК будет осуществлять:

- регистрацию и обработку данных, поступающих с ДМ гамма-телескопа и эталонных приемников излучений, при воздействии мюонов космического происхождения, импульсного оптического излучения (лазерного и светодиодного) и излучений эталонных радиоактивных источников;
- автоматическое перемещение и установку с помощью манипуляторов эталонных приемников и источников излучений;
- анализ влияний факторов различной физической природы на выходные характеристики ДМ;
- хранение результатов в базе данных;
- отображение результатов контроля на экране монитора и бумажных носителях в наглядном виде в форме таблиц, графиков и про-

токолов испытаний.

В состав РПАК должны войти:

- система сбора и обработки информации;
- роботизированная система координатного позиционирования;
- эталонные импульсные источники оптического излучения – лазерный (LAS-источник) и светодиодный (LED-источник);
- держатель эталонного источника радиационного излучения;
- эталонные детектирующие модули;
- видеорегистратор процессов испытаний;
- измерительные приборы;
- блоки питания и фильтрации помех;
- рабочее место оператора с сервером, средствами отображения информации и печати.

### **Заключение**

Рассмотрен перечень актуальных задач в области создания специализированных программно-аппаратных средств для наземных калибровок и испытаний базовых элементов гамма-телескопа. Разработана архитектура построения роботизированного программно-аппаратного комплекса для исследования характеристик детектирующих модулей гамма-телескопа «ГАММА-400». Обоснована целесообразность применения в составе комплекса лазерного и светодиодного источника импульсного оптического излучения, робототехнических устройств перемещения и позиционирования источников и приемников излучений, многоканальных высокоскоростных систем сбора и обработки информации. Применение роботизированного программно-аппаратного комплекса обеспечит высокое качество проведения калибровочных процедур, автоматизирует выполнение рутинных операций, повысит безопасность обслуживающего персонала при работе с радиоактивными эталонными источниками излучений.

### **Литература**

1. Some problems of the detection of the high energy gamma-radiation in space / V. Ginzburg [et al.] // *Advances in Space Research*. – 1995. – Vol. 15. – P 93–94.
2. Характеристики гамма-телескопа ГАММА-400 для поиска следов темной материи / А.М. Гальпер [и др.] // *Известия РАН. Серия физическая*. – 2013. – Т. 77, № 11. – С.1605–1608.

3. New stage in high-energy gamma-ray studies with GAMMA-400 after Fermi-LAT / N.P. Topchiev [et al.] // EPJ Web of Conferences. – 2017. – Vol. 145. – P. 1–5.

4. Аппаратно-программные средства для наземной обработки бортовых спектрометров заряженных частиц / А. Г. Батищев [и др.] // Ядерная физика и инжиниринг. – 2014. – Т. 5, № 3. – С.247–256.

5. Создание и применение комплекса средств тестирования для наземных испытаний блоков бортового сцинтилляционного спектрометра/ С. А. Гришин [и др.] // Седьмой Белорусский космический конгресс: материалы конгресса, 24-26 октября 2017 года, Минск / [научный редактор А. В. Тузиков]. – Минск : ОИПИ НАН Беларуси, 2017. – Т. 1. – С. 146–149.

**А.В. Воруев, С.М. Колаиб, В.Н. Кулинченко**  
УО «Гомельский государственный университет  
имени Франциска Скорины», Гомель, Беларусь

## **ПРОГРАММИРУЕМОЕ УПРАВЛЕНИЕ ДОСТУПОМ К СЕТИ С АДАПТИВНОЙ НАСТРОЙКОЙ ФИЗИЧЕСКИХ ИНТЕРФЕЙСОВ**

### **Введение**

Прогнозируется, что к 2020 году Интернет соединит 50 миллиардов устройств. Среди этих устройств большая часть будет охватывать датчики и устройства первичного сбора данных, которые будут генерировать потоки информации, необходимые для оценки состояния окружающей среды или объектов, информация о состоянии которых интересует исследователя. Примером таких устройств являются IoT-системы.

Уровень активной нагрузки на устройство первичного сбора данных исключает возможность преобразование информационного потока в сетевой трафик, отвечающий всем условиям информационной безопасности.

Один из подходов, предлагающий возможность использование устройств IoT и соблюдение требований к информационной безопасности, реализуется в рамках концепции «туманных вычислений» (fog computing).

## 1. Структура сетевой среды туманных вычислений

Туманные вычисления - это сетевая модель IoT определяет инфраструктуру распределенных вычислений, расположенную ближе к периметру сети. Она позволяет устройствам на периметре локально проводить замеры, выполнять приложения и принимать немедленные решения. Данные не нужно отправлять по сетевым соединениям в режиме online. Предусмотрена возможность их промежуточного накопления и первичной обработки. Повышается отказоустойчивость, позволяя устройствам IoT работать, когда сетевые соединения теряются. Повышает уровень безопасности, благодаря хранению чувствительных данных в пределах границы, где они необходимы (рисунок 1).

Для обеспечения работоспособности системы необходимо использование компонентов платформы поддержки приложений, которые реализуют инфраструктуру для размещения приложений, банков первичного размещения данных и обеспечения мобильности приложений между средами облачных и туманных вычислений.

В качестве таких устройств естественным посредником являются устройства, обеспечивающие подключение (кабельное или беспроводное) к сетевой среде IoT-устройств.

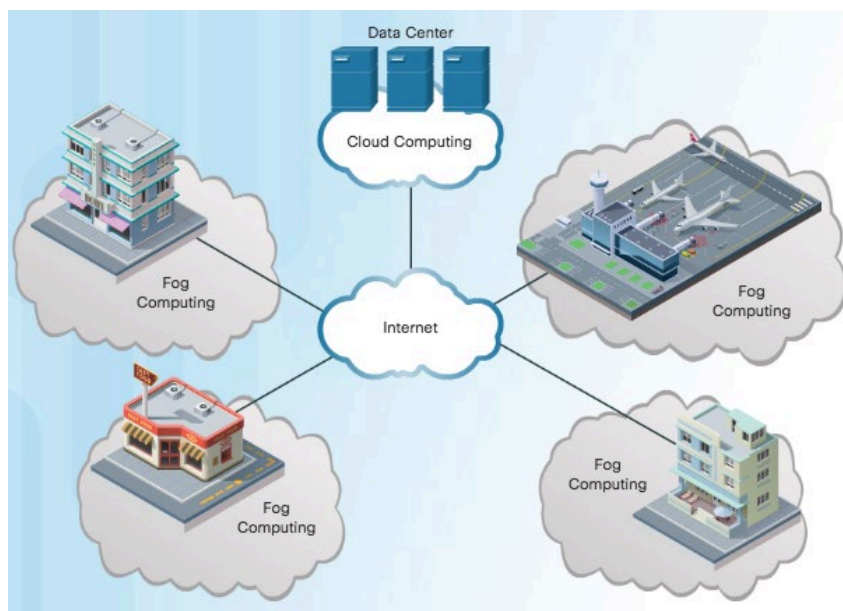


Рисунок 1 – Сетевая модель «туманных вычислений» (Fog Computing)

Операционная система такого сетевого устройства должна обладать большим уровнем универсальности, поскольку его вычислительная мощность будет обеспечивать замену функционала, вынесенного

за границу IoT-устройств. Например, Cisco IOx – это программное решение компании Cisco для своих устройств, которое сочетает функционал Cisco IOS и Linux, что позволяет маршрутизаторам размещать приложения вблизи объектов, которыми эти приложения управляют и которые необходимо контролировать, анализировать и оптимизировать (рисунок 2).

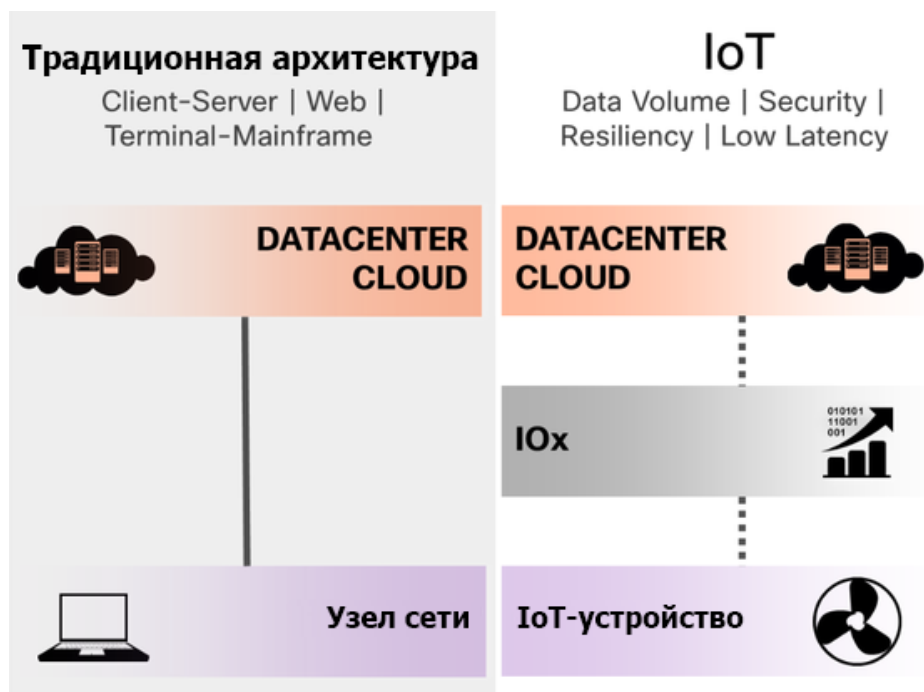


Рисунок 2 – Сетевая модель «туманных вычислений» (Fog Computing)

## 2. Программируемая сетевая архитектура

Программируемая сетевая архитектура (Программно-конфигурируемая сеть, Программно-определяемая сеть, Software-defined Networking, SDN) - это сеть передачи данных, в которой уровень управления сетью отделён от устройств передачи данных и реализуется программно. Формально это один из способов виртуализации вычислительных ресурсов, позволяющий более гибко решить вопрос ограничения доступа к физической среде передачи данных.

Централизованное управление множеством сетевых устройств снижает вероятность ошибки в назначении доступа и сокращает время обслуживания сети в случае изменения в политиках безопасности или протоколах связи.

Архитектура SDN разграничивает целевые и управляющие потоки данных, которые возникают на уровне передачи данных, уровне управления и уровне приложений (рисунок 3).



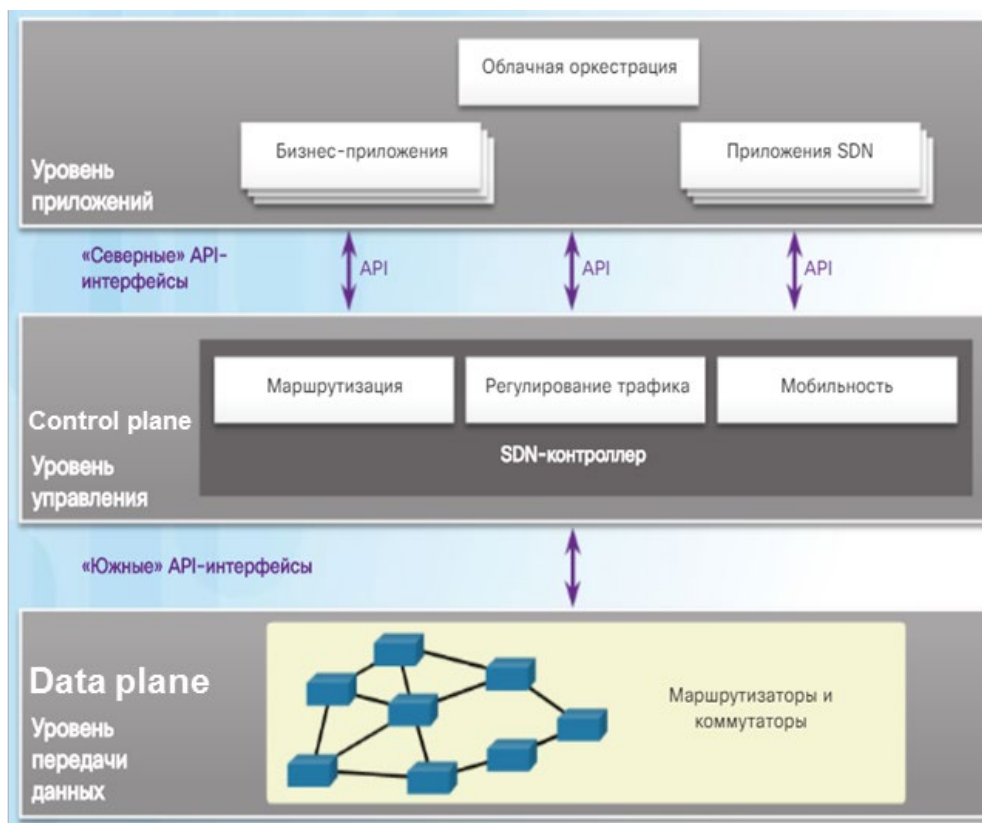


Рисунок 3 – Трехуровневая модель архитектуры SND

Таким образом точкой принятия решений об авторизации доступа конечного оборудования к физическому интерфейсу и назначения характеристики организуемого канала связи переносится на сторону сервера.

### 3. Управление сетевым интерфейсом для доступа к сети

Управление доступом к сети на основе портов использует характеристики физического доступа к инфраструктуре IEEE 802 LAN, чтобы обеспечить средства аутентификации и авторизации устройств, подключенных к порту. Порт в этом контексте является единственной точкой привязки к инфраструктуре ЛВС. Примерами портов, в которых может быть желательно использование аутентификации, являются порты коммутаторов и мостов (как указано в IEEE 802.1D), порты, используемые для присоединения серверов или маршрутизаторов к инфраструктуре ЛВС, а также ассоциации между станциями и точками доступа в IEEE 802.11 Wireless LANs. Стандарт IEEE 802.1X определяет общую архитектуру, функциональные элементы и протоколы, которые поддерживают взаимную аутентификацию между клиентами портов, подключенных в границах одной локальной сети.



Операция процесса аутентификации использует протокол Extensible Authentication Protocol (EAP, указанный в IETF RFC 2284) в качестве средства передачи информации аутентификации между узлом и сервером аутентификации. С помощью EAP может быть добавлена поддержка нескольких схем аутентификации, включая смарт-карты, Kerberos, шифрование с открытым ключом, одноразовые пароли и прочее.

Аутентификатор PAE (Port Access Entity) отвечает за обеспечение аутентификации узла-клиента или другого присоединяемого к сети устройства, которые подключаются к контролируемому порту и для контроля состояния авторизации управляемого порта соответственно (рисунок 4).

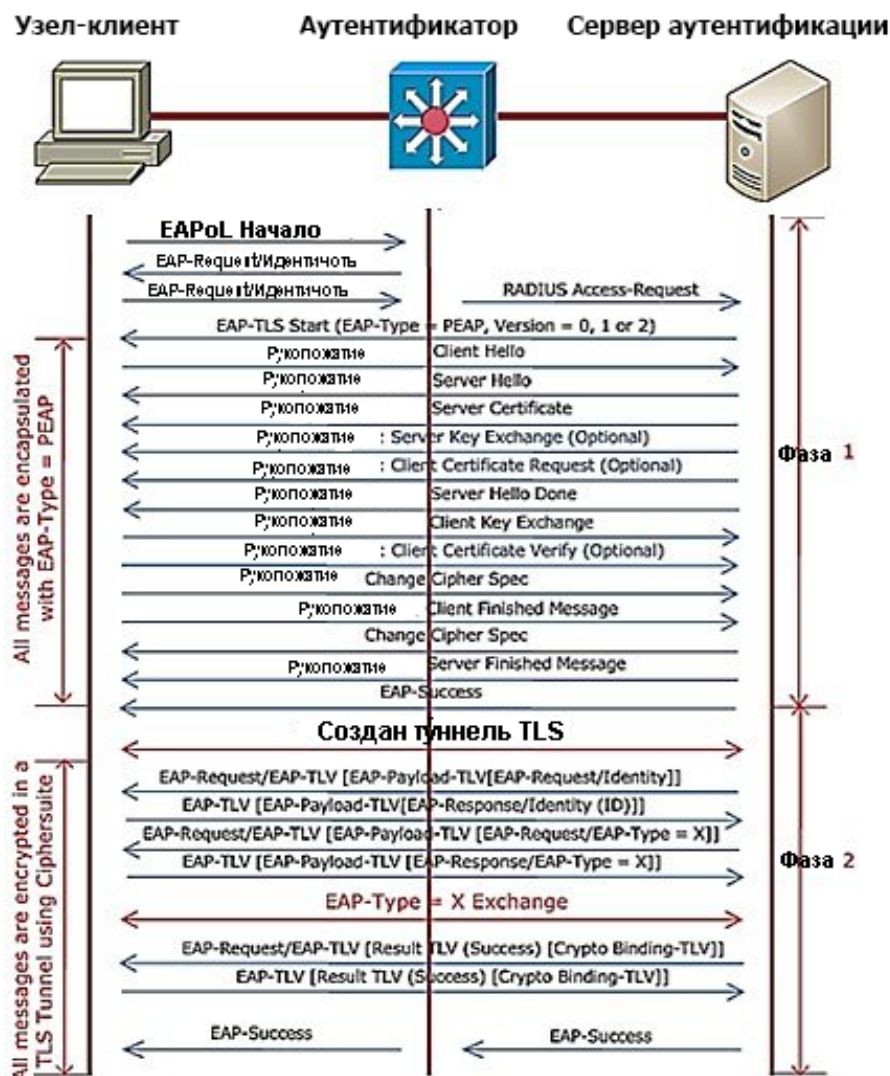


Рисунок 4 – Процедура аутентификации EAP-PEAP и обмен сообщениями

Сервер аутентификации либо размещен в той же локальной сети, что и Аутентификатор РАЕ, либо он может находиться в другой сети. Важное требование, чтобы в момент проведения процедуры аутентификации сервер был доступен.

### **Заключение**

В современной сетевой среде при реализации процедур масштабирования необходимо проводить большое число операций по изменению настройки сетевых устройств. Планирование данных операций должно учитывать взаимные зависимости между узлами сети, аппаратными и программными ограничениями устройств коммутации и маршрутизации, особенности внутрисетевых политик информационной безопасности. Статическое решение данной задачи создает условия, когда сеть может выйти из рабочего состояния или появиться уязвимость в ее инфраструктуре при минимальном изменении состава оборудования.

В условиях использования IoT-устройств в сети будет постоянно происходить подключение новых устройств и отключение старых. Обеспечение информационной безопасности в динамически изменяемых сетевых средах могут быть построены с использованием технологий, описанных в данной статье.

### **Литература**

1. Воруев, А.В. Изменение подходов к безопасной загрузке операционных систем // А.В.Воруев, В.И.Рагин, А.И.Кучеров, В.Д.Левчук / Известия Гомельского государственного университета имени Ф. Скорины. – 2015. – № 6 (93). – С. 53–59.

2. Колаиб, С.М. Помехи и потери сигнала в оптоволоконной среде // С.М.Колаиб, А.В.Воруев / Материалы VII Республиканской научной конференции студентов, магистрантов и аспирантов «Актуальные вопросы физики и техники», 25 апреля 2018 г.: в 3 ч. Ч. 2 / редкол.: Д.Л.Коваленко (гл. ред.) [и др.]. – Гомель: ГГУ им. Ф. Скорины, 2016. – С.70.

3. Репозиторий учебных материалов Cisco Netacad. CCNA Routing and Switching [Электронный ресурс] / – Режим доступа: <https://www.netacad.com/>. – Дата доступа: 01.10.2018.

**А.В. Киселев, В.А. Гольдаде**  
УО «Гомельский государственный университет  
имени Франциска Скорины», Гомель, Беларусь

## **АВТОМАТИЗИРОВАННАЯ СИСТЕМА МОНИТОРИНГА И КОНТРОЛЯ РАДИАЦИОННОГО ФОНА ЛЕСНОГО МАССИВА**

Для Республики Беларусь, где леса занимают большую часть территории, проблема лесных пожаров и контроля радиационного фона требует особого внимания. Дым, поступающий в атмосферу в результате лесных пожаров, загрязняет воздух, ухудшает экологическую обстановку в регионе, наносит ущерб здоровью людей. Особенно опасны лесные пожары в зоне отчуждения Чернобыльской АЭС и в других радиоактивно загрязненных территориях. Высокие плотности радиоактивного загрязнения лесов и высокий уровень природной пожарной опасности создают предпосылки для возникновения радиоактивных лесных пожаров [1].

Современный подход к раннему обнаружению лесных пожаров предполагает использование телеустановок и видеокамер, а также разработку математических алгоритмов как элементов системы поддержки и принятия управленческих решений при охране лесов от пожаров. Он включает систему видеомониторинга для раннего обнаружения пожаров и систему радиационного контроля для наблюдения за изменением параметров радиационного фона [2].

Постоянный мониторинг лесного массива на предмет наличия источников дыма и огня является первостепенной задачей для раннего обнаружения пожара и принятия оперативных мер по его ликвидации [3]. Разработанная автоматизированная система мониторинга обеспечивает автоматическое распознавание признаков возникновения пожара по информации с видеокамер с помощью специальных программных детекторов дыма и пламени и выдачей тревожных сообщений на пульт оператора.

Адаптация и усовершенствование таких систем мониторинга позволит обеспечить радиационную безопасность в лесах, загрязненных радионуклидами; скорейшее обнаружение лесных пожаров на загрязненных территориях; повышение противопожарной и биологической устойчивости лесов; снижение дозовых нагрузок на персонал лесной отрасли. Для этого необходимо обеспечить дистанционный контроль радиационного фона территорий и фиксировать изменения его значе-

ний в случаях лесных пожаров, когда загрязненный радионуклидами дым может поступать в атмосферу.

Такая система автоматически обменивается информацией с модулями радиационно-метеорологического мониторинга и отображает данные с датчиков радиационного контроля в виде субтитров на видеоизображениях соответствующих каналов, а также хранит данные измерений и видеоархива на протяжении заданного периода.

Система мониторинга леса состоит из аппаратной части – скоростных управляемых цифровых видеокамер с высокой разрешающей способностью, специальных датчиков радиационного контроля и программной части, позволяющей управлять датчиками в роботизированном режиме (рисунок 1).

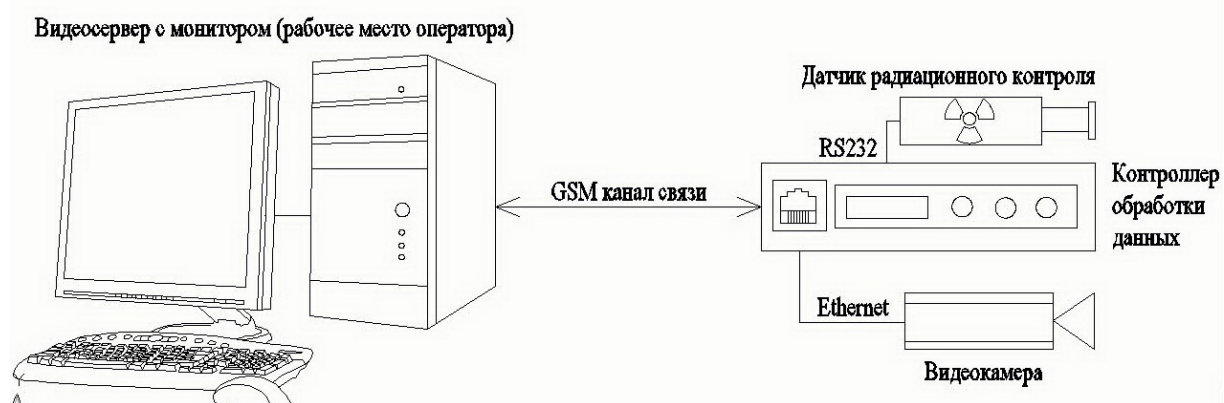


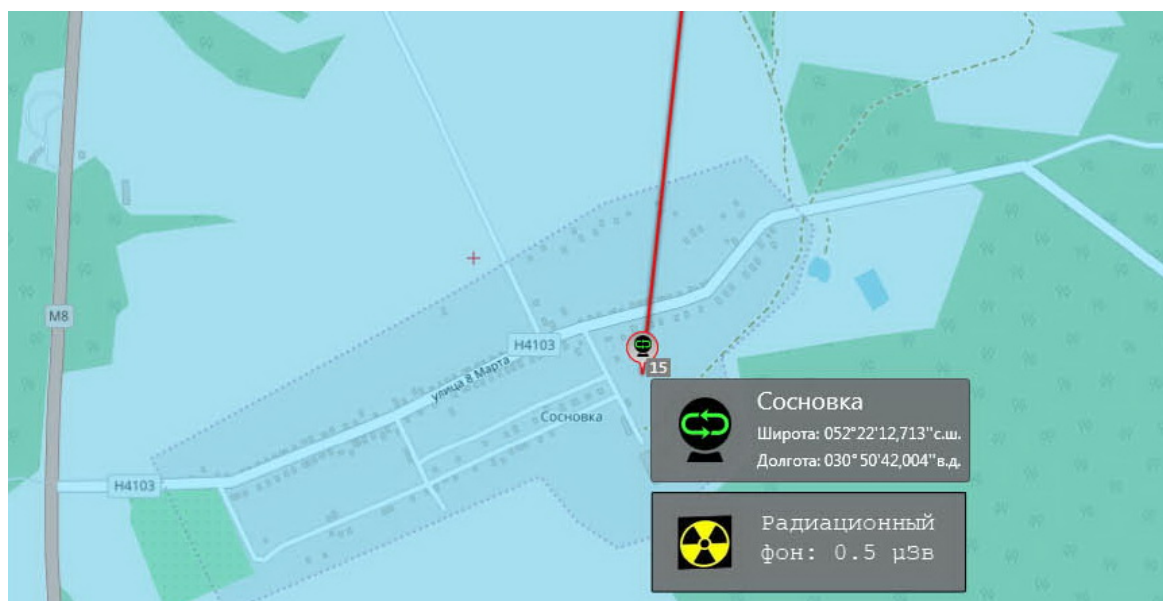
Рисунок 1 – Структурная схема автоматизированной системы видеомониторинга и радиационного контроля

Видеокамеры собирают и обрабатывают информацию о состоянии лесного массива в режиме реального времени. Датчики радиационного контроля измеряют и обрабатывают информацию о состоянии радиационного фона. Информация со всех датчиков передается на сервер со специализированным ПО для автоматизированной обработки данных. В случае обнаружения дымового шлейфа или огня система оповещает оператора и ответственных лиц. В случае фиксации роста значения измерений или превышения порогового значения радиационного фона система также оповещает оператора и ответственных лиц.

Система предусматривает возможность интеграции с различными типами карт, где отмечены точки установки видеокамер и точки установки датчиков радиационного контроля.

Данный способ позволяет автоматически обнаруживать лесные пожары на ранней стадии и фиксировать рост значений измерений

радиационного фона, передавать тревожные сообщения на центральный пульт наблюдения для оперативного реагирования на возникшие сигналы тревоги (рисунок 2).



*а*



*б*

Рисунок 2 – Пример интерфейса оператора:

- а* – точки установки видеокамер и датчиков с автоматическим указанием GPS координат и данных радиационного контроля;
- б* – наложением субтитров на видеоизображение о GPS координате места возгорания и данных с датчиков радиационного контроля

Автоматизированная система мониторинга и контроля радиационного фона лесного массива с использованием современных техноло-



гий компьютерного зрения, ГИС-технологий, технологий распределенных вычислений, клиент-серверных интернет-технологий, является важной составной частью комплекса мер по охране лесов от пожаров, а также территорий, загрязненных радионуклидами. Система позволяет существенно увеличить оперативность обнаружения изменений показателей радиационного фона и возникновения зон возгорания, уменьшить время, трудозатраты, материальные и финансовые затраты на мероприятия по локализации и ликвидации радиоактивных лесных пожаров, снизить экономический и экологический ущерб от случайных и сезонных возгораний [4].

Существенным положительным эффектом от введения в действие системы мониторинга и контроля радиационного фона лесного массива является снижение дозовой нагрузки на работников лесного хозяйства, осуществляющих противопожарное и радиационно-измерительное патрулирование территории, а также улучшение качества контроля доступа населения на участки лесного фонда с высокими уровнями радиационного загрязнения.

### Литература

1. Ипатов, Ю.А. Проектирование распределенной наземной системы мониторинга за лесными пожарами / Ю.А. Ипатов, А.Е. Кривецкий, В.О. Шмакин // Электронные журналы издательства NOTABENE [Электронный ресурс]. – 2013. – Режим доступа: [http://e-notabene.ru/kp/article\\_8309.html](http://e-notabene.ru/kp/article_8309.html). – Дата доступа: 10.09.2018.

2. Шепелёва И.С. Видеомониторинг – один из способов обнаружения лесных пожаров / И.С. Шепелева // Охрана и защита лесов [Электронный ресурс]. – 2015. – № 4. – Режим доступа: <https://cyberleninka.ru/article/n/videomonitoring-odin-iz-sposobov-obnaruzheniya-lesnyh-pozharov>. – Дата доступа: 03.09.2018.

3. Шишалов, О.И. "Лесной Дозор" – эффективная система раннего обнаружения лесных пожаров / О.И. Шишалов // Лесной бюллетень. – 2010. – № 1. – С. 21–26.

4. Кудрин, А.Ю. Современные методы обнаружения и мониторинга лесных пожаров / А.Ю. Кудрин, Л.И. Запорожец, Ю.В. Подрезов // Технологии гражданской безопасности [Электронный ресурс]. – 2006. – Режим доступа: <https://cyberleninka.ru/article/n/sovremennye-metody-obnaruzheniya-i-monitoringa-lesnyh-pozharov>. – Дата доступа: 23.08.2018.

**Е.А. Ковалёв, А.Н. Купо**  
УО «Гомельский государственный университет  
имени Франциска Скорины», Гомель, Беларусь

## **АВТОМАТИЗАЦИЯ АНАЛИЗА СПЕКТРОВ ФЕРРОМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА**

### **Введение**

Метод ферромагнитного резонанса (ФМР) широко используется для исследований дислокационной структуры. Влияние дислокаций на магнитные свойства ферромагнетиков, а именно на ширину линии ( $\Delta H$ ), обусловлено тем, что при наличии линейных дефектов в кристалле в электронном энергетическом спектре возникают полосы локализованных спиновых возбуждений, которые можно рассматривать, как плоские волны (так называемы – «спиновые волны») [1, 2]. При этом разность энергий уровней таких возбуждений соизмерима с величиной энергии кванта, соответствующей диапазону сверхвысоких частот (СВЧ). Поэтому СВЧ электромагнитные колебания (сантиметрового и миллиметрового диапазонов) обладают способностью вызывать резонанс при взаимодействии с веществом, в результате которого происходит интенсивное поглощение энергии электромагнитной волны спиновой системой.

В настоящей работе описан способ повышения точности метода ФМР путём увеличения чувствительности и разрешающей способности, что достигается автоматизацией изменения характеристик постоянного магнитного поля с последующим цифровым представлением аналогового сигнала, с использованием разработанного программного обеспечения для регистрации изменения ширины линии ФМР, и последующей оценки плотности дислокационной структуры поверхностного слоя никеля, а так же её кинетики при последующей фрикционной нагрузке.

### **1. Методика эксперимента и результаты**

Принцип работы и составные узлы радиоспектрометра ФМР построены на основе аппаратуры волноводной мостовой схемы [3]. Для объяснения влияния плотности дислокаций на ширину линии ФМР используется спин-волновая теория [1]. Метод ФМР является наиболее эффективным в исследовании рассеяния спиновых волн на линейных дефектах (дислокациях), поскольку при частоте внешнего электромагнитного поля  $\nu \approx 9400$  МГц, уширение линии резонансного по-



глощения в деформированном ферромагнетике обуславливается механическими микронапряжениями, порождаемыми именно дислокациями, в то время, как мелкомасштабные дефекты (такие как вакансии, внедрённые атомы) и крупномасштабные (трещины, поры, поликристаллические зёрна и др.) не влияют на спектр поглощения.

Для тестирования автоматизированной установки по определению плотности дислокаций методом ФМР использовались образцы двух типов, результаты исследования которых описаны в ряде работ (см. например [3]):

– поли- и монокристаллический Ni повышенной чистоты (99,99 %);

– пермаллой (сплав никеля с железом 78% Ni, 22% Fe).

Особенностью указанного сплава является равенство нулю константы магнитострикции ( $\lambda = 0$ ), следовательно, уширение линии ФМР при деформации отсутствовало.

С целью повышения точности измерений указанным методом, расширения функционала измерительной установки, ускорения обработки полученных данных (спектров), а также для обеспечения монотонности изменения напряжённости ( $H$ ) магнитного поля в процессе исследования был предложен модуль автоматизации, схема которого представлена на рисунке 1.

Разработанная электрическая схема предназначена для реализации двух задач (см. рисунок 1): канал «А» – регистрация линии поглощения ферромагнитным материалом; 2) канал «В» – монотонное увеличение напряжённости магнитного поля на катушке путём увеличения напряжения в диапазоне (1 – 300) В.

Вход схемы представляет собой 16-битный аналогового-цифровой преобразователь (АЦП) типа AD7792 имеющего два входных канала для каналов «А» и «В». Входной сигнал, поступающий на вход АЦП, находится в диапазоне 2,7 – 5,25 В. Кроме того используется аппаратный фильтр подавления «наводки» на частоте 50 Гц, что позволяет получить выходной сигнал высокого разрешения, который можно использовать для получения информации с различного рода датчиков. АЦП одновременно регистрирует напряжения каналов «А» и «В» с частотой 0,5 Гц и передает цифровые данные сигналов в контроллер C8051F410 Silicon Lab, в свою очередь указанный контроллер обрабатывает сигналы и передает на компьютер через USB интерфейс, исполненный на базе микросхемы FT232RL.

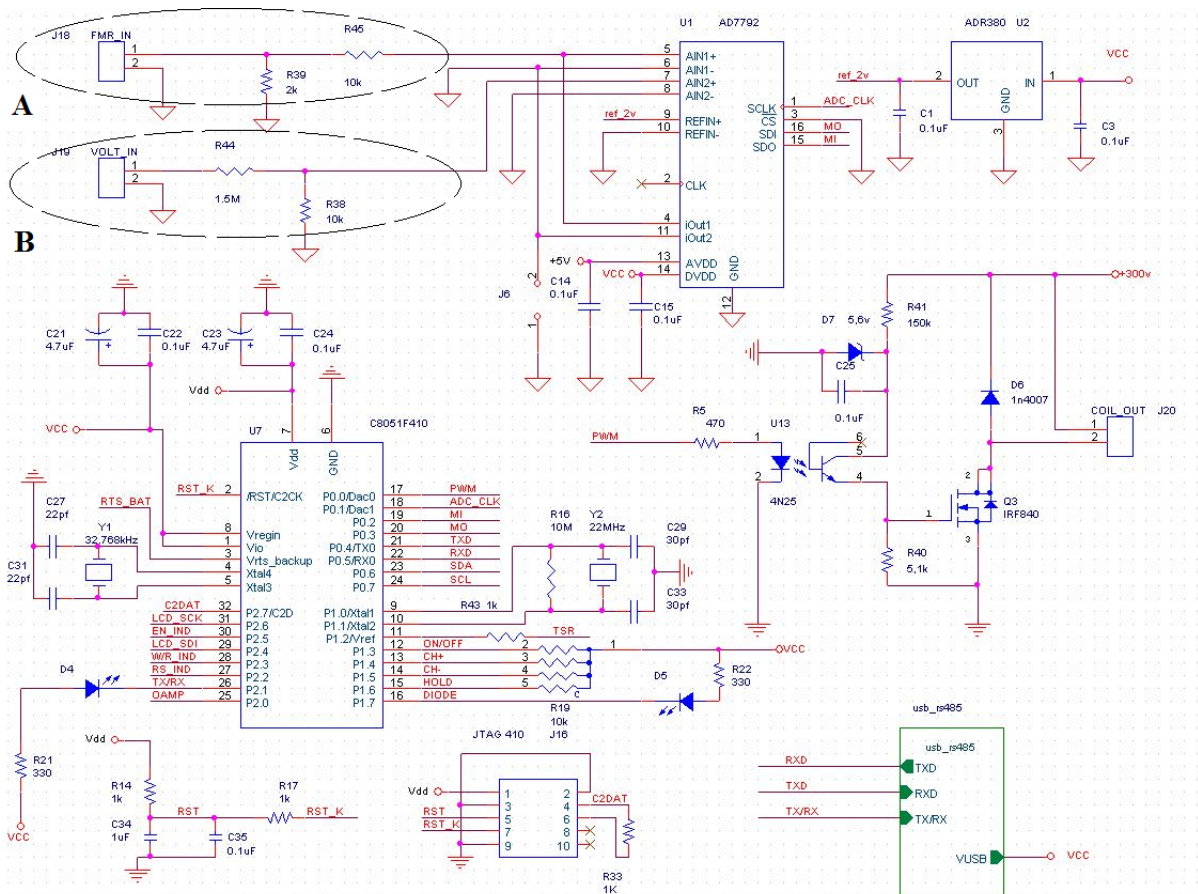


Рисунок 1 – Электрическая схема автоматизации ФМР-спектрометра

С помощью оригинального программного обеспечения разработанного на базе «Labwindows CVI» ведётся регистрация линии поглощения ферромагнитным образцом в зависимости от величины напряжённости магнитного поля. Программа осуществляет регистрацию и расчёт коэффициента ослабления энергии магнитного поля ферромагнетиком, ширину линии поглощения, величину напряжённости внешнего магнитного поля, при котором интенсивность поглощения поля максимальна. Расчёт уширения линии ФМР осуществляется путём определения разницы ширины линий ФМР исходного и деформированного образцов.

## 2. Основные результаты

Обоснована методика изучения дислокационной структуры поверхности ферромагнетиков на глубине  $10^{-6} - 10^{-7}$  м методом ФМР. Представлена принципиальная электрическая схема разработанного спектрометра ФМР, позволяющая проводить измерения при монотонном изменении напряжённости магнитного поля соленоида путём

изменения напряжения в диапазоне (1 – 300) В. Разработано программное обеспечение и осуществлена автоматизация измерений.

### Литература

1. Барьяхтар, В.Г. Влияние дислокаций на ширину линий однородного ферро и антиферромагнитного резонансов / В.Г. Барьяхтар, М.А. Савченко, В.В. Тарасенко // ЖЭТФ. – 1968. – Т. 54. – Вып. 5. – С. 1603–1612.

2. Morkowski, I. Broadening of ferromagnetic resonance line at dislocation / I. Morkowski // Act Physical Polonica. – 1969. – Vol. 36, № 35. – P. 565–583.

3. Пинчук, В.Г. Исследование дислокационной структуры ферромагнетиков методом ферромагнитного резонанса / В.Г. Пинчук, С.В. Короткевич, С.О. Бобович, Ю.М. Плескачевский // Приборы, инструменты, материалы. – 2010. – Т. 15, № 4. – С. 108–112.

**В.Н. Кулинченко, А.И. Кучеров**

УО «Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины», Гомель, Беларусь

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРЕПЯТСТВИЙ И ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ПОМЕХ НА КАЧЕСТВО ПЕРЕДАВАЕМОГО СИГНАЛА В ДИАПАЗОНЕ РАДИОЧАСТОТ ОТ 2 ДО 5 ГГц**

### **Введение**

В современных беспроводных сетях в качестве среды распространения сигнала используются радиоволны (радиоэфир), и работа устройств и передача данных в сети происходит без использования кабельных соединений, что на данном этапе развития сетей весьма привлекательно с точки зрения мобильной связи. В связи с этим на работу беспроводных сетей воздействует большее количество различного рода помех и препятствий, которые мешают распространению радиосигналов Wi-Fi.

Поэтому необходимо знать, что влияет на работу беспроводных сетей Wi-Fi и может привести к прерывистой или нестабильной работе беспроводного подключения.

## **1. Причины возникновения помех, влияющих на работу беспроводных сетей Wi-Fi**

Наиболее часто встречающиеся причины возникновения помех, влияющих на работу беспроводных сетей Wi-Fi (IEEE 802.11b/g/n/ac) как правило следующие:

1. Различные Wi-Fi-устройства, работающие в радиусе действия вашего устройства и использующие тот же частотный диапазон. Дело в том, что Wi-Fi-устройства подвержены воздействию даже небольших помех, которые могут создаваться соседними устройствами, работающими в том же частотном диапазоне. В беспроводных сетях используются два частотных диапазона - 2,4 и 5 ГГц. Беспроводные сети стандарта 802.11b/g работают в диапазоне 2.4 ГГц, сети стандарта 802.11a - 5 ГГц, а сети стандарта 802.11n могут работать как в диапазоне 2.4 ГГц, так и в диапазоне 5 ГГц.

802.11ac обратно совместим со стандартом 802.11n но работает только в 5 ГГц диапазоне. При разработке этого стандарта одной из главных целей ставилось достижение гигабитной скорости передачи данных. В то время как использование дополнительных, как правило, еще не задействованных каналов, позволяет разогнать даже 802.11n до внушительных 600 Мб/с (для этого будут использоваться 4 канала, каждый из которых работает на скорости 150 Мб/с). В смешанных сетях все устройства будут работать независимо от того, какую версию 802.11 они поддерживают. Для достижения этой цели 802.11ac будет по-прежнему работать на частоте до 6 ГГц. Последнее может показаться несколько противоречивым, поскольку на частоте 2.4 ГГц сигнал лучше распространяется на большие расстояния, эффективнее огибая препятствия. Однако этот диапазон уже занят огромным количеством «бытовых» волн и на практике его применение только ухудшает результат.

Другой причиной для отказа от 2.4 ГГц стало то, что в этом диапазоне не хватит спектра для размещения достаточного количества каналов шириной в 80-160 МГц каждый.

В полосе частот 2,4 ГГц для беспроводных сетей доступны 13 каналов шириной 20 МГц (802.11b/g/n) или 40 МГц (IEEE 802.11n) с интервалами 5 МГц между ними. Беспроводное устройство, использующее Wi-Fi один из 13 частотных каналов, создает значительные помехи на соседние каналы. Например, если точка доступа использует канал 6, то она оказывает сильные помехи на каналы 5 и 7, а также, уже в меньшей степени, - на каналы 4 и 8. Для исключения взаимных

помех между каналами необходимо, чтобы их несущие отстояли друг от друга на 25 МГц (5 межканальных интервалов).

На рисунке 1 показаны спектры 11 каналов. Группы непересекающихся каналов располагаются в следующих комбинациях диапазонов [1, 6, 11], [2, 7], [3, 8], [4, 9], [5, 10]. Разные беспроводные сети, расположенные в пределах одной зоны действия, следует настраивать на непересекающиеся каналы.

Для определения наиболее свободного канала Wi-Fi можно воспользоваться утилитой Wi-Fi Analyzer.

2. Устройства Bluetooth, работающие в зоне покрытия Wi-Fi устройства и имеющие тот же частотный диапазон, что и Wi-Fi-устройства, - 2.4 ГГц, следовательно, могут оказывать влияние на работу Wi-Fi-устройств.

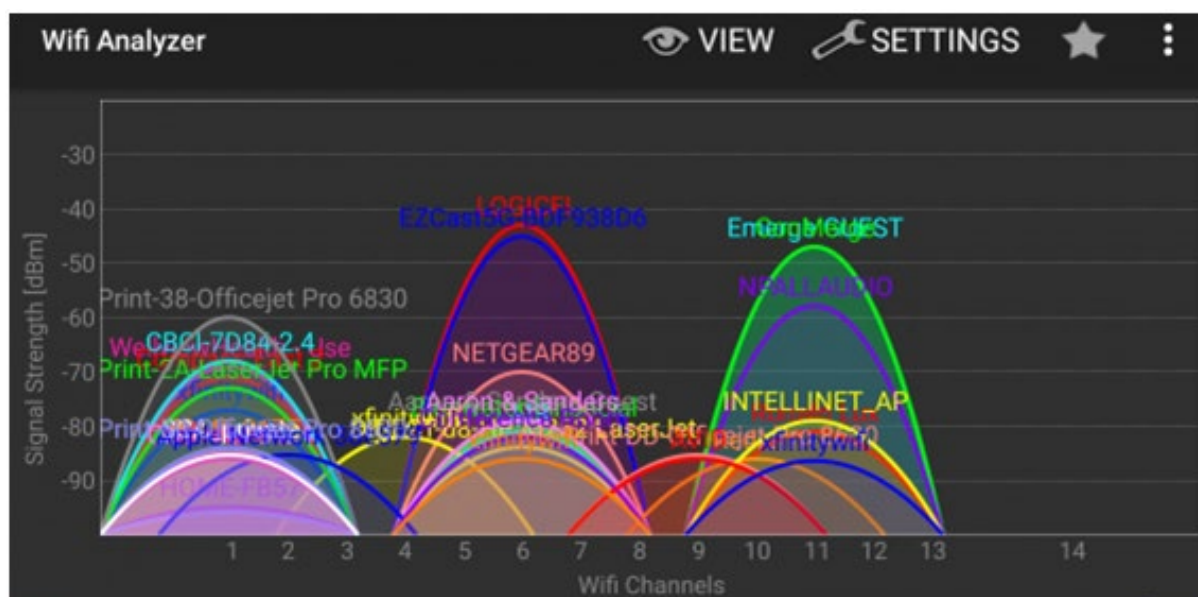


Рисунок 1 – Распределение диапазонов каналов Wi-Fi

3. Большие расстояния между Wi-Fi-устройствами. Необходимо помнить, что беспроводные устройства Wi-Fi имеют ограниченный радиус действия. Например, устройства фирмы Ubiquity имеет радиус действия до 30 м в помещении и до 200 м вне помещения. В помещении дальность действия беспроводной точки доступа может быть ограничена несколькими десятками метров

4. Препятствия. Различные препятствия (стены, потолки, мебель, металлические двери и т.д.), расположенные между Wi-Fi-устройствами, могут значительно отражать/поглощать радиосигналы, что приводит к частичной или полной потере сигнала. В городах с

многоэтажной застройкой основным препятствием для радиосигнала являются здания. Наличие капитальных стен (железобетона), листового металла, стальных каркасов и т.д. влияет на качество радиосигнала и может значительно ухудшать работу Wi-Fi-устройств. Внутри помещения причиной помех радиосигнала также могут являться зеркала и тонированные окна, а также расположения силовой проводки и различных электрощитовых.

5. Сигналы от операторов 3G и MMDS (в зависимости от региональных особенностей их зона вещания может перекрывать диапазон от 2,1 до 2,6 ГГц).

6. Бытовая техника, работающая в зоне покрытия Wi-Fi-устройства, в том числе:

- беспроводные радиотелефоны;
- микроволновые СВЧ-печи. Эти приборы могут ослаблять уровень сигнала Wi-Fi, т.к. обычно перекрывают диапазон 2,4 ГГц;
- детские радионяни. Эти приборы работают в диапазоне 2,4 ГГц и дают наводки, в результате чего ухудшается качество связи Wi-Fi;
- посудомоечные машины, стиральные машины и другая техника, оборудованная мощными электромоторами.

## **2. Влияния не 802.11 помех на Wi-Fi сигнал на примере пары СВЧ-печь – Wi-Fi сеть**

На основе имеющихся теоретических данных было проведено исследование влияния не 802.11 помех на Wi-Fi сигнал на примере пары СВЧ-печь – Wi-Fi сеть.

Оборудование было установлено согласно схеме, указанной на рисунке 2.

На рисунке присутствуют подписи, а кружками обозначено расположение тестирующего оборудования.

Wi-Fi и микроволновая печь работают в одном диапазоне 2,45 ГГц, это собственная частота колебаний молекулы H<sub>2</sub>O (или как принято писать – диполя воды), на этом основана работа микроволновой печи, на другой частоте она бы не грела (ну или разогревала что-то другое), выбор диапазона для Wi-Fi основан на том же принципе – этот диапазон частот (называемый кстати мусорным диапазоном) из-за наличия влаги в атмосфере) быстро затухает от расстояния и большое количество устройств друг другу не мешают.

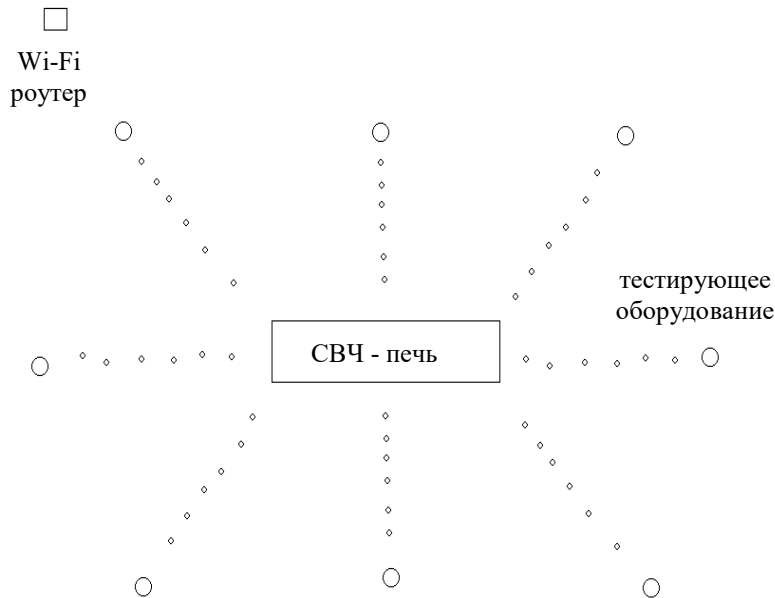


Рисунок 2 – Расстановка оборудования

На рисунке 3 приведены результаты, которые показало тестирующее оборудование в различных местах, при выключенной микроволновой печи. На рисунке 4 представлена диаграмма взаимодействия СВЧ-печи и Wi-Fi сети.

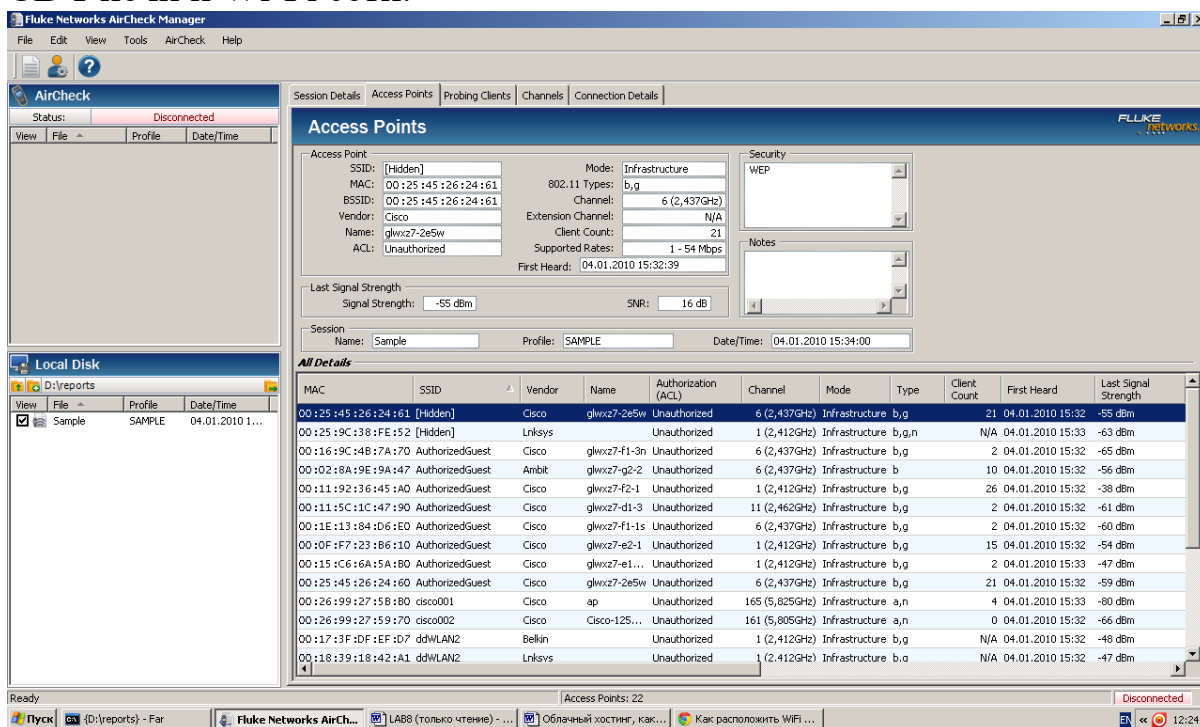


Рисунок 3 – Тестирование Wi-Fi клиентов





Рисунок 4 – Диаграмма взаимодействия СВЧ-печи и Wi-Fi сети

Таблица 1 – Потеря эффективности сигнала Wi-Fi при прохождении через различные среды

Препятствие	Дополнительные потери (dB)	Эффективное расстояние*
Открытое пространство	0	100%
Окно без тонировки (отсутствует металлизированное покрытие)	3	70%
Окно с тонировкой (металлизированное покрытие)	5-8	50%
Деревянная стена	10	30%
Межкомнатная стена (15,2 см)	15-20	15%
Несущая стена (30,5 см)	20-25	10%
Бетонный пол/потолок	15-25	10-15%
Монолитное железобетонное перекрытие	20-25	10%

Из проведенных опытов была получена следующая таблица потери эффективности сигнала Wi-Fi при прохождении через различные преграды.

Любая микроволновая печь имеет небольшую утечку излучения, мощность печи обычно колеблется от киловатта и более, так что даже доли процента микроволнового излучения дают серьезную помеху на фоне 100-200 милливаттного Wi-Fi оборудования, разрешенного в продажу провайдерами в бытовых целях (в промышленных могут использоваться точки доступа мощностью до 650 мВт). Соответственно можно предположить, что непосредственно у работающей печи работа Wi-Fi затруднена или даже невозможна.

### **Заключение**

Для устранения влияния различного оборудования на сигналы Wi-Fi для решения рассмотренной проблемы можно использовать следующие варианты:

- перейти на стандарт 802.11n или 802.11ac или в диапазоне 5ГГц.
- сместиться в частоте, выбрав другой канал WiFi;
- заземлить все устройства, генерирующие помехи в диапазоне 2,4 ГГц;
- увеличить расстояние между микроволновой печью и устройством (от 2 метров влияние практически сводится к нулю, исходя из проведенных опытов) и поставить между устройством и печью что-нибудь проводящее (лист фольги, зеркало);
- использовать диапазон первых каналов спектра 5-ГГц для радаров и военных целей, но с механизмом под названием Dynamic Frequency Selection (DFS – динамический выбор частоты), чтобы не мешать радиолокационным сигналам. Открытие этих частот для потребителей может иметь огромное значение и временно решит проблему перегруженности каналов. Этот дополнительный спектр был доступен для Wi-Fi-трафика в 2007 году. Регуляторы поняли, что радары и прочие системы, под которые занят диапазон, не находятся повсюду, а многие не работают в режиме 24/7. Таким образом, индустрия Wi-Fi могла бы перевести Wi-Fi-связь на эти частоты.

### **Литература**

1. Демиденко, О.М. Сравнительный анализ математических методов повышения надежности информационных и технических систем / О.М. Демиденко, А.И. Кучеров // Научно-технический журнал «Проблемы физики, математики и техники» Гомельский государственный университет имени Ф. Скорины. – 2015. – №1(22). – С. 92–97.

2. Кулинченко, В.Н., Диагностика беспроводных соединений локальных вычислительных сетей / Воруев, А.В. // Известия Гомельского государственного университета имени Ф. Скорины. – 2014. – № 6 (87). – С. 112–116.

3. Масштабирование сетей. Учебный материал курса CCNA Routing and Switching [Электронный ресурс] / Cisco Systems, Inc. – San Jose, 2017. – Режим доступа: <http://www.netacad.com>. – Дата доступа: 12.09.2018.

**А.И. Кучеров, А.В. Воруев**

УО «Гомельский государственный университет  
имени Франциска Скорины», Гомель, Беларусь

## **ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЕРОЯТНОСТИ ПОДБОРА ПАРОЛЯ ЗЛОУМЫШЛЕННИКОМ В ТЕЧЕНИЕ СРОКА ЕГО ДЕЙСТВИЯ**

### **Введение**

В век информационных технологий информация имеет большую ценность и прежде всего в электронном виде, поэтому необходимо защищать вычислительные системы от несанкционированного использования.

Рассмотрим теоретические и практические аспекты по определению вероятности подбора пароля в течении срока его действия.

### **1. Теоретические сведения**

Подсистемы идентификации и аутентификации пользователя играют важную роль в системах защиты информации (рисунок 1).

Стойкость подсистемы идентификации и аутентификации пользователя в системе защиты информации во многом определяет устойчивость к взлому самой системы защиты информации. Данная стойкость определяется гарантией того, что злоумышленник не сможет пройти аутентификацию, присвоив чужой идентификатор или завладев им.

Парольные системы аутентификации являются одними из основных и наиболее распространенных в системах защиты информации методами пользовательской аутентификации. В данном случае информацией, аутентифицирующей пользователя, является некоторый секретный пароль, известный только зарегистрированному пользователю вычислительной системы.

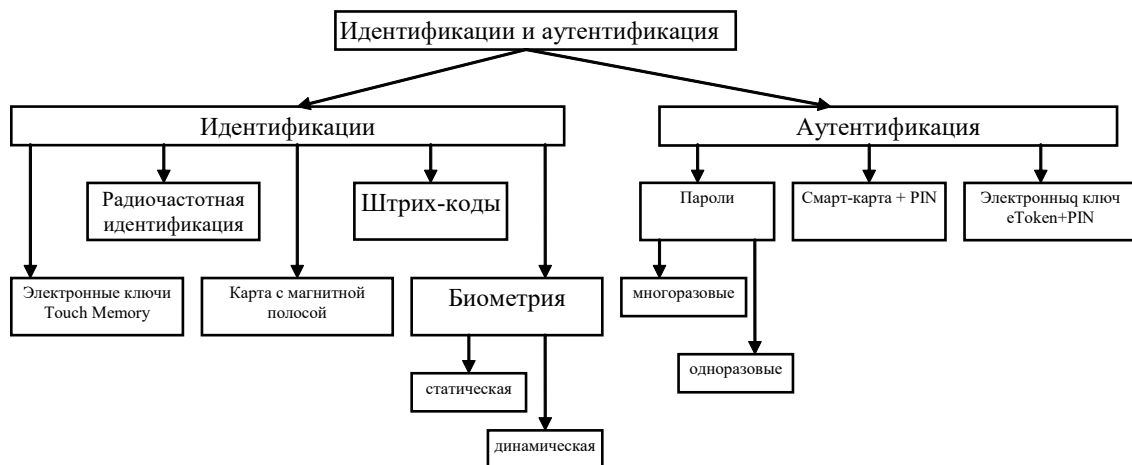


Рисунок 1 – Классификация технологий идентификации и аутентификации

Парольная аутентификация пользователя, как правило, первая ступень обороны системы защиты информации. В связи с этим модуль аутентификации по паролю наиболее часто подвергается атакам со стороны злоумышленника. Целью злоумышленника в этом случае будет подбор аутентифицирующей информации, то есть пароля зарегистрированного пользователя.

Методы парольной аутентификации пользователя наиболее просты и при несоблюдении определенных требований к выбору пароля являются достаточно уязвимыми.

Поэтому во многом от стойкости парольной системы защиты зависит успешность реализации злоумышленником своих замыслов. Существует множество реализаций парольных систем, в структуре которых можно выделить несколько наиболее важных компонентов:

- интерфейс пользователя;
- интерфейс администратора;
- база учетных записей пользователей;
- модуль сопряжения с другими подсистемами безопасности.

В большинстве систем пользователи имеют возможность самостоятельно выбирать пароли или получают их от системных администраторов. При этом для уменьшения деструктивного влияния описанного выше человеческого фактора необходимо реализовать ряд требований к выбору и использованию паролей:

1. Установление минимальной длины пароля (рекомендуется не менее 8 символов).

2. Использование в пароле различных групп символов (малые и большие латинские буквы, цифры, специальные символы ‘(’, ‘)’, ‘#’ и т. д.).

3. Проверка и отбраковка пароля по словарю (в качестве пароля не должны использоваться реальные слова, имена, фамилии и т. д).
4. Установление максимального срока действия пароля.
5. Ведение журнала истории паролей. Применение эвристического алгоритма, бракующего пароли на основании данных журнала истории.
6. Ограничение числа попыток ввода пароля.
7. Поддержка режима принудительной смены пароля пользователя.
8. Использование задержки при вводе неправильного пароля.
9. Запрет на выбор пароля самими пользователями и автоматическая генерация паролей.
10. Принудительная смена пароля при первой регистрации пользователя в системе.

## **2. Количественная оценка стойкости парольной защиты**

Как правило, для генерирования паролей в системе защиты информации, удовлетворяющих перечисленным требованиям к паролям, используются программы – автоматические генераторы паролей пользователей.

При выполнении перечисленных требований к паролям и к подсистеме парольной аутентификации единственно возможным методом взлома данной подсистемы злоумышленником является прямой перебор паролей. В данном случае, оценка стойкости парольной защиты осуществляется следующим образом.

Пусть  $A$  – мощность алфавита паролей (количество символов, которые могут быть использованы при составлении пароля. Если пароль состоит только из малых букв английского алфавита, то  $A = 26$ . Если, например, пароль состоит из малых и больших букв русского алфавита, то  $A = 66$ , и т.д. и т.п.

Пусть  $L$  – длина пароля в знаках. Может изменяться для обеспечения заданной стойкости парольной системы.

$S = A^L$  – мощность пространства паролей, т. е. множество всех возможных паролей в системе длины  $L$ , которые можно составить из символов алфавита  $A$ .

$V$  – скорость подбора пароля (соответственно различают скорость подбора пароля для интерактивного (1-2 паролей / минуту) и неинтерактивного (10 и более паролей / секунду) подбора паролей).  $T$  – срок действия (жизни) пароля (обычно задается в днях).  $P$  – вероятность подбора пароля в течение срока его действия.

Тогда, вероятность  $P$  подбора пароля злоумышленником в течение срока его действия определяется следующим образом:

$$P = \frac{V * T}{S} = \frac{V * T}{A^L}, \quad (1)$$

В конкретной ситуации задают некоторые желательные значения для одних параметров (например, очень маленькое значение вероятности подбора пароля) и высчитывают остальные параметры. Очевидно, что с увеличением длины пароля и/или мощности алфавита паролей вероятность подбора пароля уменьшается. А при увеличении срока жизни пароля, вероятность его подбора увеличивается.

**Пример.** Задание: определить время перебора всех паролей, состоящих из 8 цифр и вероятность подбора пароля злоумышленником  $P$  при сроке действия пароля 30 дней.

**Решение:** алфавит составляют цифры ( $A=10$ ). Длина пароля 8 символов ( $L=8$ ). Таким образом, получаем количество вариантов:  $S=A^L=10^8$  (паролей),  $T=30$  дней.

Примем скорость перебора паролей  $V=1000$  паролей/секунду. Получаем время перебора всех паролей

$$t = \frac{S}{V} = \frac{10^8}{1000} = 10^5 \text{ секунд} \approx 1667 \text{ минут} \approx 28 \text{ часов} \approx 1,2 \text{ дня}$$

Примем, что после каждого из  $m = 3$  неправильно введенных паролей идет пауза в  $\tau = 5$  секунд. Получаем продолжительность всех пауз при переборе всех паролей

$$t_{\text{пауза}} = \frac{S * \tau}{m} = \frac{10^8 * 5}{3} = 166666667 \text{ секунд} \approx 2777778 \text{ минут} \approx 46296 \text{ часов} \approx 1929 \text{ дней}$$

Время перебора всех паролей  $t_{\text{итого}} = t + t_{\text{пауза}} = 1,2 + 1929 = 1930,2 \text{ дня}$

вероятность подбора пароля  $P = \frac{V * T}{S} = \frac{V * T}{A^L} = \frac{1000 * 30}{10^8} = 0,0003$

Таким образом, за счет введения пауз при неправильном вводе пароля мы можем существенно увеличить время интерактивного подбора пароля.

### **Заключение**

При соблюдении приведенного ряда требований к выбору и использованию паролей можно добиться эффекта существенной защиты от подбора паролей злоумышленником. Но существуют и другие методы при помощи, которых злоумышленник может получить доступ к вычислительной системе. Для этих целей существуют и другие мето-

ды защиты вычислительной системы от несанкционированного использования (рисунок 2).



Рисунок 2 – Защита вычислительной системы от несанкционированного использования

### Литература

1. Кучеров, А.И. Методика повышения надежности вычислительных систем / А.И. Кучеров // Известия Гомельского государственного университета им. Ф.Скорины. – 2012. – № 6 (75). – С. 120–123.

2. Мещеряков, Р.В. Теоретические основы компьютерной безопасности [Текст]: лабораторный практикум для студентов специальности 090105 «Комплексное обеспечение информационной безопасности автоматизированных систем» / Мещеряков Р.В., Праскурин Г.А., Шелупанов А.А.; М-во образования и науки Российской Федерации, Федеральное гос. бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования, «Томский гос. ун-т систем управления и радиоэлектроники» (ТУСУР), Каф. комплексной информационной безопасности электронно-вычислительных систем (КИБЭВС). – Томск: В-Спектр, 2012. – 63 с.

3. Кучеров, А.И. Получение информации об интенсивности использовании ЭВМ с целью дальнейшего повышения ее надежности / А.И. Кучеров // Известия Гомельского государственного университета им. Ф. Скорины. – 2013. – № 6 (81). – С. 125–129.

4. Кучеров, А.И. Инициализация начального состояния компьютера для реализации экспериментов по надежности узла локальной вычислительной сети / А.И. Кучеров, А.В. Воружев, В.Д. Левчук // Изве-



стия Гомельского государственного университета им. Ф. Скорины. – 2015. – № 6 (93). – С. 64–68.

5. Демиденко, О.М. Сравнительный анализ математических методов повышения надежности информационных и технических систем / О.М. Демиденко, А.И. Кучеров // Проблемы физики, математики, техники. – 2015. – № 1 (22). – С. 92–97.

6. Кучеров, А.И. Архитектура программного инструментария по обеспечению надежности узла ЛВС / А.И. Кучеров, А.В. Воруев, О.М. Демиденко, В.Д. Левчук // Проблемы физики, математики и техники. – 2017. – № 4(33). – С. 100–103.

**А.С. Чеботаревский<sup>1</sup>, Е.А. Левчук<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>УО «Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины», Гомель, Беларусь

<sup>2</sup>УО «Белорусский торгово-экономический университет потребительской кооперации», Гомель, Беларусь

## **ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ НА АВТОМАТИЗАЦИЮ ФОРМИРОВАНИЯ БЮДЖЕТА КОМАНДИРОВОЧНЫХ РАСХОДОВ**

Главными статьями командировочных расходов являются расходы на транспорт и проживание в отеле. Причем среди транспортных расходов наиболее затратными являются авиасообщения. В данный момент формирование авиамаршрутов происходит в режиме поиска по сайтам авиакомпаний или посредников. Авторам не известны решения, которые позволили оптимизировать полный цикл командировочных расходов.

Частные решения работают с узким списком авиакомпаний и позволяют формировать маршруты не сложнее, чем маршрут из точки А в точку Б с использованием нескольких промежуточных точек на жестко заданные даты. Использование жестко заданных дат не всегда позволяет получить приемлемый результат.

Второй класс существующих решений – это логистические методы, осуществляющие поиск по замкнутому графу с помощью достаточно устаревших алгоритмов. Для поиска оптимальных маршрутов при использовании линейных алгоритмов специалисты сталкиваются с тем, что требуются большие вычислительные мощности для поиска оптимальных маршрутов.

Используя большой объем данных, которые предоставляют авиакомпании и сервисы по поиску отелей, можно составить множество моделей, которые позволят с определенной точностью предсказать изменение цен и обнаружить зависимости, которые можно будет использовать для составления будущих маршрутов на основе спрогнозированных изменений цен. Использование линейных алгоритмов для поиска по замкнутому графу не является оптимальным и требует большой объем вычислительных мощностей. Но при использовании нейронных сетей и построения LSTM сети можно сэкономить достаточно вычислительной мощности и получить более эластичные и интересные результаты. На данный момент не существует ни одного решения, которое бы позволило составить оптимальный маршрут с точки зрения стоимости и времени, учитывая большое количество вариантов и возможностей.

Таким образом, задача разработки сервиса, который позволит автоматизировать процесс формирования бюджета командировочных расходов является оптимальной.

Данная задача включает в себя три глобальные подзадачи:

- 1 поиск и нормализация данных,
- 2 обработка нормализованных данных,
- 3 построение итоговых маршрутов и поиск оптимальных маршрутов.

Для решения первой подзадачи (поиск и нормализация данных), будут использоваться три вида поиска информации. Первый - поиск и работа с открытыми API, которые позволяют осуществить выборку необходимых данных. Большинство сервисов, которые являются агрегаторами авиакомпаний или отелей, предоставляют только закрытый API, стоимость которого зависит в большинстве случаев от количества запросов к их API. Так как требуется постоянный доступ к API, итоговая стоимость вполне может стать слишком большой при условии отсутствия инвестирования.

Второй способ более изящный. Для того, чтобы претворить его в жизнь, требуется использовать веб-сервер NodeJS в связке с GooglePuppeteer, который является “headless chromium browser”. Использование данной технологии вместо классического парсинга и краулинга обязательно, так как все агрегаторы используют множество механизмов защиты от потокового парсинга информации, которая находится на их серверах. В случае с использованием GooglePuppeteer становится возможным произвести полную эмуляцию человеческого поведения на подобных сайтах. В результате клиент получает доступ

к информации в автоматизированном режиме, как будто данный парсинг производится в ручном режиме.

Третий способ парсинга является классическим вариантом, так как он заключается в “глупом” парсинге. С помощью Python и плагинов для веб краулинга есть возможность перехватывать некоторые виды данных, которые передаются от сервера к клиенту и обрабатывать их. В случаях со многими сайтами авиакомпаний клиент обрабатывает веб сокеты, что также можно использовать, перехватывая эти потоки данных. Наконец, нельзя забывать о дешифровке данных, полученных с помощью третьего способа. Обычно используются простейшие методы шифрования, которые обходятся без каких-либо проблем.

Следующая часть данной подзадачи является наиболее простой, так как требуется нормализовать полученные данные. Фактически это приведение данных к одному формату. Для того, чтобы не тратить время на построение миграций и структур базы данных, будет использоваться NoSQL СУБД, такая как MongoDB. Она позволит хранить изначально различные структуры данных и позже при помощи сериализаторов привести их к общему виду.

Вторая подзадача (обработка нормализованных данных) является наиболее творческой. Ее также можно декомпозировать на следующие подэтапы: построение веб-сервиса, решение задачи построения маршрутов, входящей в определение MVP.

Построение веб-сервиса - это наименее затруднительная часть проекта и на данный момент она частично реализована. В качестве технологий по реализации веб-сервиса со стороны backend используются следующие технологии: NodeJS, MongoDB, Mongoose, Express, PassportJWT, Multer, GraphQL, Apollo. Для frontend используются следующие технологии: VueJS, Apollo, Axios. Внешний вид строится с помощью css фреймворка Bootstrap4.

Решение задачи, входящей в определение MVP (minimum viable product), - это авторский способ классификации задачи. Его суть заключается в следующем. При разработке большого проекта в первую очередь следует сконцентрироваться на тех задачах, которые в условиях коммерческой ценности данного проекта, позволят осуществить запуск MVP, который будет иметь пользовательскую ценность. В случае с разработкой веб-сервиса по решению задачи построения оптимальных маршрутов, минимально необходимой частью проекта будет построение маршрутов, но в отличие от финальной версии проекта на данном этапе происходит полный отказ от всех технологий и методологий, которые могут увеличить временные расходы на запуск

MVP. Итого, при разработке данной подзадачи все внимание уходит на создание линейных “глупых” алгоритмов поиска и построения маршрутов. По сути в данном случае происходит отказ от использования нейронных сетей, предикативных механик и имитационного моделирования в пользу быстрых в контексте реализации линейных алгоритмов.

Третья подзадача (построение итоговых маршрутов) включает в себя: построение математических моделей, постановка экспериментов на построение маршрутов, создание рекуррентных нейронных сетей и их обучение, создание предикативных механик. Так как решение данной подзадачи напрямую зависит от выполнения подзадачи один и минимального решения подзадачи два, то на данный момент сложно говорить о точном планировании выполнения данной подзадачи. Самое главное, стоит иметь в виду последовательность внедрения технологий. Решение третьей подзадачи будет проходить методом последовательного внедрения функционала и последовательного увеличения сложности. Можно начать с построения маршрутов между двумя точками, продолжить построением плавающих маршрутов с использование различных методик, которые позволяют экономить. Например, методика “город-призрак”, где сравниваются прямые и пересадочные маршруты. Во втором случае, как это ни странно, можно получить более дешевый способ добраться до точки назначения.

Таким образом, при использовании нейронных сетей и большой обучающей выборке возможно найти закономерности, которые позволяют построить модели прогнозирования цен, а также оптимизировать будущие маршруты, не имея данных для будущих маршрутов.

**П.Л. Чечет, В.Д. Левчук**

УО «Гомельский государственный университет  
имени Франциска Скорины», Гомель, Беларусь

## **РЕАЛИЗАЦИЯ ИМИТАЦИОННОГО ЭКСПЕРИМЕНТА ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ ВНУТРЕННЕЙ ПРОПУСКНОЙ СПОСОБНОСТИ МНОГОЭТАЖНОГО ЗДАНИЯ**

### **Введение**

В сфере математического моделирования можно выделить четыре основные парадигмы моделирования, применяемые в качестве каркаса при построении математических моделей: динамические системы

моделирования, системная динамика, дискретно-событийное моделирование и мультиагентные системы. Существует ряд программных инструментов, ориентированные на данные подходы, например:

- 1 Динамические системы (MatLab).
- 2 Системная динамика (iThink, PowerSlim).
- 3 Дискретно-событийное моделирование (Arena, GPSS World).
- 4 Мультиагентные системы (AnyLogic, Plant Simulation).

Следует отметить, что в настоящее время данная классификация систем имитационного моделирования во многом является условной, так как современные средства моделирования охватывают как динамические системы, так и системную динамику, дискретно-событийное моделирование и мультиагентные системы. Несмотря на это, наиболее представительной является группа систем имитационного моделирования, ориентированных на дискретные системы.

Следует отметить, что помимо использования готовых сред и систем математического моделирования, существует возможность разработки программы имитационной модели на универсальном языке программирования. При всей своей сложности, такой подход обладает неоспоримыми преимуществами: более высокая эффективность работы программы, возможность использования современных библиотек для вычислений и конвертирования данных, использование возможностей параллельного(многопоточного) выполнения.

В рамках данного материала будет рассмотрена разработка и использование имитационной модели движения лифтов в многоэтажном здании на языке программирования Java. Одна из сильных сторон виртуальной машины Java – возможность работы с несколькими потоками. JVM (Java Virtual Machine, виртуальная машина Java) оптимизирована для многопроцессорных систем и может управлять большим количеством потоков.

### **1. Проектирование программы имитационной модели**

Для дорабатываемой программы имитационной модели [1] для определения пропускной способности многоэтажного здания были определены функциональные возможности приложения. Были выделены следующие функции:

- Загрузка настроек конфигурации для последующей работы имитационной модели.
- Загрузка входной информации для реализации имитационного эксперимента.

- Предварительный просмотр конфигурации перед выполнением программы модели.
- Мониторинг откликов имитационной модели во время выполнения.
- Вывод результатов в файл в необходимом формате.
- Оперативный вывод результатов имитационного эксперимента, что позволяет исследователю принять решение о продолжении или об окончании имитационного эксперимента.

На рисунке 1 изображена развернутая диаграмма последовательностей работы с имитационной моделью. Основные последовательности следующие.

*Настройка начальной конфигурации.* Основная последовательность заключается в задании начальной конфигурации. Альтернативной последовательностью является отмена ввода конфигурации или ввод ошибочной конфигурации. Система в этом случае предлагает исправить на правильную конфигурацию или завершает работу приложения с выдачей соответствующего сообщения об ошибке.

*Последовательность мониторинга состояния* программы имитационной модели. Основная последовательность заключается в том, что после подтверждения конфигурации, система допускает клиента к мониторингу откликов модели, где он может анализировать данные. Альтернативной последовательностью является возможность отмены мониторинга откликов имитационной модели. В этом случае работа приложения завершается.

*Последовательность получения результатов* имитационного эксперимента. Основная последовательность заключается в том, что после мониторинга результатов, клиенту необходимо получить, а после получения – сохранить результаты имитационного эксперимента, значения откликов имитационной модели [2].

Альтернативной последовательностью является ошибка обработки, что обычно бывает при ошибках выполнения программы, система в этом случае предложит перезапустить моделирование.

Диаграмма потоков данных разработанной программы имитационной модели пропускной способности многоэтажного здания представлена на рисунке 2.

В программе имитационной модели можно выделить следующие компоненты:

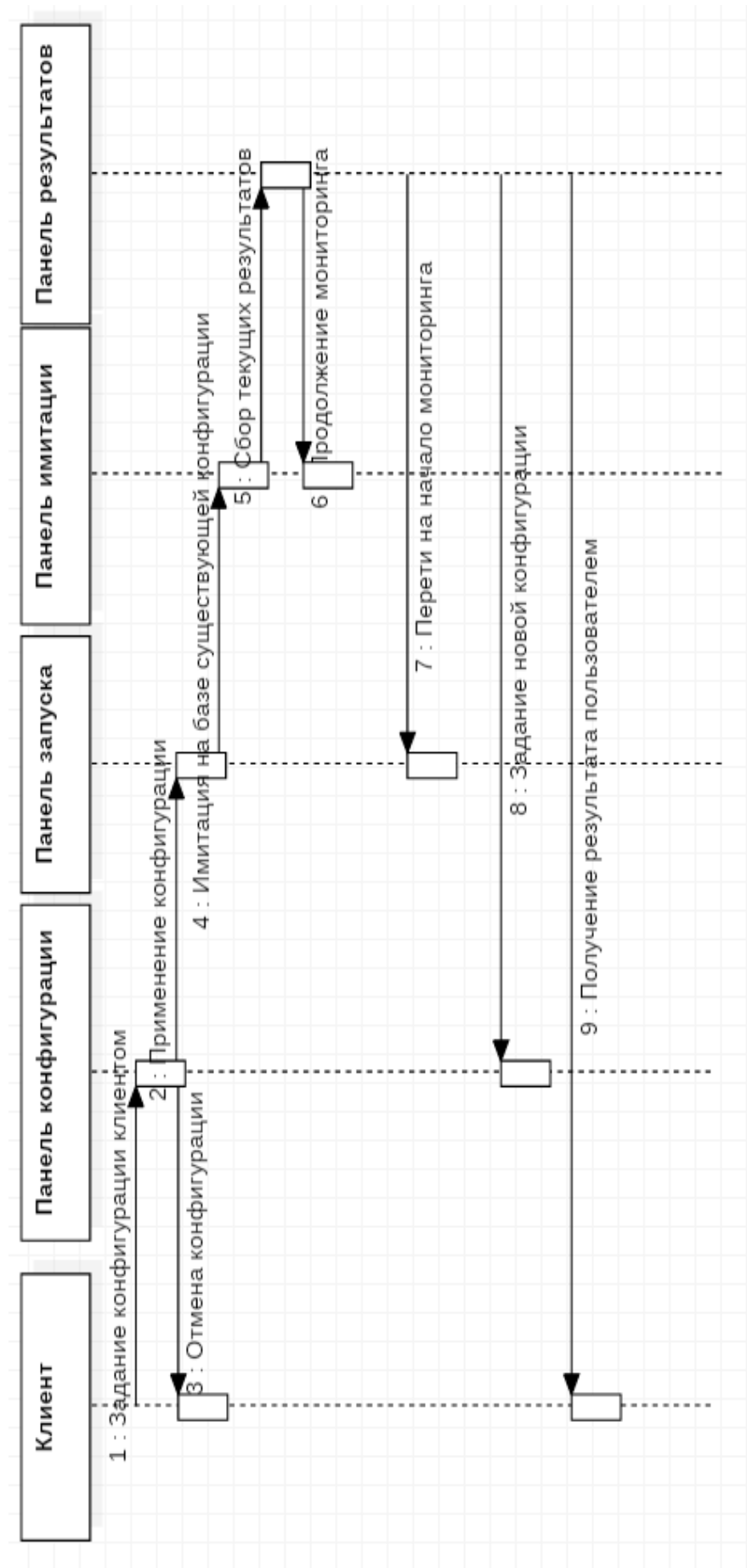


Рисунок 1 – Диаграмма последовательностей имитационной модели



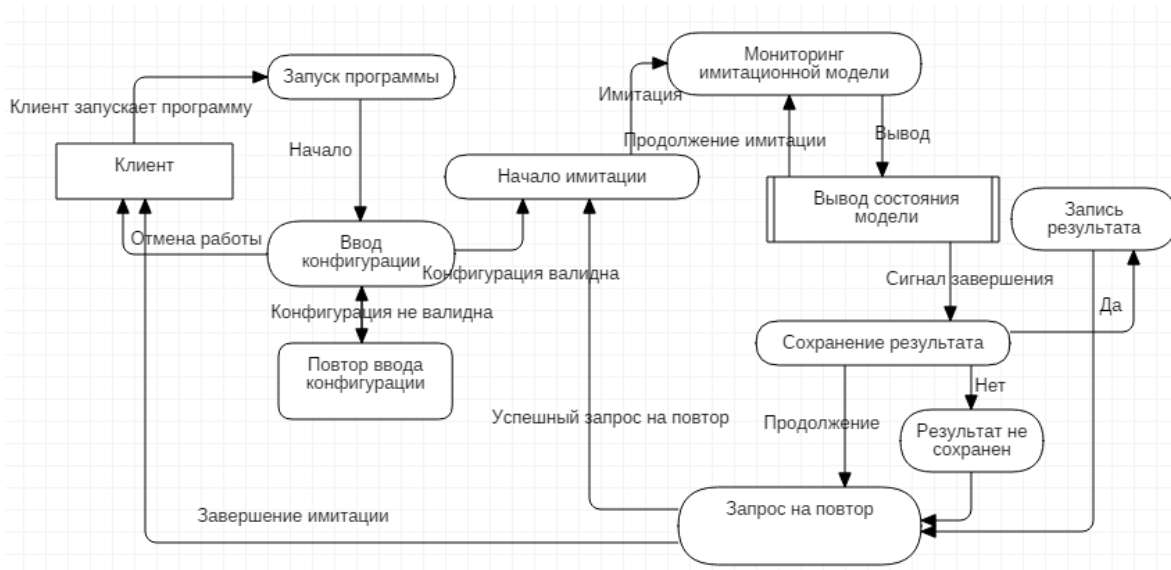


Рисунок 2 – Диаграмма потоков данных

– Информационные классы – специальные классы, которые берут на себя роль хранения информации, в зависимости от их объявления. В качестве информационных классов определены следующие классы: `Passenger`, `Floor`, `Elevator`, `House`.

– Компоненты загрузки информации – компоненты, которые берут на себя роль загрузки начальной конфигурации из файла и последующей передаче в компоновщик программы. В качестве компонентов загрузки определен семантический интерфейс `Loader` и ее реализации `PropertyLoader` и `XMLConfigLoader`.

– Компонент для сборки имитационной модели. Данный компонент выполняет роль порождения выполняемых компонентов в имитационной модели. В качестве входной информации компонент принимает информацию из загрузчика и на выходе он выдает созданные компоненты, которые будут принимать участие в моделировании. В качестве этого компонента определен класс `ElevatorTaskBuilder`.

– Компоненты исполнения модели – компоненты, которые являются управляющими в данной модели. Они несут в себе роль исполнения – выполняют определенный алгоритм работы модели. В качестве таких компонентов определены классы `ElevatorController`, `ElevatorTask`, `TransportationTask` и `Runner`.

– Компонент валидации системы. Этот компонент выполняет роль проверки компонентов имитационной модели на корректность выполнения (проверка на адекватность модели). С этой ролью справляется класс `Validator`.

– Компонент регистрации событий – элемент в имитационной модели, отвечающий за вывод информации о состоянии модели. Данный компонент регистрирует события на панель выполнения и в файл. В программе имитационной модели представлен классом `AppLogger`.

На рисунке 3 показано взаимодействие компонентов в имитационной модели.

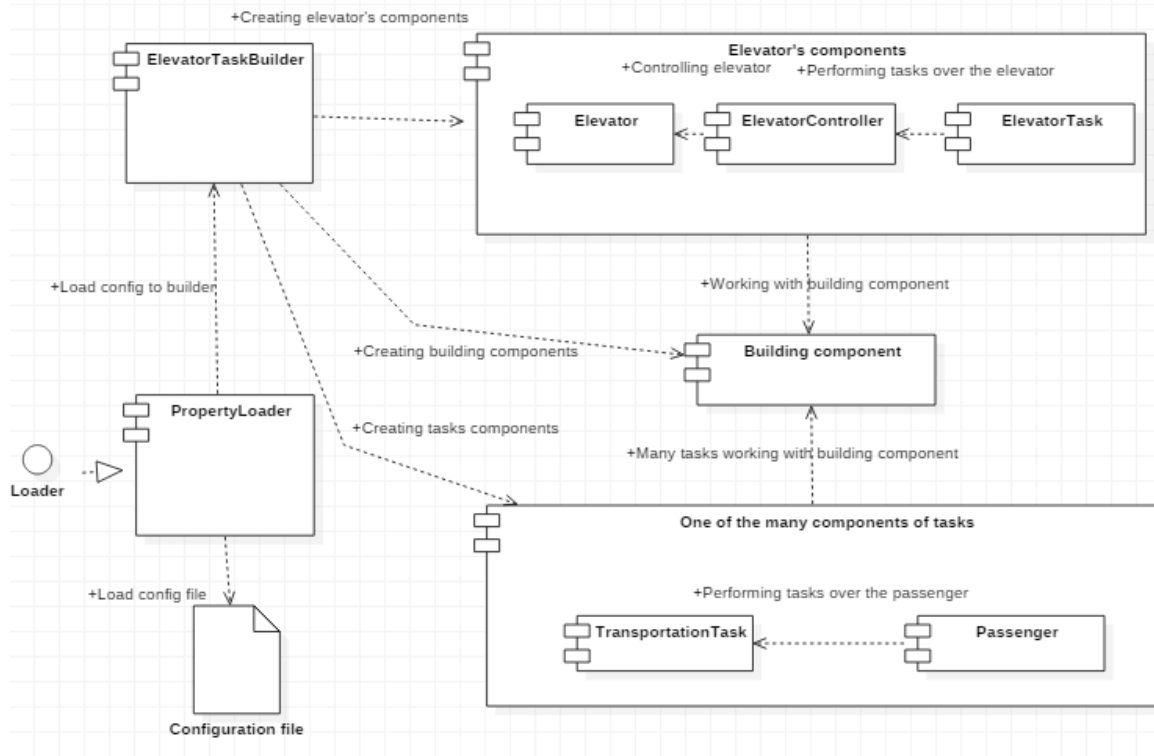


Рисунок 3 – Взаимодействие компонентов имитационной модели

## 2. Проведение имитационного эксперимента

В процессе проведения имитационного эксперимента программа имитационной модели вычисляет следующие отклики:

- средняя длина очереди на этажах здания;
- среднее время ожидания лифта пассажиром;
- коэффициент загрузки лифтов здания;
- коэффициент использования лифтов здания;
- количество перевезённых пассажиров.

Единица модельного времени – одна секунда. После проверки на адекватность и верификации программы имитационной модели для определения пропускной способности многоэтажного здания, была определена чувствительность откликов имитационной модели к варьированию входных параметров и переменных имитационной модели.

После проведения имитационного эксперимента для выборок откликов были проделаны стандартные процедуры по определению до-

верительных интервалов. Средние значения откликов, полученные в результате имитационного эксперимента по определению пропускной способности многоэтажного здания, представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Результаты имитационного эксперимента

№ п.п	Отклик	Значение	Единица измерения
1	длина очереди на этажах здания	1,3	Человек
2	время ожидания лифта пассажиром	32,6	Секунд
3	коэффициент загрузки лифтов здания	0,4	–
4	коэффициент использования лифтов здания	0,7	–
5	Общее количество перевезённых пассажиров	227	Человек

### Литература

1. Чечет, П.Л. Разработка имитационной модели движения лифта в многоэтажном доме / П.Л. Чечет, Н.С. Исаков // Материалы VI Республиканской научной конференции студентов, магистрантов и аспирантов «Актуальные вопросы физики и техники» 26 апреля 2017 г. Ч. 3. – Гомель, 2017. – С.78–79.

2. Левчук, Е.А. Технологии организации, хранения и обработки данных / Е.А. Левчук. – Мн.: Вышэйшая школа, 2005. – 239 с.

Электронное научное издание

# **ПРОБЛЕМЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИЗЛУЧЕНИЯ С ВЕЩЕСТВОМ**

V Международная научная конференция

**Посвящается академику Б. В. Бокутю**

(Гомель, 14–16 ноября 2018 года)

Материалы

В двух частях

Часть 2

Подписано к использованию 13.12.2018.

Объём издания 16,5 Мб.

Издатель и полиграфическое исполнение:  
учреждение образования  
«Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины».  
Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя,  
распространителя печатных изданий № 3/1452 от 17.04.2017.  
Специальное разрешение (лицензия) № 02330 / 450 от 18.12.2013.  
Ул. Советская, 104, 246019, Гомель.

<http://www.gsu.by>