БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

ЖУРНАЛ
БЕЛОРУССКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА

ФИЗИКА

JOURNAL
OF THE BELARUSIAN STATE UNIVERSITY

PHYSICS

Издается с января 1969 г.
Выходит три раза в год

Published since January, 1969.
One copy in four months

2 2017

МИНСК
БГУ

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Главный редактор — **АНИЩИК В. М.** – доктор физико-математических наук, профессор; декан физического факультета Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь.
E-mail: anishchik@bsu.by

Заместитель главного редактора — **ВОРОПАЙ Е. С.** – доктор физико-математических наук, профессор; заведующий кафедрой лазерной физики и спектроскопии физического факультета Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь.
E-mail: voropay@bsu.by

Ануфрик С. С. Гродненский государственный университет им. Янки Купалы, Гродно, Беларусь.

Бондаренко Г. Г. Московский институт электроники и математики Национального исследовательского университета «Высшая школа экономики», Москва, Россия.

Гусев О. К. Белорусский национальный технический университет, Минск, Беларусь.

Жуковский П. В. Люблинский технический университет, Люблин, Польша.

Казак Н. С. Институт физики им. Б. И. Степанова Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь.

Килин С. Я. Национальная академия наук Беларуси, Минск, Беларусь.

Кислицин С. Б. Институт ядерной физики Министерства энергетики Республики Казахстан, Алма-Ата, Казахстан.

Кононов В. А. СП «ЛОТИС ТИИ», Минск, Беларусь.

Кучинский П. В. НИУ «Институт прикладных физических проблем им. А. Н. Севченко» Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь.

Максименко С. А. НИУ «Институт ядерных проблем» Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь.

Малый С. В. Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь.

Маляревич А. М. Белорусский национальный технический университет, Минск, Беларусь.

Маскевич С. А. Международный государственный экологический институт им. А. Д. Сахарова Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь.

Машлан М. Оломоуцкий университет им. Палацкого, Оломоуц, Чехия.

Патрин А. А. Кошалинский технический университет, Кошалин, Польша.

Пенязьков О. Г. Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь.

Пилипенко В. А. Государственный центр «Белмикроанализ» филиала НТЦ «Белмикросистемы» ОАО «Интеграл» – управляющей компании холдинга «Интеграл», Минск, Беларусь.

Плетюхов В. А. Брестский государственный университет им. А. С. Пушкина, Брест, Беларусь.

Погребняк А. Д. Сумский государственный университет, Сумы, Украина.

Ремнев Г. Е. Томский политехнический университет, Томск, Россия.

Семченко И. В. Гомельский государственный университет им. Франциска Скорины, Гомель, Беларусь.

Толстик А. Л. Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь.

Федосюк В. М. ГНПО «Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению», Минск, Беларусь.

Хайнтцманн Р. Институт физической химии Йенского университета, Йена, Германия.

Шкадаревич А. П. Научно-производственное унитарное предприятие «Научно-технический центр “ЛЭМТ” БелОМО», Минск, Беларусь.

EDITORIAL BOARD

Editor-in-chief — **ANISHCHIK V. M.**, doctor of science (physics and mathematics), full professor; dean of the faculty of physics of the Belarusian State University, Minsk, Belarus.
E-mail: anishchik@bsu.by

Deputy editor-in-chief — **VOROPAY E. S.**, doctor of science (physics and mathematics), full professor; head of the department of laser physics and spectroscopy of the faculty of physics of the Belarusian State University, Minsk, Belarus.
E-mail: voropay@bsu.by

Anufrik S. S. Yanka Kupala State University of Grodno, Grodno, Belarus.
Bondarenko G. G. Moscow Institute of Electronics and Mathematics of the National Research University «Higher School of Economics», Moscow, Russia.
Gusev O. K. Belarusian National Technical University, Minsk, Belarus.
Zhukowski P. V. Lublin University of Technology, Lublin, Poland.
Kazak N. S. B. I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus.
Kilin S. Y. National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus.
Kislitsin S. B. Institute of Nuclear Physics of the Ministry of Energy of the Republic of Kazakhstan, Almaty, Kazakhstan.
Kononov V. A. «LOTIS TII», Minsk, Belarus.
Kuchinski P. V. A. N. Sevchenko Institute of Applied Physical Problems of the Belarusian State University, Minsk, Belarus.
Maksimenko S. A. Institute for Nuclear Problems of the Belarusian State University, Minsk, Belarus.
Maly S. V. Belarusian State University, Minsk, Belarus.
Malyarevich A. M. Belarusian National Technical University, Minsk, Belarus.
Maskevich S. A. International Sakharov Environmental Institute of the Belarusian State University, Minsk, Belarus.
Maslan M. Palacký University, Olomouc, Czech Republic.
Patryn A. A. Politechnika Koszalińska, Koszalin, Poland.
Penyazkov O. G. A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus.
Pilipenko V. A. JSC «Integral», Minsk, Belarus.
Pletyukhov V. A. Brest State University named after A. S. Pushkin, Brest, Belarus.
Pogrebnjak A. D. Sumy State University, Sumy, Ukraine.
Remnev G. E. Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia.
Semchenko I. V. Francisk Scorina Gomel State University, Gomel, Belarus.
Tolstik A. L. Belarusian State University, Minsk, Belarus.
Fedosyuk V. M. SSPA «Scientific and Practical Materials Research Centre of NAS of Belarus», Minsk, Belarus.
Heintzmann R. Institute of Physical Chemistry of the Jena University, Jena, Germany.
Shkadarevich A. P. Unitary Enterprise «STC "LEMT" of the BelOMO», Minsk, Belarus.

Оптика и спектроскопия

Optics and spectroscopy

УДК 535.3;535.135

ЭЛЕКТРИЧЕСКИ КОНТРОЛИРУЕМЫЕ АНИЗОТРОПНЫЕ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ВОЛНОВОДЫ

***И. А. ГОНЧАРЕНКО*[1)], *О. С. КАБАНОВА*[2)], *Е. А. МЕЛЬНИКОВА*[2)], *О. Г. РОМАНОВ*[2)], *И. И. РУШНОВА*[2)], *А. Л. ТОЛСТИК*[2)]**

[1)]*ГУО «Университет гражданской защиты МЧС Республики Беларусь», ул. Машиностроителей, 25, 220118, г. Минск, Беларусь*
[2)]*Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь*

Предложена технология создания электрически управляемых анизотропных волноводных жидкокристаллических структур на основе границ раздела двух жидкокристаллических областей, различающихся ориентацией директора. Разработаны тонкопленочные нематические жидкокристаллические волноводные элементы с перестраиваемыми параметрами и экспериментально установлены особенности возбуждения в них волноводного режима

Образец цитирования:
Гончаренко И. А., Кабанова О. С., Мельникова Е. А., Романов О. Г., Рушнова И. И., Толстик А. Л. Электрически контролируемые анизотропные жидкокристаллические волноводы // Журн. Белорус. гос. ун-та. Физика. 2017. № 2. С. 4–9.

For citation:
Goncharenko I. A., Kabanova O. S., Melnikova E. A., Romanov O. G., Rushnova I. I., Tolstik A. L. Electrically controlled anisotropic liquid crystal waveguides. *J. Belarus. State Univ. Phys.* 2017. No. 2. P. 4–9 (in Russ.).

Авторы:
Игорь Андреевич Гончаренко – доктор физико-математических наук, профессор; профессор кафедры естественных наук факультета подготовки научных кадров.
Ольга Сергеевна Кабанова – младший научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории нелинейной оптики и спектроскопии физического факультета.
Елена Александровна Мельникова – кандидат физико-математических наук, доцент; доцент кафедры лазерной физики и спектроскопии физического факультета.
Олег Геннадьевич Романов – кандидат физико-математических наук, доцент; заведующий кафедрой компьютерного моделирования физического факультета.
Ирина Ивановна Рушнова – младший научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории нелинейной оптики и спектроскопии физического факультета.
Алексей Леонидович Толстик – доктор физико-математических наук, профессор; профессор кафедры лазерной физики и спектроскопии физического факультета.

Authors:
Igor Goncharenko, doctor of science (physics and mathematics), full professor; professor at the department of natural sciences, faculty research training.
igor02@tut.by
Olga Kabanova, junior researcher at the research laboratory of nonlinear optics and spectroscopy, faculty of physics.
kabanovaos@bsu.by
Elena Melnikova, PhD (physics and mathematics), docent; associate professor at the department of laser physics and spectroscopy, faculty of physics.
melnikova@bsu.by
Oleg Romanov, PhD (physics and mathematics), docent; head of the department of computer modeling, faculty of physics.
romanov@bsu.by
Irina Rushnova, junior researcher at the research laboratory of nonlinear optics and spectroscopy, faculty of physics.
rushnova@bsu.by
Alexei Tolstik, doctor of science (physics and mathematics), full professor; professor at the department of laser physics and spectroscopy, faculty of physics.
tolstik@bsu.by

распространения световых полей. Методами компьютерного моделирования выполнены расчеты конфигурации электростатического поля, ориентации директора жидкого кристалла, изменения показателя преломления и распространения лазерных пучков в волноводных жидкокристаллических элементах. Проведены вычисления постоянных распространения и поперечного распределения полей направляемых мод в волноводных жидкокристаллических структурах при различных значениях управляющего напряжения и толщины жидкокристаллического слоя, что позволило определить условия формирования электрически управляемой жидкокристаллической волноводной структуры.

Ключевые слова: нематический жидкий кристалл; волноводное распространение; полное внутреннее отражение; рефрактивная граница; оптическая анизотропия.

ELECTRICALLY CONTROLLED ANISOTROPIC LIQUID CRYSTAL WAVEGUIDES

***I. A. GONCHARENKO*[a], *O. S. KABANOVA*[b], *E. A. MELNIKOVA*[b], *O. G. ROMANOV*[b], *I. I. RUSHNOVA*[b], *A. L. TOLSTIK*[b]**

[a]*Institute for Command Engineers of the Ministry for Emergency Situations of the Republic of Belarus, Mashinostroitelei street, 25, 220118, Minsk, Belarus*
[b]*Belarusian State University, Nezavisimosti avenue, 4, 220030, Minsk, Belarus*
Corresponding author: kabanovaos@bsu.by

In this paper the technology to generate the electrically controlled anisotropic liquid crystal (LC) waveguide structures based on the interface between two LC regions differing in the director orientations is put forward. Thin-film nematic LC waveguide elements with the adjustable parameters have been developed; the features of excitation of the light-field waveguide mode propagation in such elements have been demonstrated experimentally. Using computer simulation, the electrostatic field configuration, LC director orientation, changes in the refractive index, propagation of laser beams in the LC waveguide elements have been computed. The propagation constants and the transverse field distribution for the guided modes in LC waveguide structures have been calculated by the numerical methods at different control voltages and LC layer thicknesses making it possible to establish the formation conditions for the electrically controlled LC waveguide structure.

Key words: nematic liquid crystal; waveguide propagation; total internal reflection; refractive interface; optical anisotropy.

Уникальные свойства нематических жидких кристаллов делают их перспективными функциональными средами для создания новых интегрально-оптических устройств, таких как планарные и канальные волноводы [1–3], оптические переключатели [4; 5], аттенюаторы и поляризационные контроллеры [6], которые востребованы на современном рынке. Основной проблемой при создании таких элементов является задание ориентационного состояния директора жидкого кристалла, соответствующего определенному характеру формирования пространственной структуры светового поля на выходе устройства.

В результате экспериментов созданы и исследованы электрически управляемые анизотропные волноводные жидкокристаллические (ЖК) структуры, основанные на реализации эффекта полного внутреннего отражения (ПВО) излучения от рефрактивной границы раздела двух областей нематического жидкого кристалла с ортогональными ориентациями директора [7]. Для создания волноводных ЖК-устройств были использованы два метода:

1) метод текстурированного электрода – применение электродов специальной формы, позволяющих при подаче на ЖК-элемент внешнего управляющего напряжения сформировать в его плоскости пространственную модуляцию ориентации директора жидкого кристалла;

2) метод фотоориентации – создание в плоскости ЖК-элемента начальной планарно-ортогональной периодической ориентации директора жидкого кристалла на поверхности фоточувствительного полимерного слоя.

Схема экспериментальной установки для изучения особенностей волноводного режима распространения света в пространственно-структурированных ЖК-ячейках представлена на рис. 1 (см. цв. вклейку). В качестве источника излучения использовался He – Ne-лазер (*1*), генерирующий линейно-поляризованное излучение с расходимостью пучка 1,2 мрад и мощностью 15 мВт на длине волны 633 нм. Плавная

регулировка уровня мощности лазерного излучения осуществлялась светофильтром (*2*), обеспечивающим динамический диапазон пропускания от 90 до 1 %. Для повышения эффективности ввода лазерного излучения в торец волноводного ЖК-элемента использовался микрообъектив (*3*). Распространение электромагнитного излучения в волноводном ЖК-слое регистрировалось по свету, рассеянному на неоднородностях жидкого кристалла, при помощи микрообъектива (*4*) и камеры (*5*) прибора с зарядовой связью (ПЗС), позиционированной над плоскостью ячейки (*6*). Размеры области регистрации ПЗС-камеры составляют 3,8 × 3,0 мм с разрешением 1280 × 960 пк.

В эксперименте использовался положительный нематический ЖК-материал типа 1289, синтезированный в Научно-исследовательском институте органических полупроводников и красителей (Москва). Показатели преломления жидкого кристалла на длине волны 633 нм составляют $n_o = 1{,}52$ для обыкновенной волны и $n_e = 1{,}68$ – для необыкновенной волны.

Одним из способов реализации волноводных микроструктур в планарном ЖК-слое является использование структурированного электрода на подложке ЖК-ячейки [3]. Периодическое изменение показателя преломления в ЖК-слое, возникающее под действием внешнего электрического поля, обусловливает формирование управляемых ЖК-волноводов в ячейке. Глубина модуляции оптической анизотропии управляется внешним напряжением, приложенным к ячейке. При отключении внешнего электрического поля происходит исчезновение волноводных свойств ЖК-элемента.

Принципиальная схема волноводной ЖК-ячейки с текстурированным электродом представлена на рис. 2, *а* (см. цв. вклейку). Корпус ячейки составляют две стеклянные пластины (*1*). На одной из пластин (нижней) методом лазерной литографии сформирован электрод (*2*) в виде периодической структуры, представляющей собой чередующиеся полосы хрома шириной 10 мкм при ширине промежутка 10 мкм. Для визуализации пространственного распределения светового поля в тонкопленочном ЖК-слое на верхнюю пластину наносился прозрачный электропроводящий слой из окисла индия (ITO). Внутренняя поверхность пластин покрывалась слоем фотополимерного ориентанта (*3*) толщиной ~ 400 нм. Начальная планарная ориентация директора жидкого кристалла была реализована путем облучения натертого ориентанта неполяризованным УФ-излучением [8]. Подготовленные подложки склеивались фотополимерным клеем со спейсерами, которые представляют собой калиброванные по диаметру полимерные сферы. Толщина ЖК-слоя определялась диаметром спейсеров и составляла 20 мкм. Заправка ячейки нематическим жидким кристаллом осуществлялась в условиях изотропной фазы.

Картина распространения линейно-поляризованного вдоль оси *x* лазерного излучения в волноводной ЖК-ячейке, содержащей текстурированный электрод на подложке, представлена на рис. 2, *б* (см. цв. вклейку).

Принцип формирования управляемых волноводных каналов в изготовленном ЖК-элементе основан на реализации эффекта ПВО на границе раздела планарной и гомеотропной мезофаз. В условиях отсутствия внешнего напряжения ориентация молекул в тонкопленочном ЖК-слое является однородной планарной, поскольку директор направлен вдоль оси *z*. При распространении световой волны, линейно-поляризованной вдоль оси *x*, возбуждается обыкновенная волна ($n_o = 1{,}52$), претерпевающая дифракционную расходимость, т. е. имеет место быстрое убывание поля направляемой моды в планарном слое нематика (см. цв. вклейку, рис. 2, *б*).

При подаче на ячейку электрического напряжения, превышающего пороговое напряжение для перехода Фредерикса, начинается процесс переориентации директора в центре ЖК-слоя, находящегося в области структурированного электрода, т. е. имеет место изменение угла θ между директором $\vec{n}$ жидкого кристалла и вектором напряженности $\vec{E}$ падающей световой волны, как представлено на рис. 3 (см. цв. вклейку).

Показатель преломления для световой волны, поляризованной вдоль оси *x*, соответствует эффективному значению показателя преломления, превышающему величину показателя преломления для обыкновенной волны ($n_{\text{eff}}(\theta) \geq n_o$), при этом значение эффективного показателя преломления зависит от величины угла θ [3]:

$$n_{\text{eff}}(\theta) = \frac{n_e \cdot n_o}{\sqrt{n_e^2 \cdot \sin^2\theta + n_o^2 \cdot \cos^2\theta}}.$$

В смежных ЖК-областях, свободных от влияния внешнего электрического поля, ориентация директора остается планарной и для световой волны, поляризованной вдоль оси *x*, возбуждается обыкновенная волна с показателем преломления $n_o = 1{,}52$. Таким образом, формируются границы раздела двух ЖК-областей с различными ориентациями директора.

Согласно экспериментальным данным, представленным на рис. 2, *б* (см. цв. вклейку), при увеличении электрического напряжения, подаваемого на ЖК-элемент, длина распространения светового пучка в ЖК-ячейке возрастает. Это связано с тем, что при небольших напряжениях (например, $U = 1{,}2$ В) переориентация директора жидкого кристалла происходит только в центральной части слоя, вдали от подложек, что обусловливает проявление слабой волноводности в ячейке. Увеличение амплитуды внешнего напряжения сопровождается нелинейным уширением области ЖК-слоя (от центра слоя к подложкам), в пределах которой происходит переориентация директора жидкого кристалла и выполняется условие ПВО, необходимое для включения волноводного режима распространения света. Уже при трехкратном превышении порога перехода Фредерикса ($U = 3{,}5$ В) наблюдается устойчивый волноводный канал.

Для изготовления управляемых волноводных ЖК-ячеек с начальной планарно-ортогональной топологией директора был использован метод фотоориентации нематического ЖК-слоя при помощи фоторегистрирующих полимерных материалов [9]. Технология фотоориентации жидких кристаллов является бесконтактным методом, позволяющим реализовать анизотропные микроструктуры на поверхности фоточувствительных полимерных слоев. Поверхностная анизотропия в фотополимерном слое в виде периодических ориентирующих структур является оптически наведенной, поскольку индуцируется под воздействием экспонирования ориентанта поляризованным УФ-излучением через кварцевую амплитудную маску.

Схема ЖК-ячейки с оптически наведенными волноводными каналами представлена на рис. 4, *а* (см. цв. вклейку). Корпус ячейки состоит из двух стеклянных подложек, покрытых прозрачным электропроводящим слоем из ITO. На очищенные подложки наносился тонкий слой фоточувствительного полимера методом центрифугирования. Экспонирование подложки поляризованным УФ-излучением с длиной волны 254 нм и мощностью полного светового потока $P = 30$ мВт/см^2 осуществлялось в два этапа. В ходе выполнения первого этапа было осуществлено экспонирование ориентирующего слоя через кварцевую амплитудную фотомаску в течение 2 мин, что привело к фотосшиванию периодически ориентированных областей фоторегистрирующего слоя в соответствии с амплитудным профилем фотомаски. На втором этапе подложка с ориентантом поворачивалась на 90° относительно поляризации записывающего излучения и облучалась в течение 2 мин через однородную кварцевую пластину.

Картины распространения линейно-поляризованного вдоль оси y лазерного излучения с оптически индуцированными волноводными каналами при различных управляющих напряжениях представлены на рис. 4, *б* (см. цв. вклейку).

Из экспериментальных данных видно, что в условиях отсутствия внешнего электрического поля в соответствии с рис. 4, *а* (см. цв. вклейку), в ячейке сформирована система оптически наведенных волноводных каналов. При распространении поляризованного вдоль оси y излучения в данной структуре в тех областях ЖК-слоя, где направление директора совпадает с направлением вектора электрической напряженности световой волны, формируется необыкновенная волна с показателем преломления $n_e = 1{,}68$. Если направления директора и указанного вектора $\vec{E}$ перпендикулярны, возбуждается обыкновенная волна с показателем преломления $n_o = 1{,}52$. Таким образом, при $U = 0$ В реализуется режим волноводного распространения излучения, поляризованного вдоль оси y, за счет эффекта ПВО света от рефрактивной границы раздела ЖК-областей с ортогональными ориентациями директора. При подключении электрического поля к ЖК-ячейке ($U > U_{пор}$) в результате перехода Фредерикса промодулированная планарная ориентация директора заменяется однородной гомеотропной (вдоль оси x) и для геометрии, представленной на нижнем изображении рис. 4, *а* (см. цв. вклейку), возбуждается обыкновенная волна. Это приводит к разрушению волноводных каналов с ростом напряжения и выключению волноводного режима распространения света, как показано на рис. 4, *б* (см. цв. вклейку). При напряжении $U = 3{,}5$ В (трехкратное превышение над порогом перехода Фредерикса) волноводный режим распространения света полностью выключается и световой пучок претерпевает дифракционное расхождение.

Разработанная теоретическая модель позволяет рассчитывать конфигурацию электростатического поля, ориентацию директора жидкого кристалла и изменение показателя преломления жидкого кристалла в электрически управляемых волноводных элементах. Численное моделирование включало совместное решение трехмерного уравнения для распределения угла ориентации директора в объеме ячейки, полученного из условия минимума свободной энергии жидкокристаллического слоя и из уравнения Максвелла для распределения статического электрического поля между электродами [10].

Расчет пространственного распределения директора жидкого кристалла осуществлялся согласно уравнению [10]

$$K\left(\frac{\partial^2\theta}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\theta}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\theta}{\partial z^2}\right)-\frac{\Delta\varepsilon_{RF}E_{0x}^2}{2}\sin 2\theta-\frac{\Delta\varepsilon_{\text{opt}}\left|A_x\right|^2}{4}\sin 2\theta=0,$$

где K – упругая постоянная Франка; $\Delta\varepsilon_{RF} = \varepsilon_{\parallel RF} - \varepsilon_{\perp LF}$ – разность диэлектрических постоянных на частоте приложенного поля в направлении, параллельном и перпендикулярном директору жидкого кристалла; $\vec{E}_0$ – внешнее низкочастотное ($\nu \sim 1$ кГц) электрическое поле; θ – угол отклонения ЖК-молекул от их первоначальной планарной ориентации; $A_x(z=0) = A_{x0} \exp\left[-\frac{(x-x_0)^2 + (y-y_0)^2}{2r_0^2}\right]$ – амплитуда светового пучка на торце ЖК-ячейки; $\Delta\varepsilon_{\text{opt}} = \varepsilon_{\parallel \text{opt}} - \varepsilon_{\perp \text{opt}}$ – разность диэлектрических постоянных на оптической частоте в направлении, параллельном и перпендикулярном директору жидкого кристалла.

После нахождения пространственного распределения директора ЖК-слоя рассчитывается индуцированное изменение показателя преломления Δn по формуле

$$\Delta n = \left(n_{\text{eff}} - n_{\text{o}}\right) = \frac{n_{\text{e}} \cdot n_{\text{o}}}{\sqrt{n_{\text{o}}^2 \cdot \sin^2\theta(x, y) + n_{\text{e}}^2 \cdot \cos^2\theta(x, y)}} - n_{\text{o}},$$

где $n_{\text{o}} = 1{,}52$; $n_{\text{e}} = 1{,}68$.

Результаты рассчитанных пространственных структур показателя преломления для различных значений приложенного напряжения представлены на рис. 5, *а* (см. цв. вклейку). Расчеты проводились для ЖК-волновода, содержащего структурированный электрод на подложке (см. цв. вклейку, рис. 2, *а*). Ширина уединенного электрода полагалась равной 10 мкм, толщина ячейки составляла 20 мкм, что соответствовало условиям эксперимента. Проведенные расчеты показали, что в ЖК-слое формируется волноводное распределение показателя преломления. Пространственная конфигурация индуцированного волновода и глубина модуляции определяются значениями приложенного напряжения и толщины ЖК-ячейки. При этом конфигурация распределения показателя преломления жидкого кристалла в поперечном сечении слоя при приложении внешнего поля соответствует показателю преломления градиентного волновода.

Для определения ЖК-волноводной структуры были проведены расчеты постоянных распространения и поперечного распределения полей направляемых мод в волноводных ЖК-структурах при различных значениях управляющего напряжения и толщины ЖК-слоя. Для расчета применялся алгоритм на базе метода линий [11]. Пространственное распределение электрического поля светового пучка показано на рис. 5, *б* (см. цв. вклейку).

Без внешнего управляющего напряжения ($U = 0$ В) (см. цв. вклейку, рис. 2, *б*) волноводность отсутствует и вводимый пучок рассеивается при распространении в ЖК-слое. При напряжении $U = 1{,}2$ В наблюдается слабая волноводность (волноводный показатель преломления моды $n_{\text{в}} = 1{,}4901$), поле направляемой моды слабо сконцентрировано и практически распределено по всей ячейке. При этом наблюдаются большие потери на локализацию (коэффициент потерь $\alpha = 0{,}214$ дБ/м). Мощность направляемой моды быстро убывает. При напряжении $U = 1{,}2$ В отмечается средняя волноводность. Поле моды имеет четкую область локализации, которая, однако, сравнительно широкая, т. е. локализация поля средняя ($n_{\text{в}} = 1{,}4919$). Потери на локализацию $\alpha = 0{,}0015$ дБ/м. Мода заметно ослабляется. При напряжении $U = 3{,}5$ В и больше наблюдается хорошая волноводность ($n_{\text{в}}$ равен 1,5064; 1,5293 и 1,5515 соответственно). Потери на локализацию пренебрежимо малы: $\alpha = 0{,}0002$ дБ/м для напряжения 3,5 В, и еще меньше они для 5 и 7 В. Световой пучок устойчиво распространяется вдоль волноводной структуры. При этом максимальная (пиковая) амплитуда моды в 3,0; 6,0 и 6,5 раза превышает амплитуду моды при напряжении $U = 1{,}2$ В соответственно (см. цв. вклейку, цветовые полосы на рис. 5, *б*).

Таким образом, в настоящей работе предложены методы создания ЖК-волноводов с управляемой топологией анизотропии и реализован режим волноводного распространения линейно-поляризованного света в таких структурах. Теоретически и экспериментально исследованы условия возбуждения режима волноводного распространения излучения в зависимости от управляющего напряжения на ЖК-элементе. Проведенные исследования демонстрируют возможность создания портативных ЖК-устройств с поляризационно-чувствительными волноводными каналами для пространственного управления световыми полями.

Библиографические ссылки

1. *Maksimochkin A. G.*, *Pasechnik S. V., Maksimochkin G. I., et al.* Electrically controlled waveguide mode in LC layer for fiber optic applications // Opt. Commun. 2010. Vol. 283. P. 3136–3141.

2. *Shenoy M. R., Sharma M., Sinda A.* An electrically controlled nematic liquid crystal core waveguide with a low switching threshold // J. Lightwave Technol. 2015. Vol. 33. P. 1948–1953.

3. *Мельникова Е. А., Кабанова О. С.* Поляризационно-чувствительные волноводные каналы в нематическом жидком кристалле // Вестн. БГУ. Сер. 1, Физика. Математика. Информатика. 2016. № 2. С. 48–51.

4. *Melnikova E. A., Tolstik A. L., Rushnova I. I., et al.* Electrically controlled spatial-polarization switch based on patterned photoalignment of nematic liquid crystals // Appl. Opt. 2016. Vol. 55, № 23. P. 6491–6495.

5. *Maksimochkin A. G., Pasechnik S. V., Tsvetkov V. A., et al.* Electrically controlled switching of light beams in the plane of liquid crystal layer // Opt. Commun. 2007. Vol. 270. P. 273–279.

6. *Chigrinov V. G.* Liquid Crystal applications in photonics // Front. Optoelectron. 2010. Vol. 3, issue 1. P. 103–107.

7. *Komar A. A., Tolstik A. L., Melnikova E. A., et al.* Optical switch based on the electrically controlled liquid crystal interface // Appl. Opt. 2015. Vol. 54, № 16. P. 5130–5135.

8. *Могильный В. В., Станкевич А. И., Трофимова А. В.* Ориентация жидкокристаллического мономера полимерами с бензальдегидными группами // Вестн. БГУ. Сер. 1, Физика. Математика. Информатика. 2014. № 2. С. 17–22.

9. *Mahilny U., Trofimova A., Stankevich A., et al.* New photocrosslinking polymeric materials for liquid crystal photoalignment // Nonlinear Phenom. in complex syst. 2013. Vol. 16, № 1. P. 79–85.

10. *Assanto G., Fratalocchi A., Pecceanti M.* Spatial solitons in nematic liquid crystals: from bulk to discrete // Opt. Express. 2007. Vol. 15, № 8. P. 5248–5259.

11. *Muravsky A., Murauski A., Chigrinov V., et al.* Integrated liquid crystal waveguide in polarization maintaining regime // Proc. ICTON'2007 (Rome, 1–5 July, 2007). Rome, 2007. Vol. 2. P. 74–79.

References

1. Maksimochkin A. G., Pasechnik S. V., Maksimochkin G. I., et al. Electrically controlled waveguide mode in LC layer for fiber optic applications. *Opt. Commun.* 2010. Vol. 283. P. 3136–3141.

2. Shenoy M. R., Sharma M., Sinda A. An electrically controlled nematic liquid crystal core waveguide with a low switching threshold. *J. Lightwave Technol.* 2015. Vol. 33. P. 1948–1953.

3. Melnikova E. A., Kabanova O. S. Polarization-sensitive waveguide channels in nematic liquid crystals. *Vestnik BGU. Ser. 1, Fiz. Mat. Inform.* 2016. No. 2. P. 48–51 (in Russ.).

4. Melnikova E. A., Tolstik A. L., Rushnova I. I., et al. Electrically controlled spatial-polarization switch based on patterned photoalignment of nematic liquid crystals. *Appl. Opt.* 2016. Vol. 55, No. 23. P. 6491–6495.

5. Maksimochkin A. G., Pasechnik S. V., Tsvetkov V. A., et al. Electrically controlled switching of light beams in the plane of liquid crystal layer. *Opt. Commun.* 2007. Vol. 270. P. 273–279.

6. Chigrinov V. G. Liquid Crystal applications in photonics. *Front. Optoelectron.* 2010. Vol. 3, issue 1. P. 103–107.

7. Komar A. A., Tolstik A. L., Melnikova E. A., et al. Optical switch based on the electrically controlled liquid crystal interface. *Appl. Opt.* 2015. Vol. 54, No. 16. P. 5130–5135.

8. Mahilny U. V., Stankevich A. I., Trofimova A. V. Alignment of liquid crystalline monomer by polymers with benzaldehyde groups. *Vestnik BGU. Ser. 1, Fiz. Mat. Inform.* 2014. No. 2. P. 17–22 (in Russ.).

9. Mahilny U., Trofimova A., Stankevich A., et al. New photocrosslinking polymeric materials for liquid crystal photoalignment. *Nonlinear Phenom. in complex syst.* 2013. Vol. 16, No. 1. P. 79–85.

10. Assanto G., Fratalocchi A., Pecceanti M. Spatial solitons in nematic liquid crystals: from bulk to discrete. *Opt. Express.* 2007. Vol. 15, No. 8. P. 5248–5259.

11. Muravsky A., Murauski A., Chigrinov V., et al. Integrated liquid crystal waveguide in polarization maintaining regime. *Proc. ICTON'2007* (Rome, 1–5 July, 2007). Rome, 2007. Vol. 2. P. 74–79.

Статья поступила в редколлегию 04.11.2016.
Received by editorial board 04.11.2016.

УДК 535.371

ЛАЗЕРНО-ИНДУЦИРОВАННАЯ ФЛУОРЕСЦЕНТНАЯ ДИАГНОСТИКА КАРИЕСА ЗУБОВ

Е. С. ВОРОПАЙ [1)]***, М. П. САМЦОВ*** [2)]***, Л. С. ЛЯШЕНКО*** [1)]***,***
А. В. БУТВИЛОВСКИЙ [3)]***, В. Р. ГАЙФУЛЛИНА*** [3)]***, М. В. БОБКОВА*** [1)]

[1)]*Белорусский государственный университет,*
пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь
[2)]*НИУ «Институт прикладных физических проблем им. А. Н. Севченко» БГУ,*
ул. Курчатова, 7, 220108, г. Минск, Беларусь
[3)]*Белорусский государственный медицинский университет,*
пр. Дзержинского, 83, 220016, г. Минск, Беларусь

Приведены результаты исследований спектрально-люминесцентных характеристик поверхностей твердых тканей зубов *in vitro* с патологией и в норме при использовании для возбуждения излучения лазерных источников с $\lambda = 514{,}5$ нм или $\lambda = 684$ нм. Определено, что при возбуждении излучением аргонового лазера с $\lambda = 514{,}5$ нм максимум спектра флуоресценции здоровой ткани зуба расположен на длине волны 568 нм, полуширина полосы составляет 122 нм; для пораженной кариесом области зуба максимум флуоресценции расположен на длине волны $\lambda = 655$ нм, полуширина полосы достигает 192 нм. Показано, что для кариесных тканей при использовании спектрометрического комплекса, в котором для возбуждения флуоресценции используется излучение полупроводникового лазера с длиной волны 684 нм, спектры флуоресценции по форме и положению совпадают со спектром здоровых тканей (максимум – на длине волны 755 нм, полуширина – 75 нм), но при этом на порядок выше интенсивность свечения. Установлено, что при использовании для возбуждения излучения с длиной волны 684 нм возможно обнаружение не только поверхностного, но и глубоко расположенного кариеса. Представленные данные свидетельствуют об эффективности использования для диагностики кариеса зубов метода лазерно-индуцированной флуоресценции, который позволяет осуществлять оптическое «зондирование» состояния зубов.

Ключевые слова: зубная эмаль; кариес; твердые ткани зуба; лазерно-индуцированная флуоресценция; диагностика.

Благодарность. Исследования выполнены при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проекты Ф16Р-131, Ф16Р-209, Ф16МВ-006) и Министерства образования Республики Беларусь.

Образец цитирования:
Воропай Е. С., Самцов М. П., Ляшенко Л. С., Бутвиловский А. В., Гайфуллина В. Р., Бобкова М. В. Лазерно-индуцированная флуоресцентная диагностика кариеса зубов // Журн. Белорус. гос. ун-та. Физика. 2017. № 2. С. 10–16.

For citation:
Voropay E. S., Samtsov M. P., Lyashenko L. S., Butvilovsky A. V., Haifulina V. R., Bobkova M. V. Laser-induced fluorescent diagnostics of dental caries. *J. Belarus. State Univ. Phys.* 2017. No. 2. P. 10–16 (in Russ.).

Авторы:
Евгений Семенович Воропай – доктор физико-математических наук, профессор; заведующий кафедрой лазерной физики и спектроскопии физического факультета.
Михаил Петрович Самцов – доктор физико-математических наук, доцент; заведующий лабораторией спектроскопии.
Людмила Сергеевна Ляшенко – кандидат физико-математических наук; доцент кафедры лазерной физики и спектроскопии физического факультета.
Александр Валерьевич Бутвиловский – кандидат медицинских наук; доцент 2-й кафедры терапевтической стоматологии стоматологического факультета.
Виктория Радиковна Гайфуллина – ассистент 2-й кафедры терапевтической стоматологии стоматологического факультета.
Мария Владимировна Бобкова – студентка физического факультета.

Authors:
Eugene Voropay, doctor of science (physics and mathematics), full professor; head of the department of laser physics and spectroscopy, faculty of physics.
voropay@bsu.by
Michael Samtsov, doctor of science (physics and mathematics), docent; head of the laboratory of spectroscopy.
samtsov@bsu.by
Lyudmila Lyashenko, PhD (physics and mathematics); associate professor at the department of laser physics and spectroscopy, faculty of physics.
lyashenko@bsu.by
Alexandr Butvilovsky, PhD (medical); associate professor at the 2nd department of therapeutic dentistry, faculty of dentistry.
alexbutv@rambler.ru
Viktoriya Haifulina, assistant at the 2nd department of therapeutic dentistry, faculty of dentistry.
viktoria.haifullina@gmail.com
Maria Bobkova, student at the faculty of physics.
map.bmv@mail.ru

LASER-INDUCED FLUORESCENT DIAGNOSTICS OF DENTAL CARIES

***E. S. VOROPAY*[a], *M. P. SAMTSOV*[b], *L. S. LYASHENKO*[a], *A. V. BUTVILOVSKY*[c], *V. R. HAIFULINA*[c], *M. V. BOBKOVA*[a]**

[a]*Belarusian State University, Nezavisimosti avenue, 4, 220030, Minsk, Belarus*
[b]*A. N. Sevchenko Institute of Applied Physical Problems of Belarusian State University, Kurchatova street, 7, 220108, Minsk, Belarus*
[c]*Belarusian State Medical University, Dzerzhinskogo avenue, 83, 220016, Minsk, Belarus*
Corresponding author: lyashenko@bsu.by

This paper presents the results obtained *in vitro* in studies of the spectral and luminescence characteristics for the surfaces of hard dental tissues in the norm and with pathologies when using for radiation excitation the laser sources with the wavelength $\lambda = 514.5$ or $\lambda = 684$ nm. It is shown that, on excitation by an argon laser with $\lambda = 514.5$ nm, a maximum of a fluorescence spectrum for the normal dental tissue is located at 568 nm, the band halfwidth coming to 122 nm. A maximum of fluorescence for the caries affected dental area is found at the wavelength $\lambda = 655$ nm, the halfwidth coming to 192 nm. It is demonstrated that, with the use of a spectrometric system using radiation of a semiconductor laser with the wavelength 684 nm for fluorescence excitation, the form and position of fluorescence spectra for carious tissues is identical to that for the normal tissues (with a maximum at 755 nm at the halfwidth 75 nm) but the fluorescence intensity is higher by the order of magnitude. It is found that, on excitation at the wavelength 684 nm, there is a possibility to reveal not only the surface but also the deep-lying caries. The data obtained point to the effectiveness of the proposed laser-induce fluorescence method for diagnostication of dental caries owing to the realization of optical probing of dental health.

Key words: enamel; caries; hard dental tissues; laser-induced fluorescence; diagnostics.

Acknowledgements. The research was supported by Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (projects F16R-131, F16R-209, F16MB-006) and Ministry of Education of the Republic of Belarus.

Введение

Кариес относится к одной из наиболее встречающихся патологий твердых тканей зуба. Социальная актуальность лечения этого заболевания определяется его большим распространением среди населения не только нашей страны, но и мира. Никаких трудностей не составляет диагностика кариесного процесса на поздних стадиях, когда поражения тканей можно выявить невооруженным глазом. Однако успех лечения данного заболевания, как и многих других, определяющим образом зависит от его обнаружения на самой ранней стадии развития. Это обусловлено используемыми методами диагностики. Наряду со многими традиционными способами большие возможности связываются с методом лазерно-возбуждаемой флуоресценции, являющимся одним из неинвазивных способов идентификации патологических изменений биотканей. Метод флуоресцентной диагностики начальных кариесных поражений основан на анализе различий в спектрах флуоресценции интактных и пораженных кариесным процессом твердых тканей зуба, а также на изменении интенсивности флуоресценции по мере прогрессирования кариесного процесса.

В настоящее время проводятся исследования флуоресценции здоровых и патогенных твердых тканей зуба [1–4]. Присутствующие в кариесной области микроорганизмы способны производить флуорофоры в качестве побочных продуктов их метаболизма [5]. В работах [3; 4] установлено, что более интенсивная флуоресценция необратимых кариозных поражений обусловлена наличием в них повышенной концентрации производных порфирина как продуктов жизнедеятельности кариесогенной микрофлоры. Несмотря на обилие данных, относящихся к изучению спектрально-люминесцентных свойств твердых зубных тканей как интактных, так и патологических, остаются нерешенными проблемы выбора оптимальной методики и диагностической аппаратуры для обнаружения кариесных процессов.

Объекты и методика исследования

Объектами экспериментов были семь зубов, удаленные по медицинским показаниям, содержащие здоровую эмаль и видимые кариесные пятна коричневого и более темного цветов (рис. 1). Исследования проводились для образцов зубов с различной степенью повреждений как с явно выраженной областью потемнения, так и без заметных потемнений. Анализировались спектры флуоресценции *in vitro* твердых зубных тканей, интактных и пораженных кариозным процессом различной степени тяжести, при возбуждении их светом лазерных источников.

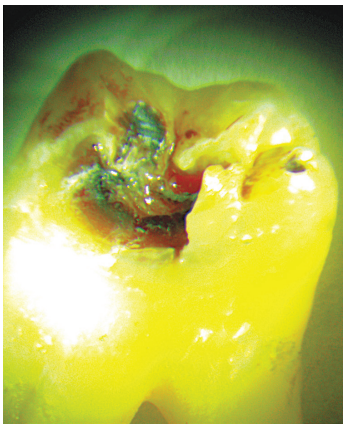


Рис. 1. Исследуемый образец экстрагируемого зуба

Fig. 1. Samples of the extracted teeth under study

Измерения спектров флуоресценции и анализ их формы выполнялись на спектрометре Ramalog (США), ряд измерений были выполнены с использованием разработанного спектрометрического комплекса [6]. Возбуждение флуоресценции в спектрометре Ramalog осуществлялось излучением входящего в комплект спектрометра аргонового лазера с длиной волны 514 нм и мощностью на выходе до 350 мВт. С использованием фокусирующей системы при фокусировке лазерного излучения на поверхность образца возможно достижение пространственного разрешения на уровне 100 мкм. Регистрация флуоресценции при всех измерениях проводилась под углом 180° (геометрия обратного рассеяния). Измерения проходили как в визуально пораженных областях структуры зуба, так и в здоровых. Полученные спектры флуоресценции обрабатывались с использованием программного обеспечения с электронными таблицами (Origin 7.0, *OriginLab*, США). При необходимости повышения чувствительности дифференциации между различными стадиями кариесного процесса проводилось разложение полученных спектров флуоресценции на кривые Гаусса, что позволяло выделить спектры испускания здоровой и пораженной зубных тканей. В использованном при измерениях спектрометрическом комплексе возбуждение спектров флуоресценции осуществлялось полупроводниковым лазером с длиной волны излучения 684 нм и мощностью на выходе 10 мВт. Для уменьшения уровня рассеянного света в приборе использовался светофильтр, пропускающий излучение с длинами волн более 720 нм. Подвод возбуждающего излучения к испытуемой поверхности и сбор света флуоресценции в спектрометре выполнялись с помощью световода. Наконечник световода был защищен слоем пленки ПВХ для предотвращения перекрестного загрязнения. Измерения проводились при комнатной температуре в отсутствие источников рассеянного света.

Результаты исследования и их обсуждение

Для определения спектрально-люминесцентных характеристик различных поверхностей зуба проведены исследования *in vitro* при использовании для возбуждения флуоресценции излучением аргонового лазера с длиной волны 514 нм. Интенсивность (*I*) флуоресценции приведена в относительных единицах. Полученные спектры флуоресценции для интактной поверхности, визуально наиболее темной, пораженной кариесом области представляют собой достаточно широкие полосы с выраженными, различающимися по длине волны максимумами. Для здоровой ткани зуба максимум спектра флуоресценции расположен на длине волны 568 нм (рис. 2, *1*), полуширина полосы составляет 122 нм. Максимум флуоресценции пораженной кариесом области расположен на длине волны 655 нм, полуширина полосы достигает 192 нм (см. рис. 2, *2*). В этом случае наблюдается различие в относительных интенсивностях

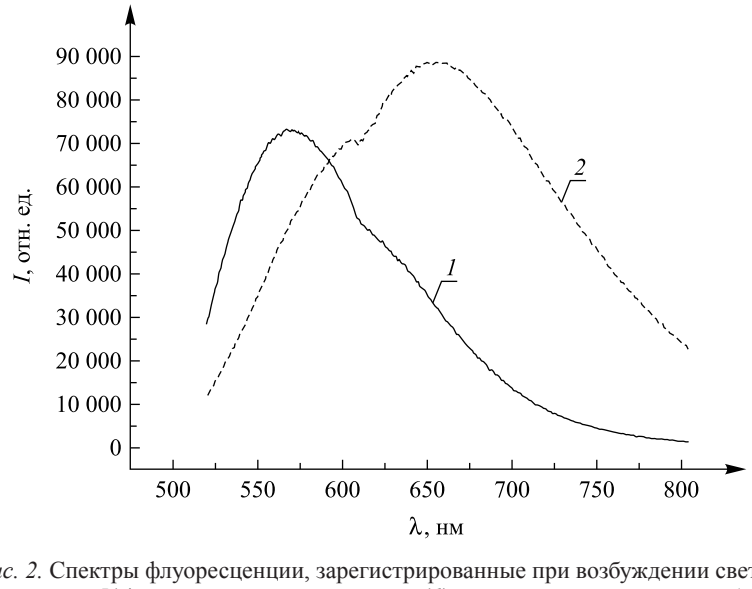


Рис. 2. Спектры флуоресценции, зарегистрированные при возбуждении светом с длиной волны 514 нм интактной поверхности (*1*) и визуально пораженной области (*2*)

Fig. 2. Fluorescence spectra recorded on light excitation (514 nm) for the intact surface (*1*), visually affected area (*2*)

флуоресценции исследуемых областей. При сканировании пораженного кариесом зуба спектры флуоресценции для разных точек отличаются по форме и положению максимума. Для более сильно поврежденных кариесом тканей вклад коротковолновой полосы в суммарный спектр уменьшается. В спектре испускания неглубокого кариозного поражения светло-коричневого цвета проявляется полоса испускания и здоровой ткани (рис. 3, *2*). Это может быть свидетельством того, что лазерное излучение проникает сквозь толщину слоя кариеса и достигает здоровых тканей.

Для полученных спектров испускания проведено разложение полосы *2* на рис. 3 на кривые Гаусса, что позволило выявить области спектра, соответствующие здоровой и патологической тканям. Максимумы полученных после преобразования спектров соответствуют положению максимума в спектре флуоресценции здоровой (см. рис. 3, *4*) и кариозной тканей (см. рис. 3, *3*) соответственно.

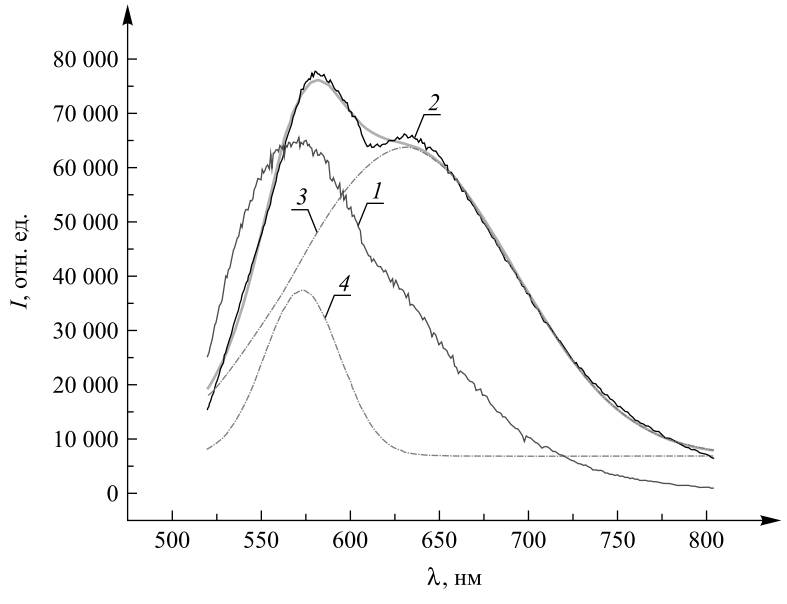


Рис. 3. Спектры флуоресценции, зарегистрированные при возбуждении светом с длиной волны 514 нм интактной поверхности (*1*), визуально пораженной области (*2*); результат разложения кривой *2* (*3*, *4*)

Fig. 3. Fluorescence spectra recorded on light excitation (514 nm) for the intact surface (*1*) and visually healthy area (*2*); results for decomposition of curve *2* (*3*, *4*)

Взаимодействие возбуждающего света с тканью определяется как длиной волны возбуждающего источника, так и оптическими свойствами ткани-мишени [7]. Проходя через различные участки зуба, лазерный луч частично проникает в глубоколежащие ткани, частично отражается. В работах [8; 9] показано, что ослабление интенсивности прошедшего через образец света экспоненциально уменьшается с увеличением длины волны света (рис. 4). Инфракрасное излучение меньше поглощается и рассеивается эмалью, что способствует увеличению глубины обнаружения кариесных разрушений. Для обнаружения скрытого кариесного поражения важно, чтобы излучение глубже проникало в твердые ткани зуба.

При проведении облучения поверхности зуба не всегда удается избежать облучения прилегающей области десны из-за особенностей строения челюсти и геометрических параметров оптического световода. В связи с этим на регистрируемый сигнал флуоресценции может оказывать влияние собственная флуоресценция биологических тканей, обусловленная 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 [11], 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 кариесного образования или скрытого кариеса может быть излучение в области большей прозрачности биоткани, менее эффективно возбуждающее флуоресценцию интактной биоткани [12].

Согласно изложенным выше рассуждениям для исследования спектрально-люминесцентных свойств твердых тканей зуба в разработанном спектрометрическом комплексе в качестве источника излучения выбран полупроводниковый лазер с длиной волны 684 нм. Спектры флуоресценции *in vitro* различных

областей зуба при возбуждении светом данного источника приведены на рис. 5. 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 и положение максимума остаются близкими по форме для здоровых и пораженных кариесным процессом твердых тканей зуба. Тем не менее неповрежденные и пораженные твердые ткани существенно различаются по величине регистрируемого сигнала флуоресценции. Наименьшей интенсивностью флуоресценции обладает интактная поверхность зубов. Интенсивность флуоресценции возрастает с увеличением степени кариесной 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 (рис. 6, *1*).

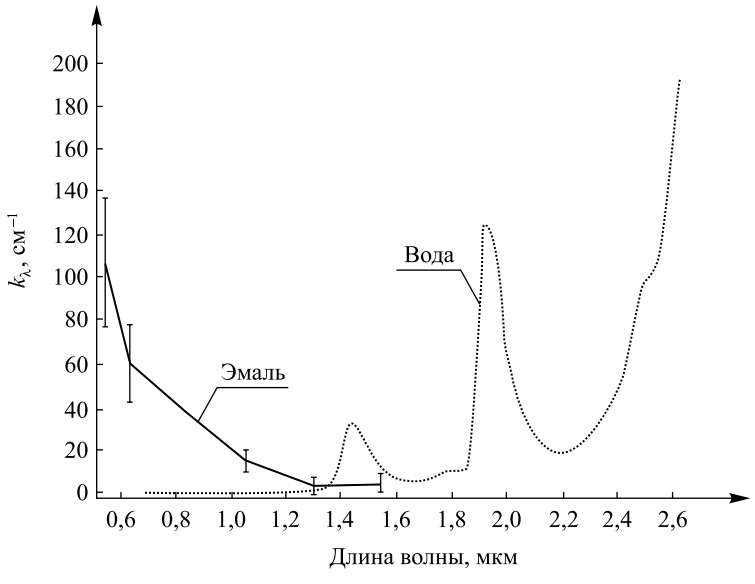


Рис. 4. Спектры поглощения эмали зуба человека – сплошная линия [8]; воды – пунктирная линия [10]. *k* – коэффициент ослабления

Fig. 4. Absorption spectra for human enamel – solid line [8]; for water – dotted line [10]. *k* – the attenuation coefficient

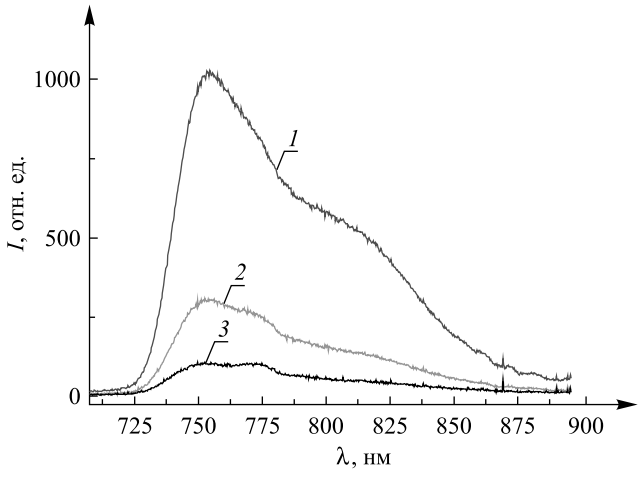


Рис. 5. Спектры флуоресценции, зарегистрированные при возбуждении светом с длиной волны 684 нм пораженной поверхности (*1*), на границе пораженной области (*2*) и интактной поверхности (*3*)

Fig. 5. Fluorescence spectra recorded on light excitation (684 nm) for the affected surface (*1*), at the affected area interface (*2*), for the intact surface (*3*)

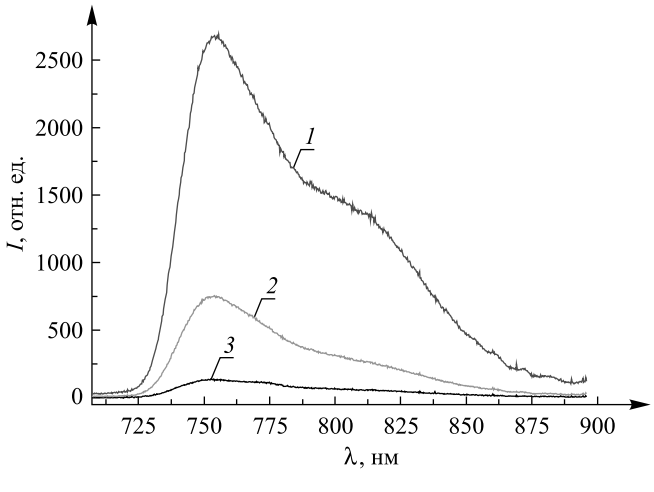


Рис. 6. Спектры флуоресценции, зарегистрированные при возбуждении светом с длиной волны 684 нм зубного камня (*1*), границы с зубным камнем (*2*) и интактной поверхности (*3*)

Fig. 6. Fluorescence spectra recorded on light excitation (684 nm) for dental calculus (*1*), at the dental calculus interface (*2*), for the intact surface (*3*)

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 интенсивностью флуоресценции интактной поверхности свидетельствует о наличии проблемы в диагностике: кариес это или зубной камень. Для определения природы регистрируемого свечения проводилась очистка поверхности зубов. При этом для отдельных образцов после очистки интенсивность флуоресценции значительно уменьшалась и становилась сопоставимой с интенсивностью флуоресценции интактной поверхности. Высокая же интенсивность спектра флуоресценции после очистки поверхности от отложений зубного камня свидетельствовала о проявлении кариесного участка.

Таким образом, представленные данные свидетельствуют об эффективности использования для диагностики кариеса зубов метода лазерно-индуцированной флуоресценции, который позволяет осуществить оптическое «зондирование» поверхности зуба. Результаты, полученные при использовании двух лазерных источников, позволили определить спектроскопические характеристики, которые можно использовать для установления наличия кариесных поражений. Обнаружение патологий при использовании для возбуждения аргонового лазера основано на регистрации спектра флуоресценции, состоящего из двух компонент, соответствующих норме и кариесу, разнесенных в спектральном диапазоне. Использование спектрометрического комплекса с полупроводниковым лазером для возбуждения позволяет определять по изменению интенсивности свечения наличие поражений – интактных и кариесных областей зубной поверхности.

При разработке аппаратуры для клинического применения необходимо учитывать, что она должна давать точные, четко воспроизводимые результаты, быть портативной и находиться в доступной ценовой категории. Разработанный портативный спектрометрический комплекс обладает указанными свойствами и позволяет эффективно выявлять патологии твердых тканей зуба.

Заключение

Установлено, что применение метода лазерно-возбуждаемой флуоресценции позволяет определять ранние кариесные изменения. Использование в разработанном спектрометрическом комплексе для возбуждения лазерного источника с длиной волны 684 нм обеспечивает возможность обнаружения скрытого кариеса, так как это излучение приходится на область прозрачности тканей зуба, что позволяет зарегистрировать сигнал флуоресценции не только от кариеса на поверхностной области, но и от более глубокого поражения. Использование компактного портативного спектрометрического комплекса позволяет эффективно выявлять патологии твердых зубных тканей посредством анализа различий в уровнях интенсивности свечения интактных и кариесных областей зубной поверхности, а также проводить дифференциацию тяжести кариесного процесса.

Библиографические ссылки

1. *Ekstrand K., Qvist V., Thylstrup A.* Light microscope study of the effect of probing in occlusal surfaces // Caries Res. 1987. Vol. 21. P. 368–374.

2. *Hibst R., Paulus R., Lussi A.* Detection of oclusal caries by laser fluorescence: Basic and clinical investigations // Med. Laser Appl. 2001. Vol. 16, issue 3. P. 205–213.

3. *Sailer R., Paulus R., Hibst R.* Analysis of carious lesions and subgingival calculi by fluorescence spectroscopy // Caries Res. 2001. Vol. 35, № 4. P. 267.

4. *Buchalla W.* Comparative fluorescence spectroscopy shows differences in noncavitated enamel lesions // Caries Res. 2005. Vol. 39, № 2. P. 150–156.

5. *Koenig K., Schneckenburger H.* Laser induced autofluorescence for medical diagnosis // J. Fluoresc. 1994. Vol. 4, issue 1. P. 17–40.

6. *Самцов М. П., Радько А. Е., Каплевский К. Н. и др.* Лазерный спектрометрический комплекс для флуоресцентной диагностики области локализации опухолей // Квантовая электроника : материалы V Междунар. науч.-техн. конф. (Минск, 22–25 нояб. 2004 г.). Минск, 2004.

7. *Petruk V., Kvaternyuk S., Bolyuh B., et al.* The optical diagnostics of parameters of biological tissues of human intact skin in near-infrared range // Proc. SPIE, Photonics Appl. Astron., Commun., Ind., High-Energy Phys. Exp. 2016. Vol. 100313. P. 100313C-1–100313C-7.

8. *Fried D., Glena R. E., Featherstone J. D., et al.* Nature of light scattering in dental enamel and dentin at visible and near-infrared wavelengths // Appl. Opt. 1995. Vol. 34, issue 7. P. 1278–1285.

9. *Jones R. S., Huynh Gigi D., Jones G. C., et al.* Near-infrared transillumination at 1310-nm for the imaging of early dental decay // Opt. Express. 2003. Vol. 11, issue 18. P. 2259–2265.

10. *Hale G. M., Querry M. R.* Optical constants of water in the 200-nm to 200-μm wavelength region // Appl. Optics. 1973. Vol. 12, issue 3. P. 555–563.

11. *Wilson R. H., Nadeau K. P., Jaworski F. B., et al.* Review of short-wave infrared spectroscopy and imaging methods for biological tissue characterization // J. Biomed. Optics. 2015. Vol. 20, issue 3. P. 1–11.

12. *Воропай Е. С., Самцов М. П., Ляшенко Л. С.* Регистрация флуоресценции зондов на основе полиметиновых красителей в тканях *in vivo* // Журн. Белорус. гос. ун-та. Физика. 2017. № 1. С. 28–33.

References

1. Ekstrand K., Qvist V., Thylstrup A. Light microscope study of the effect of probing in occlusal surfaces. *Caries Res.* 1987. Vol. 21. P. 368–374. DOI: 10.1159/000261041.

2. Hibst R., Paulus R., Lussi A. Detection of oclusal caries by laser fluorescence: Basic and clinical investigations. *Med. Laser Appl.* 2001. Vol. 16, issue 3. P. 205–213. DOI: 10.1078/1615-1615-00024.

3. Sailer R., Paulus R., Hibst R. Analysis of carious lesions and subgingival calculi by fluorescence spectroscopy. *Caries Res.* 2001. Vol. 35, No. 4. P. 267.

4. Buchalla W. Comparative fluorescence spectroscopy shows differences in noncavitated enamel lesions. *Caries Res.* 2005. Vol. 39, No. 2. P. 150–156. DOI: 10.1159/000083162.

5. Koenig K., Schneckenburger H. Laser induced autofluorescence for medical diagnosis. *J. Fluoresc.* 1994. Vol. 4, issue 1. P. 17–40. DOI: 10.1007/BF01876650.

6. Samtsov M. P., Rad'ko A. E., Kaplevskii K. N., et al. Lazernyi spektrometricheskii kompleks dlya fluorestsentnoi diagnostiki oblasti lokalizatsii opukholei. *Kvantovaya elektronika* : materialy V Mezhdunar. nauchn.-tekhn. konf. (Minsk, 22–25 Novemb., 2004). Minsk, 2004 (in Russ.).

7. Petruk V., Kvaternyuk S., Bolyuh B., et al. The optical diagnostics of parameters of biological tissues of human intact skin in near-infrared range. *Proc. SPIE, Photonics Appl. Astron., Commun., Ind., High-Energy Phys. Exp.* 2016. Vol. 100313. P. 100313C-1–100313C-7. DOI: 10.1117/12.2249345.

8. Fried D., Glena R. E., Featherstone J. D., et al. Nature of light scattering in dental enamel and dentin at visible and near-infrared wavelengths. *Appl. Opt.* 1995. Vol. 34, issue 7. P. 1278–1285. DOI: 10.1364/AO.34.001278.

9. Jones R. S., Huynh Gigi D., Jones G. C., et al. Near-infrared transillumination at 1310-nm for the imaging of early dental decay. *Opt. Express.* 2003. Vol. 11, issue 18. P. 2259–2265. DOI: 10.1364/OE.11.002259.

10. Hale G. M., Querry M. R. Optical constants of water in the 200-nm to 200-µm wavelength region. *Appl. Optics.* 1973. Vol. 12, issue 3. P. 555–563. DOI: 10.1364/AO.12.000555.

11. Wilson R. H., Nadeau K. P., Jaworski F. B., et al. Review of short-wave infrared spectroscopy and imaging methods for biological tissue characterization. *J. Biomed. Optics.* 2015. Vol. 20, issue 3. P. 1–11. DOI: 10.1117/1.JBO.20.3.030901.

12. Voropay E. S., Samtsov M. P., Lyashenko L. S. Recording of fluorescence from the probes based on polymethine dyes in the tissues *in vivo*. *J. Belarus. State Univ. Phys.* 2017. No. 1. P. 28–33 (in Russ.).

Статья поступила в редколлегию 27.12.2016.
Received by editorial board 27.12.2016.

УДК 533.9.082.5;621.373.826;621.793.79

ПРИМЕНЕНИЕ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ ВЫСОХШИХ КАПЕЛЬ ПЛАЗМЫ КРОВИ В ДИАГНОСТИКЕ И ЛЕЧЕНИИ ОПУХОЛЕЙ МОЗГА

***Ж. И. БУЛОЙЧИК*[1)], *Г. Т. МАСЛОВА*[1)], *В. В. КОРЗЮК*[1)], *М. А. СЕРГЕЙ*[1)], *А. С. МАВРИЧЕВ*[2)], *Л. А. ДЕРЖАВЕЦ*[2)]**

[1)]*Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь*
[2)]*Республиканский научно-практический центр онкологии и медицинской радиологии им. Н. Н. Александрова, 223040, агрогородок Лесной, Минский р-н, Беларусь*

Методом атомно-эмиссионной многоканальной спектрометрии проведен анализ образцов плазмы крови пациентов с опухолями мозга. Дана интегральная оценка метаболизма жизненно необходимых элементов. Обнаружено значительное повышение содержания алюминия, железа, кальция, цинка у всех пациентов. Получены полуколичественные результаты пространственного распределения кальция по поверхности и в слоях высохшей капли плазмы крови. Выявлена корреляция между распределением кальция по поверхности и объему образцов и тяжестью заболевания. На примере анализа систем белок – нитрит кальция или белок – нитрат кальция продемонстрирована возможность оценки изменения транспортных функций альбумина в зависимости от токсичности анионов. Предложенный метод позволяет количественно оценить изменения в белковых центрах и является оперативным чувствительным инструментом в диагностике и процессе лечения опухолевых заболеваний мозга.

Ключевые слова: атомно-эмиссионный спектральный анализ; сдвоенные лазерные импульсы; пространственное распределение кальция, плазма крови.

Образец цитирования:
Булойчик Ж. И., Маслова Г. Т., Корзюк В. В., Сергей М. А., Мавричев А. С., Державец Л. А. Применение атомно-эмиссионной спектрометрии высохших капель плазмы крови в диагностике и лечении опухолей мозга // Журн. Белорус. гос. ун-та. Физика. 2017. № 2. С. 17–26.

For citation:
Buloichik J. I., Maslova G. T., Korzyuk V. V., Sergei M. A., Mavrichev A. S., Derzhavets L. A. Using of atomic-emission spectrometry of the dried blood plasma drops in diagnosis and treatment of brain tumors. *J. Belarus. State Univ. Phys.* 2017. No. 2. P. 17–26 (in Russ.).

Авторы:
Жанна Игнатьевна Булойчик – кандидат химических наук; старший научный сотрудник кафедры физической оптики физического факультета.
Галина Трофимовна Маслова – кандидат биологических наук; доцент кафедры физиологии человека и животных биологического факультета.
Виктория Владимировна Корзюк – студентка биологического факультета. Научный руководитель – Г. Т. Маслова.
Мария Александровна Сергей – студентка биологического факультета. Научный руководитель – Г. Т. Маслова.
Анатолий Сергеевич Мавричев – доктор медицинских наук; заместитель директора по лечебной работе.
Лилия Александровна Державец – кандидат биологических наук; заведующий клинико-диагностической лабораторией.

Authors:
Janne Buloichik, PhD (chemistry); senior researcher at the department of physical optics, faculty of physics.
zajogin_an@mail.ru
Galina Maslova, PhD (biology); associate professor at the department of human and animal physiology, faculty of biology.
qhalina.maslova@mail.ru
Victoria Korzyuk, student at the faculty of biology.
victoria_privalova@mail.ru
Mariya Sergei, student at the faculty of biology.
mari_bio_95@mail.ru
Anatoli Mavrichev, doctor of science (medical); deputy director for clinical practice.
zajogin_an@mail.ru
Liliya Derzhavets, PhD (biology), head of the clinical diagnostic laboratory.
zajogin_an@mail.ru

USING OF ATOMIC-EMISSION SPECTROMETRY OF THE DRIED BLOOD PLASMA DROPS IN DIAGNOSIS AND TREATMENT OF BRAIN TUMORS

J. I. BULOICHIK[a], *G. T. MASLOVA*[a], *V. V. KORZYUK*[a], *M. A. SERGEI*[a], *A. S. MAVRICHEV*[b], *L. A. DERZHAVETS*[b]

[a]*Belarusian State University, Nezavisimosti avenue, 4, 220030, Minsk, Belarus*
[b]*N. N. Alexandrov National Cancer Centre of Belarus, 223040, Lesnoy, Minsk district, Belarus*
Corresponding author: zajogin_an@mail.ru

With the use of the multichannel atomic-emission spectrometry method, the samples of blood plasma obtained from the patients with brain tumors have been analyzed. The integral estimation of metabolism of the essential elements is given. It has been found that the content of aluminum, iron, calcium, zink was significantly increased for all patients. Semiquantitative results for the calcium distribution over the surface and within the layers of the dried blood-plasma drops have been obtained. It has been revealed that the surface and in depth distribution of calcium in the samples correlates with severity of the disease. Based on analysis of the system albumin – calcium nitrite or – nitrate, the possibility to estimate changes in the transport functions of albumin depending on toxicity of anions has been demonstrated. The proposed method that enables one to estimate the changes in albuminous centers is an effective and sensitive instrument in diagnostication or in treatment of the brain tumors.

Key words: biological fluid; drop morphology; laser atomic-emission spectrometry; double laser pulses; spatial distribution; layer-by-layer analysis; calcium.

Введение

Лечение больных со злокачественными опухолями центральной нервной системы (ЦНС) – одна из сложных проблем нейроонкологии. Развитие злокачественной опухоли в организме-опухоленосителе вызывает специфические изменения в составе белков крови, которые характеризуются состоянием выраженной гипопротеинемии, обусловленной понижением уровня альбумина.

Хирургическое лечение является практически единственным жизнеспасающим и увеличивающим выживаемость нейроонкологических больных методом [1; 2].

В ряде клинических исследований показаны целесообразность и перспективность лучевой терапии в лечении больных со злокачественными внутримозговыми опухолями [2; 3]. Но при этом авторы отмечают непродолжительность клинического эффекта в большинстве наблюдений [2; 3]. В связи с этим широко используется сочетание лучевого и химиотерапевтического лечения [4–8].

В химиотерапии внутричерепных злокачественных опухолей, как ни при одной другой локализации новообразований, имеют значение пути и методы введения цитостатика [4–11]. При эндоликворном введении цитостатика происходит снижение уровня кальция и повышение уровня белка в спинномозговой жидкости (СМЖ). Общий уровень кальция плазмы крови снижается или повышается на 0,8 мг/100 г на каждый 1,0 г/100 г снижения или повышения уровня альбумина.

Установлено, что снижение концентрации кальция и повышение концентрации белка в спинномозговой жидкости отражают характер и интенсивность воздействия химиотерапии на функциональное состояние головного мозга больных злокачественными опухолями ЦНС. Поэтому определение динамики концентрации кальция и белка в биологической жидкости (БЖ) позволяет индивидуализировать локальную химиотерапию и прогнозировать ее эффективность.

При заболеваниях сорбционные и другие физико-химические свойства альбумина изменяются [12; 13]. К сожалению, способность альбумина связывать различные метаболиты в настоящее время в широкой клинической практике не оценивается. В то же время для клиницистов важно определение степени заблокированности центров связывания альбумина.

Оценка связывающей способности альбумина и соответствующих резервов транспортной функции альбумина может быть наиболее отчетливо продемонстрирована на примере связывания его с кальцием – одним из важнейших макроэлементов.

Кальций необходим для нормального сокращения мышц, проведения нервного импульса, выброса гормонов и свертывания крови. Он также способствует регуляции многих ферментов. Определение его в составе БЖ необходимо на всех стадиях заболевания.

В норме уровень кальция в плазме крови составляет 8,8–10,4 мг/100 г. С протеинами плазмы, в основном альбумином, связано около 40 % общего кальция крови. Остальные 60 % включают ионизированный кальций плюс комплекс кальция с фосфатом и цитратом. При клиническом лабораторном измерении обычно определяется общий кальций.

Считается, что ионизированный кальций обычно составляет примерно 50 % общего содержания кальция в плазме. В идеале необходимо определение ионизированного, или свободного, кальция, так как он является физиологически активной формой в плазме. Однако такое определение вследствие технических трудностей обычно проводится только у пациентов с подозрением на значительное нарушение связывания кальция протеинами.

В [8–11] отмечается, что при эндоликворном введении цитостатика происходит снижение уровня кальция и повышение уровня белка в спинномозговой жидкости (СМЖ), т. е. мониторинг уровня кальция и белка в ликворе может служить прогностическим критерием при оценке степени выраженности эффекта эндолюмбальной химиотерапии, что позволяет индивидуализировать дозу и ритм введения цитостатика.

В то же время следует отметить, что взятие проб СМЖ нередко используется в клинической практике, но в то же время это сложный и небезопасный метод диагностики в неврологии. Процедура предполагает определенный риск для здоровья пациента, поэтому делается только в исключительных случаях в условиях стационара.

Изменения связывающей способности альбумина достаточно широко представлены нами в работах по изучению пространственного распределения кальция в высохшей капле биологической жидкости при различных патологиях, что позволяет также оценивать долю ионизированного кальция [14; 15].

Цель настоящей работы – изучение возможности проведения мониторинга и оценки динамики изменения концентрации кальция в образцах плазмы крови пациентов с опухолью головного мозга (ОГМ) методами атомно-эмиссионной спектрометрии в качестве альтернативы аналогичному анализу СМЖ. Полученные данные могут характеризовать степень отклонений от нормы как связывающей способности альбумина, так и соотношения связанного и ионизированного кальция в процессе проведения лечения.

Методика эксперимента

Общее содержание жизненно необходимых элементов (ЖНЭ) в плазме крови определяли методом атомно-эмиссионной спектрометрии на приборе ЭМАС 200Д (Минск, Беларусь) [14]. Для проведения анализов использовали угольные электроды диаметром 6 мм марки ОСЧ-7-3 с цилиндрическим углублением диаметром 4 мм на торце. Анализируемые растворы плазмы крови в количестве 20 мкл наносили в углубление электрода и высушивали до сухого состояния под излучением ИК-лампы в течение 30–40 мин. Подготовленные пробы сжигали в дуге переменного тока (сила тока – 6 А).

Локальное пространственное распределение кальция в высохших каплях плазмы крови экспериментально изучено с использованием лазерного многоканального атомно-эмиссионного спектрометра LSS-1 (СП «ЛОТИС ТИИ», Беларусь) методом лазерной атомно-эмиссионной спектрометрии (ЛАЭМС). Каплю плазмы крови (10 мкл) наносили на обезжиренную пластинку из оргстекла, высушивали при комнатной температуре не менее 90 мин. Эксперименты были проведены в оптимальных условиях работы установки (энергия импульсов – 30 мДж, межимпульсный интервал – 8 мкс) [15]. Абляцию осуществляли через 0,6 мм. Размер точки повреждения лазерным лучом – примерно 0,10–0,15 мм. По диаметру пробы анализ проводили в 12 точках поверхности. Диаметр высохшей капли составлял около 6 мм.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Общее содержание ЖНЭ в образцах плазмы крови пациентов (1–5-й) с диагностированной опухолью головного мозга представлено в таблице. Содержание элементов установлено для доверительной вероятности 0,95. В конце таблицы приведены референтные концентрации (верхняя и нижняя границы) для каждого элемента в организме человека.

Определение общего содержания ЖНЭ позволяет оценить состояние организма человека, но полностью не дифференцирует картину. Приведенные в таблице данные выявляют явные отклонения содержания ЖНЭ от нормы у обследованных больных. Альбумин имеет связывающие сайты практически для всех катионов элементов. В пяти анализируемых образцах обнаружено значительно повышенное содержание алюминия, железа, цинка.

Следует отметить, что обычно альбумин не связывает железо (преимущественно – гемоглобин). Однако при патологиях, обусловленных нарушением функции альбумина, уровень нетрансферинсвязанного железа может повышаться [16].

Особое опасение вызывают 4-й и 5-й пациенты с аномальными концентрациями элементов в плазме. У них обнаружено критически низкое содержание кальция и меди, у 2-го и 3-го пациентов – существенно завышенное. Нормальное содержание меди чрезвычайно важно, так как константы сродства альбумина с этими ионами достаточно высокие. С ростом концентрации меди происходит увеличение степени олигомеризации альбумина и падение его лигандобразующей способности.

Концентрация элементов в плазме крови больных, мкг/100 г
Elemental concentration in blood plasma of the patients affected, μg/100 g

Пациент	Al	Mg	Ca	Fe	Cu	Zn
1-й	89	1719	11 626	810	112	1038
2-й	56	2350	21 321	1575	610	955
3-й	87	3000	39 758	1106	496	1023
4-й	67	1889	2199	762	3,5	287
5-й	7	4125	1472	489	20,6	259
Референтные значения:						
нижнее	0	1600	8800	36	69	90
верхнее	6	2500	10 400	144	142	120

Даже из приведенной общей картины содержания элементов видно, что отклонение концентрации ЖНЭ от нормы является серьезным сигналом наличия патологии в организме и связанных с этим изменений в процессах комплексообразования альбумина. По этой причине количественная оценка пространственного распределения макроэлементов, с которыми связаны процессы коагуляции белковых компонентов биологических жидкостей, очень важна, поэтому информативной БЖ является плазма крови, которая не лишена белковых и элементных компонентов. Ведущую роль в процессах коагуляции белка плазмы крови играют ионы кальция.

В настоящей работе для оценки процессов коацервации (скапливания и сцепления мелких капель) альбумина изучено пространственное распределение кальция в высохших каплях плазмы крови пациентов с диагнозом ОГМ.

Распределение интенсивности (I) линии Ca II (393,239 нм) в спектрах анализируемых высохших капель плазмы крови на поверхности и в слоях у 1–5-го пациентов представлено на рис. 1. Для сравнения приведено также пространственное и послойное распределение кальция в высохшей капле плазмы крови здорового человека (верхняя линия – суммарная интенсивность).

Очевидны существенные различия в характере распределения кальция в высохшей капле плазмы крови здорового человека и пациентов с ОГМ. У здорового человека кальций распределен только в верхнем слое поверхности высохшей капли, в центральной части капли оценивается доля ионизированного кальция. При равномерной диффузии раствора к краям в процессе испарения жидкости максимальная концентрация связанного кальция приходится на краевой белковый валик.

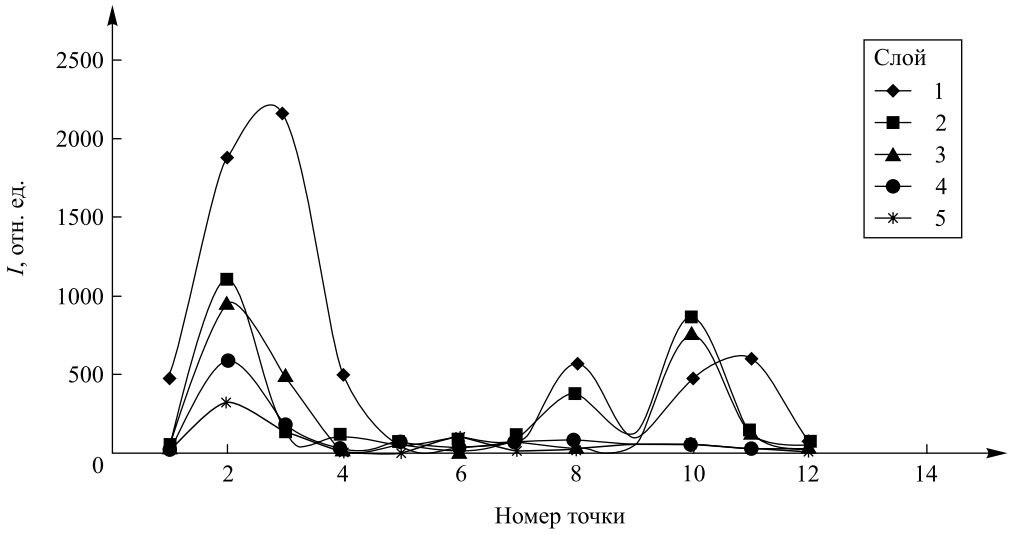
Сравнение интенсивностей показывает, что у больных с ОГМ концентрация кальция ниже, чем у здорового человека. Кроме того, из-за хаотичного образования центров коагуляции в высыхающих каплях плазмы крови пациентов наблюдается разброс концентрации как по поверхности, так и по слоям. Изменение конформации и связывающей способности альбумина при патологии приводит к аномальной коагуляции белка и увеличению концентрации кальция в более глубоких слоях, что совершенно нехарактерно для здорового человека.

Из полученных данных следует, что в наиболее критическом состоянии находятся 3, 4, 5-й пациенты, особенно 4-й. У этого пациента именно на нижний, пятый слой капли приходится самое высокое содержание кальция, т. е. процесс свертывания белка начинается в самых глубоких слоях сразу с момента начала высыхания капли. Транспортная функция альбумина ограниченна. В образовании комплексов в значительной степени также задействованы третий и четвертый слои. В высохшей капле плазмы 5-го пациента резкие всплески повышения концентрации наблюдаются в этих же слоях. Образование коацервата уже в третьем, четвертом и пятом слоях проявляется и у 3-го пациента.

У 1-го и 2-го пациентов процесс значительного структурирования белка происходит в верхних слоях. Наименьшие отклонения характерны для 1-го пациента: максимальные интенсивности кальция наблюдаются в двух верхних слоях, довольно энергично сформирован краевой белковый валик, что наиболее приближено к распределению интенсивностей в высохшей капле здорового человека. Из историй болезни выяснилось, что только 1-й пациент ограничился биопсией. Остальным пациентам было проведено хирургическое вмешательство, а затем и химиотерапия.

Наличие альбумина в крови в пределах физиологической нормы (45–55 % общего белка) далеко не всегда отражает его функциональную полноценность, в том числе и транспортную функцию. Связывающие центры альбумина могут быть блокированы токсичными лигандами.

а/*a*



б/*b*

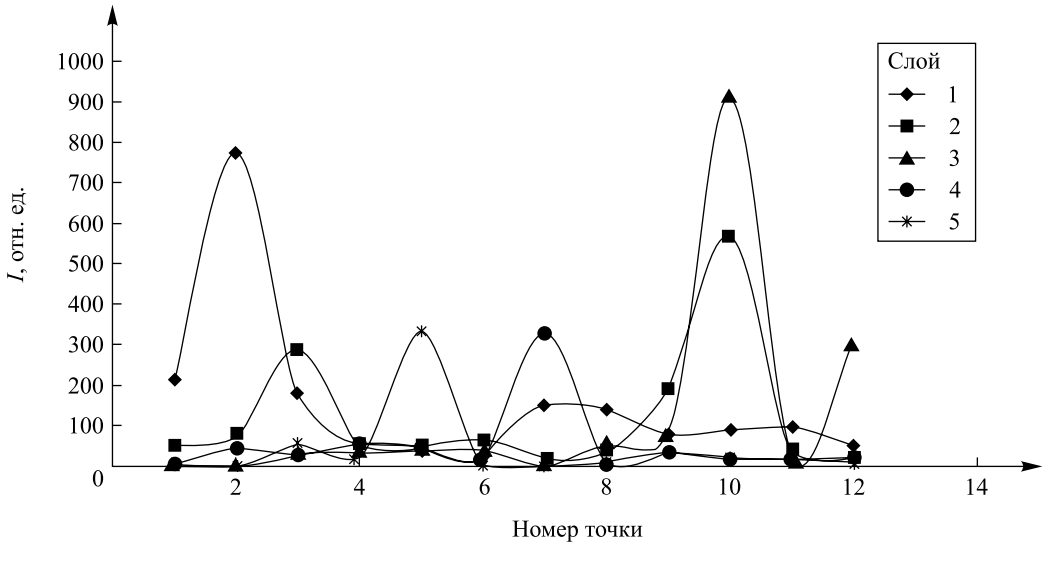


Рис. 1. Интенсивность линии Ca II (393,239 нм) в атомно-эмиссионных спектрах высохших капель плазмы крови пациентов с ОГМ (*а* – *б*)
(начало)

Fig. 1. The Ca II (393.239 nm) line intensities in atomic-emission spectra of the dried blood plasma drops for the affected (*a* – *b*)
(beginning)

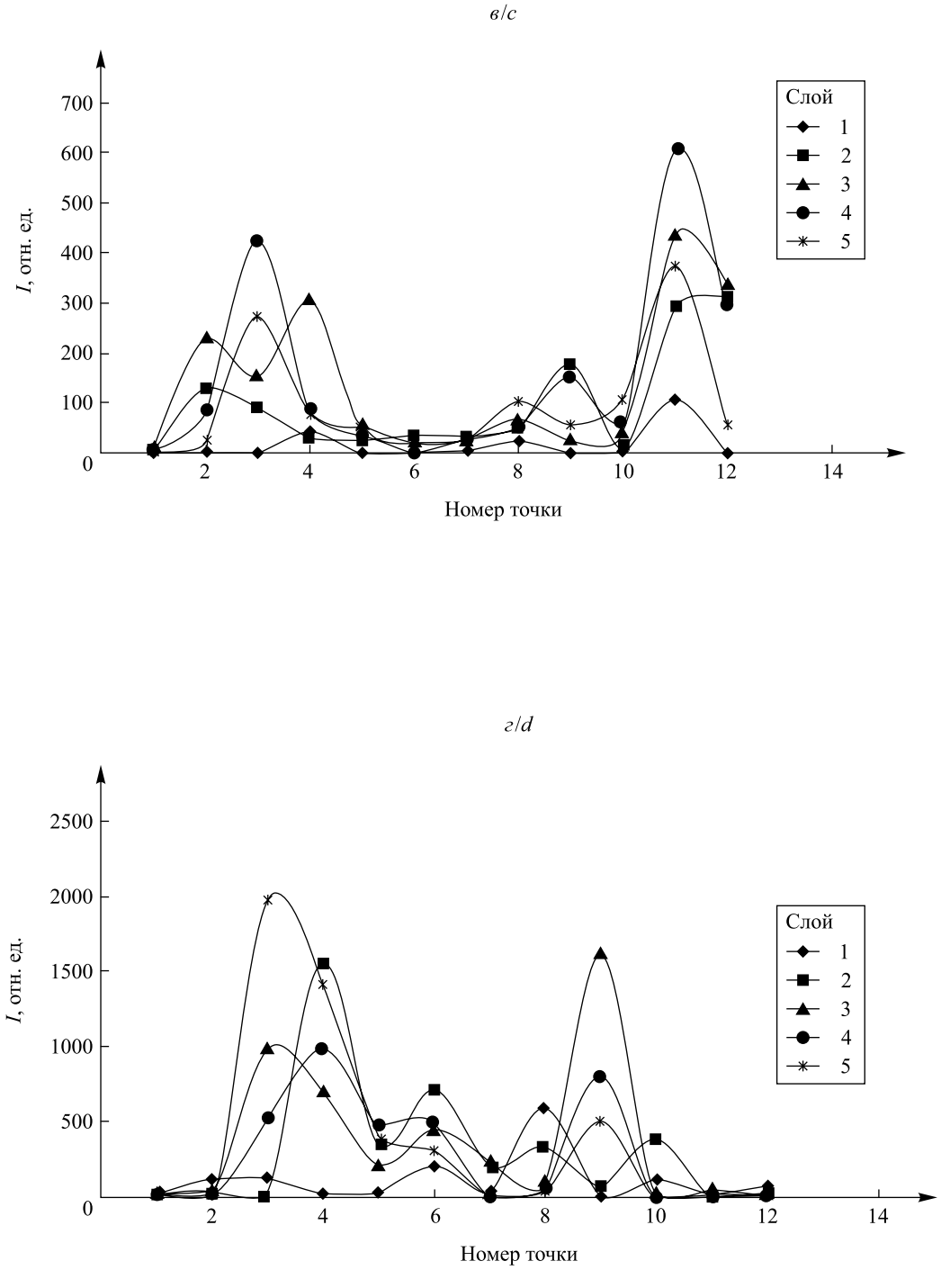
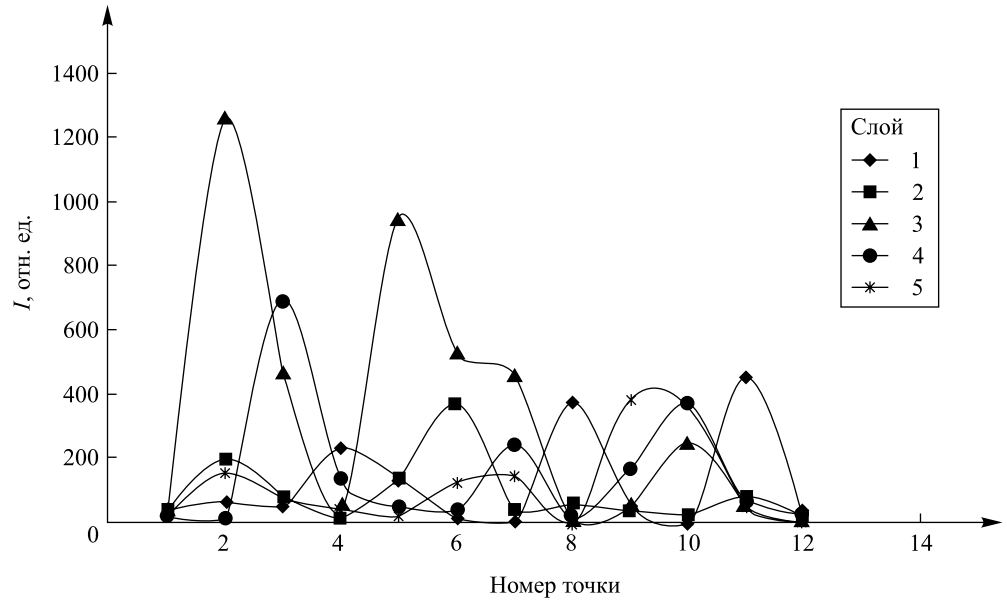


Рис. 1. Интенсивность линии Ca II (393,239 нм) в атомно-эмиссионных спектрах высохших капель плазмы крови пациентов с ОГМ (*в – г*)
(продолжение)

Fig. 1. The Ca II (393.239 nm) line intensities in atomic-emission spectra of the dried blood plasma drops for the affected (*c – d*)
(continuation)

д/*e*



e/*f*

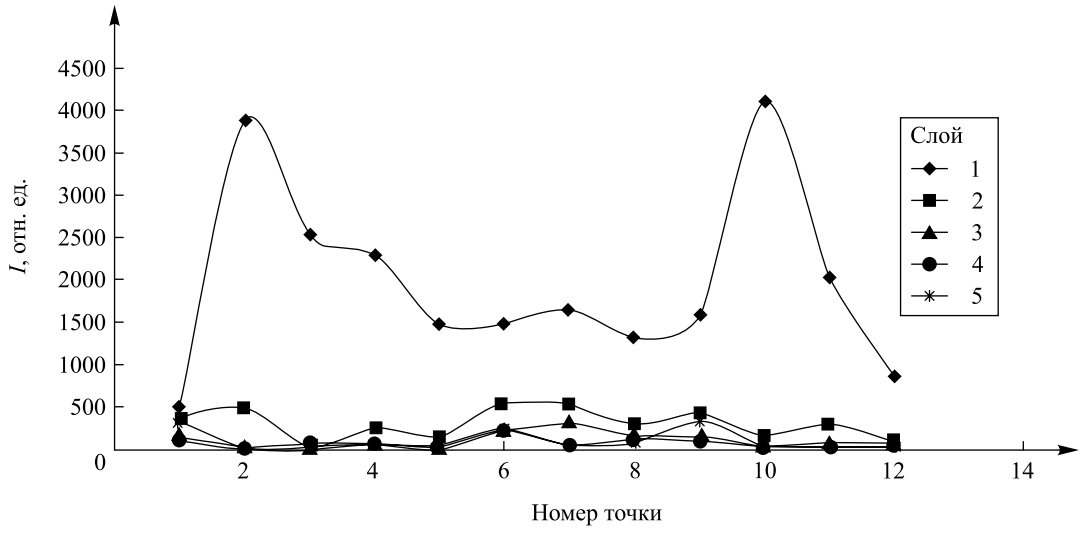


Рис. 1. Интенсивность линии Ca II (393,239 нм) в атомно-эмиссионных спектрах высохших капель плазмы крови пациентов с ОГМ (*д*) и здорового человека (*e*) (окончание)

Fig. 1. The Ca II (393.239 nm) line intensities in atomic-emission spectra of the dried blood plasma drops for the affected (*e*) and healthy people (*f*) (ending)

В организме человека возникший патологический процесс вызывает интоксикацию разной степени. Изменение количества и химической структуры тех или иных белков плазмы крови, в частности альбумина, при патологии изучено достаточно хорошо. Влияние токсичных агентов на примере исследования систем белок – нитрат кальция или белок – нитрит кальция изучено в работе [17], в которой автор уточняет, что альбумин обладает способностью образовывать комплексы с токсическими агентами, тем самым не позволяя им проявлять чрезмерную активность. Это влияет на конформационное состояние белковой глобулы альбумина, приводя к перестройкам и уменьшению ее транспортной способности. Предполагается, что изменение конформации альбумина происходит не только за счет действия самих нитрит-ионов на белковую глобулу, но и через продукты его диспропорционирования: NO и NO_3^-. Транспортная емкость альбумина резко снижается, что приводит к накоплению токсичных компонентов.

Для оценки транспортной способности альбумина нами проведено сравнение изменений в распределении кальция в высохших каплях стандартных модельных растворов. Использовали смесь 80 мкл куриного белка и 4 мкл 1 % водного раствора нитрита или нитрата кальция. На очищенную пластинку из оргстекла наносили 10 мкл тщательно перемешанной смеси, каплю высушивали при комнатной температуре в течение примерно 90 мин и анализировали как ее поверхность, так и слои. Результаты приведены на рис. 2.

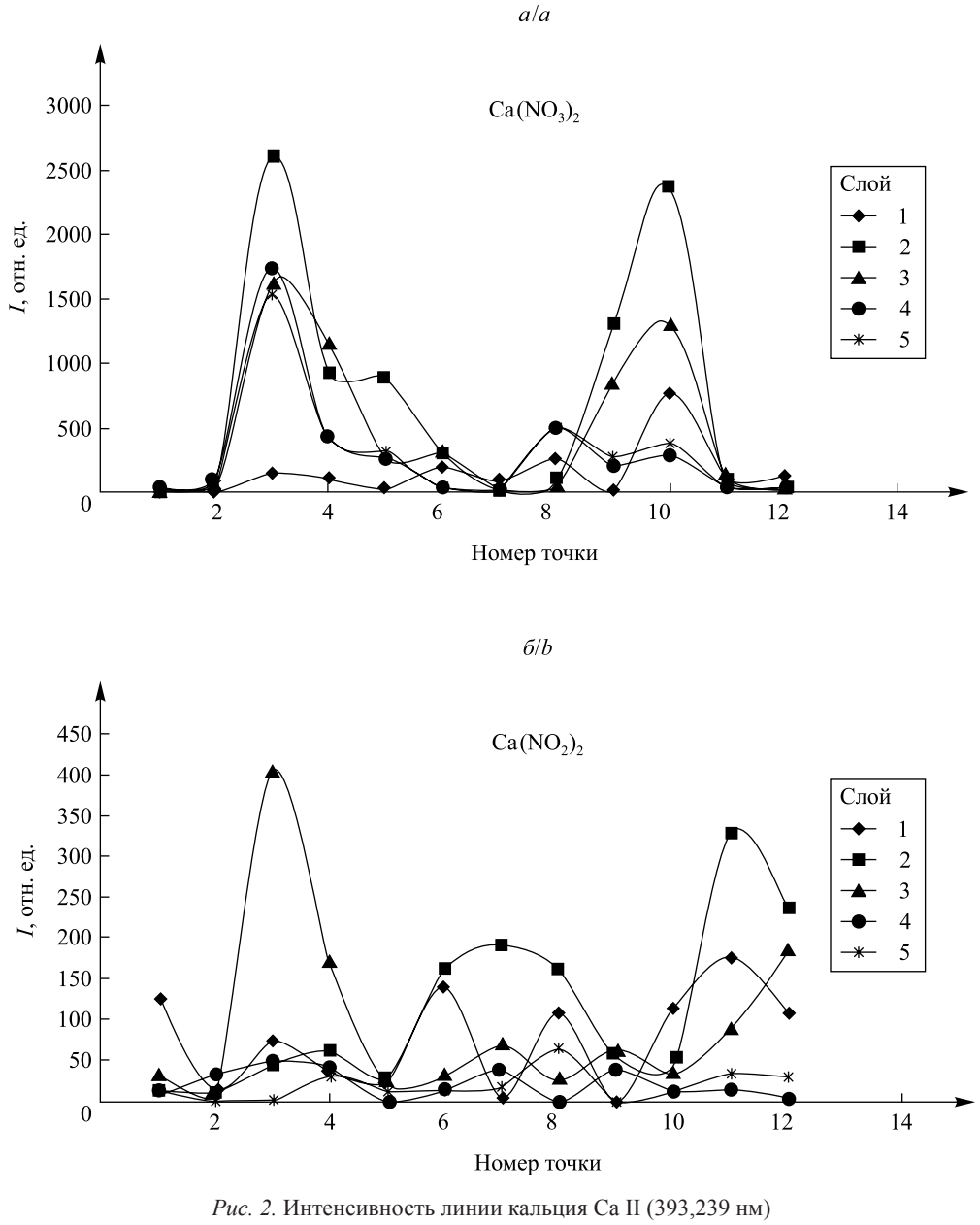


Рис. 2. Интенсивность линии кальция Ca II (393,239 нм)
в атомно-эмиссионных спектрах высохших капель модельных образцов

Fig. 2. The Ca II (393.239 nm) line intensity in atomic-emission spectra of the dried drops of modeling samples

Общая интенсивность кальция, как видно на рис. 2, *а* ($Ca(NO_3)_2$), *б* ($Ca(NO_2)_2$), приходится на два верхних слоя. Наличие токсического нитрита заметно снижает интенсивность линии кальция, при этом задействован даже третий слой. Низкие значения концентрации кальция свидетельствуют о накоплении токсических веществ и резком снижении работы белка в «здоровом» режиме. Отмечается снижение концентрации кальция в центре капли, что определяет количество ионизированного кальция. Такая ситуация наблюдается при оценке интенсивности кальция в верхних слоях высохших капель плазмы крови 4-го и 5-го пациентов с наиболее отягченным диагнозом, что также хорошо коррелируют с найденной у этих больных пониженной концентрацией общего кальция. У здорового человека для высохшей капли БЖ характерна достаточная интенсивность кальция в центре капли, что отражает долю ионизированного кальция. При наличии патологии резко меняются как общая картина, так и транспортная способность альбумина. Концентрация ионизированного кальция, как видно из рис. 1, практически у всех пациентов находится на нулевом уровне.

Еще раз подчеркнем, что при химиотерапии внутричерепных злокачественных опухолей в случае эндоликворного введения цитостатика происходит снижение уровня кальция и повышение уровня белка в СМЖ [6–9]. Контроль общего состояния, неврологического статуса, уровней белка и кальция в ликворе, общего анализа крови позволяет корректировать дозу цитостатика адресно для каждого больного.

В то же время следует отметить, что взятие проб СМЖ является хотя и широко используемым, но в то же время сложным и ответственным методом диагностики в неврологии. Процедура предполагает определенный риск для здоровья пациента, поэтому делается только в исключительных случаях в условиях стационара. Сложный алгоритм проведения спинномозговой пункции и возможные осложнения после процедуры привели к тому, что в европейских клиниках к этому виду исследований прибегают крайне редко. Но для уточнения диагноза может потребоваться клиническое исследование ликвора, поэтому полностью обойтись без данной диагностической процедуры нереально. Пункцию можно брать не чаще одного раза в полгода. Специалисты рекомендуют прибегать к этой процедуре исключительно в крайних случаях, когда другие виды исследований не дали результатов.

Вместе с тем предложенная нами методика оценки концентрации кальция в плазме крови является совершенно безболезненной, позволяет оперативно получать необходимые результаты без тяжелых физиотерапевтических процедур. Нами показано, что отличие локального пространственного распределения кальция в высохшей капле плазмы крови пациентов с ОГМ от здорового человека состоит не только в неравномерном распределении кальция по поверхности капли, но и в повышенном его содержании в более глубоких слоях. Это связано с изменениями структурирования альбумина плазмы крови при наличии патологии. Методика является вполне доступной для выполнения.

Заключение

Предложенный метод определения пространственного распределения кальция путем оценки интенсивности линии элемента как на поверхности, так и в слоях высохшей капли БЖ является наглядным и достоверным источником информации, позволяющим оценивать динамику изменений транспортной способности альбумина в плазме крови пациентов. Это дает возможность контролировать и степень онкологического заболевания, и результаты лечения. Такие исследования с использованием метода ЛАЭМС для анализа высохшей капли могут быть востребованы для досимптоматической диагностики и профилактики заболевания, уточнения диагноза и контроля за ходом восстановления организма.

Мониторинг содержания белка и кальция в плазме крови вместе с нормализацией иммунного статуса и перекисных процессов способствует индивидуализации схем лечения и помогает оценить восстановление организма больного.

Библиографические ссылки

1. *Коновалов А. Н., Потапов А. А., Лошаков В. А. и др.* Стандарты, рекомендации и опции в лечении глиальных опухолей головного мозга. М., 2005.

2. *Коновалов А. Н.* Современное состояние проблемы лечения опухолей мозга // Комбинированное лечение опухолей головного мозга : сб. ст. Екатеринбург, 2004. С. 56–58.

3. *Корытова Л. И., Жабина Р. М., Маслюкова Е. А. и др.* Комбинированное лечение опухолей головного мозга различного генеза // Паллиативная медицина и реабилитация. 2010. № 4. С. 49–54.

4. *Григоров С. В., Сидоренко Ю. С., Айрапетов К. Г. и др.* Опыт применения химиотерапии на аутосредах организма в лечении опухолей головного мозга // Вопр. онкологии. 2005. № 1. С. 17–20.

5. *Григоров С. В., Сидоренко Ю. С., Айрапетов К. Г. и др.* Индивидуализация интратекальной химиотерапии больных со злокачественными опухолями ЦНС по динамике концентрации белка и кальция спинномозговой жидкости // Вопр. онкологии. 2005. № 1. С. 18–24.

6. *Григоров С. В., Сидоренко Ю. С., Шелякина Т. В. и др.* Статистическая оценка метастатического поражения ЦНС (десятилетний период наблюдения) // Вопр. онкологии. 2005. № 1. С. 19–20.

7. *Григоров С. В., Сидоренко Ю. С., Атмачиди Д. П.* Мониторинг уровней белка и кальция спинномозговой жидкости с целью индивидуализации интратекальной химиотерапии нейроонкологических больных // Изв. высш. учеб. заведений. Северо-Кавказский регион. Сер.: Естеств. науки. 2005. № 10. С. 76–80.

8. *Григоров С. В., Сидоренко Ю. С., Атмачиди Д. П.* Способ лечения злокачественных опухолей головного мозга методом дистанционной гамма-терапии в сочетании с аутоликворохимиотерапией // Вопр. онкологии. 2007. Т. 53, № 1. С. 31–32.

9. Способ определения эффективности химиотерапии больных злокачественными опухолями головного мозга : пат. 2271543 РФ / С. В. Григоров, Ю. С. Сидоренко, И. А. Горошинская и др. ; опубл. 10.03.06, Бюл. № 7.

10. Способ определения эффективности лечения больных внутримозговыми злокачественными опухолями : пат. 2255745 РФ / С. В. Григоров, Ю. С. Сидоренко, И. А. Горошинская и др. ; опубл. 10.07.05, Бюл. № 19.

11. *Пашина Е. В., Золотавина М. Л.* Альбумин в оценке эндогенной интоксикации // Наука и современность. Биол. науки. 2014. № 33. С. 23–27.

12. *Андреева О. Л.* Изменения свойств связывающих центров сывороточного альбумина в оценке состояния организма при патологии : дис. … д-ра биол. наук : 03.00.04. Екатеринбург, 2003.

13. *Патапович М. П., Пашковская И. Д., Булойчик Ж. И. и др.* Ретроспективная оценка метаболизма жизненно необходимых элементов в организме человека по волосам методом АЭМС // Вестн. БГУ. Сер. 1, Физика. Математика. Информатика. 2014. № 3. С. 16–22.

14. *Савков А. В., Сергей М. А., Булойчик Ж. И. и др.* Использование морфоструктурного анализа и лазерной атомно-эмиссионной спектрометрии высохших капель плазмы крови для диагностики рака простаты // Вестн. БГУ. Сер. 1, Физика. Математика. Информатика. 2016. № 3. С. 51–62.

15. *Lee D. H.* Common presence of non-transferrin-bound iron among patients with type 2 diabetes // Diabetes Care. 2006. Vol. 29, № 5. P. 1090–1095.

16. *Нескубина И. В.* Роль производных оксида азота в формировании эндогенной интоксикации у онкологических больных с различной распространенностью злокачественного процесса и при некоторых методах аутобиохимиотерапии : дис. … канд. биол. наук :14.00.14. Ростов н/Д., 2008.

References

1. Konovalov A. N., Potapov A. A., Loshakov V. A., et al. [The standards, recommendations, and options in treatment of glial tumors of the brain]. Moscow, 2005 (in Russ.).

2. Konovalov A. N. [State-of-the-art in the problematic of the brain tumor treatment]. *Kombinirovannoe lechenie opukholei golovnogo mozga* : sb. statei. Ekaterinburg, 2004. P. 56–58 (in Russ.).

3. Korytova L. I., Zhabina R. M., Maslyukova E. A., et al. Combined treatment of the different-genesis brain tumors. *Palliat. med. rehabil.* 2010. No. 4. P. 49–54 (in Russ.).

4. Grigorov S. V., Sidorenko Y. S., Airapetov K. G., et al. [An experience in the use of chemotherapy of the human organism automedia for treatment of the brain tumors]. *Probl. oncol.* 2005. No. 1. P. 17–20 (in Russ.).

5. Grigorov S. V., Sidorenko Y. S., Airapetov K. G., et al. [Individualization of intrathecal chemotherapy of the patients with malignant tumors of C. N. S. by the albumin and calcium concentration dynamics of spinal fluid]. *Probl. oncol.* 2005. No. 1. P. 18–24 (in Russ.).

6. Grigorov S. V., Sidorenko Y. S., Shelyakina T. V., et al. [Statistical estimate of the C. N. S. metastatic affection (ten year observation period)]. *Probl. oncol.* 2005. No. 1. P. 19–20 (in Russ.).

7. Grigorov S. V., Sidorenko Y. S., Atmachidi D. P. [Monitoring of albumin and calcium level in spinal fluid for the purpose of individualizing the intrathecal chemotherapy of neurooncologic patients]. *Izv. vyssh. uchebn. zaved. Sev.-Kavk. reg. Ser.: Estestv. nauki.* 2005. No. 10. P. 76–80 (in Russ.).

8. Grigorov S. V., Sidorenko Y. S., Atmachidi D. P. [The method to treat malignant tumors of the brain by remote gamma-therapy combined with autoliquorochemotherapy]. *Probl. oncol.* 2007. Vol. 53, No. 1. P. 31–32 (in Russ.).

9. [The technique to determine the effectiveness of chemotherapy for the patients with malignant tumors of the brain] : pat. 2271543 Russian Federation / S. V. Grigorov, Y. S. Sidorenko, I. A. Goroshinskaya, et al. ; publ. 10.03.06, Byulleten' No. 7 (in Russ.).

10. [The technique to determine the effectiveness of treatment for the patients with intracerebral malignant tumors] : pat. 2255745 Russian Federation / S. V. Grigorov, Y. S. Sidorenko, I. A. Goroshinskaya, et al. ; publ. 10.07.05, Byulleten' No. 19 (in Russ.).

11. Pashina E. V., Zolotavina M. L. [Albumin in evaluation of endogenic intoxication]. *Nauka sovrem. Biol. nauki.* 2014. No. 33. P. 23–27 (in Russ.).

12. Andreeva O. L. [Change in the properties of the binding centers of serum albumin used to assess the state of a human organism with pathology] : dissertatsii… doktora biol. nauk : 03.00.04. Ekaterinburg, 2003 (in Russ.).

13. Patapovich M. P., Pashkovskaya I. D., Buloichik J. I., et al. Retrospective estimates of metabnolism of the essential elements in a human organism by hair with the use of MAES method. *Vestnik BGU. Ser. 1, Fiz. Mat. Inform.* 2014. No. 3. P. 16–22 (in Russ.).

14. Savkov A. V., Sergei M. A., Buloichik J. I., et al. The use of morphostructural analysis and laser atomic-emission spectrometry of the dried blood plasma drops for diagnosis of prostate carcinioma. *Vestnik BGU. Ser. 1, Fiz. Mat. Inform.* 2016. No. 3. C. 51–62 (in Russ.).

15. Lee D. H. Common presence of non-transferrin-bound iron among patients with type 2 diabetes. *Diabetes Care.* 2006. Vol. 29, No. 5. P. 1090–1095.

16. Neskubina I. V. [A role of the nitrogen oxide derivatives in forming the endogenic intoxication of oncologic patients with different spread of the malignant process and in some techniques of autobiochemotherapy] : dissertatsii… kandidata biol. nauk : 14.00.14. Rostov on Don, 2008 (in Russ.).

Статья поступила в редколлегию 27.01.2017.
Received by editorial board 27.01.2017.

УДК 533.9.082.5;543.423;621.373.826

ОЦЕНКА ДИНАМИКИ МЕТАБОЛИЗМА КАЛЬЦИЯ В ОРГАНИЗМЕ ПАЦИЕНТОВ С ИШЕМИЕЙ МОЗГА МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ ВОЛОС

М. П. ПАТАПОВИЧ [1)]***, Ж. И. БУЛОЙЧИК*** [2)]***,***
И. Д. ПАШКОВСКАЯ [3)]***, Н. И. НЕЧИПУРЕНКО*** [3)]***, А. П. ЗАЖОГИН*** [2)]

[1)]*Белорусская государственная академия связи, ул. Ф. Скорины, 8/2, 220114, г. Минск, Беларусь*
[2)]*Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь*
[3)]*Республиканский научно-практический центр неврологии и нейрохирургии, ул. Ф. Скорины, 24, 220114, г. Минск, Беларусь*

Методом атомно-эмиссионной многоканальной спектрометрии по анализу волос проведены интегральная и ретроспективная оценки метаболизма жизненно необходимых элементов пациентов с ишемией мозга. Данный метод позволяет оценивать количественные изменения содержания элементов в организме пациента за продолжительное время, является высокочувствительным и экспрессным. Количественное определение содержания в волосах элементов демонстрирует связь характера протекания заболевания с изменением их концентрации. Показано, что наступление критического момента в развитии болезни обусловлено резким понижением содержания кальция. Оперативная оценка динамики метаболизма способствует своевременному предупреждению критического развития болезни. Использование разработанного способа оценки может быть основой методики ранней диагностики и предупреждения развития ишемии мозга.

Ключевые слова: биологические образцы; волосы; электрическая дуга переменного тока; атомно-эмиссионная многоканальная спектрометрия; ретроспективный анализ метаболизма; жизненно необходимые элементы; аневризмы.

Образец цитирования:
Патапович М. П., Булойчик Ж. И., Пашковская И. Д., Нечипуренко Н. И., Зажогин А. П. Оценка динамики метаболизма кальция в организме пациентов с ишемией мозга методом атомно-эмиссионной спектрометрии волос // Журн. Белорус. гос. ун-та. Физика. 2017. № 2. С. 27–33.

For citation:
Patapovich M. P., Buloichik J. I., Pashkovskaya I. D., Nechipurenko N. I., Zajogin A. P. Estimation of the calcium metabolism dynamics for brain ischemic patients using atomic-emission spectrometry of human hair. *J. Belarus. State Univ. Phys.* 2017. No. 2. P. 27–33 (in Russ.).

Авторы:
Мария Петровна Патапович – кандидат физико-математических наук; доцент кафедры математики и физики факультета электросвязи.
Жанна Игнатьевна Булойчик – кандидат химических наук; старший научный сотрудник кафедры физической оптики физического факультета.
Ирина Дмитриевна Пашковская – кандидат биологических наук; старший научный сотрудник.
Наталия Ивановна Нечипуренко – доктор медицинских наук, профессор; заведующий лабораторией клинической патофизиологии нервной системы.
Анатолий Павлович Зажогин – доктор физико-математических наук; профессор кафедры лазерной физики и спектроскопии физического факультета.

Authors:
Mariya Patapovich, PhD (physics and mathematics); associate professor at the department of mathematics and physics; faculty of telecommunication.
masha_p@tut.by
Janne Buloichik, PhD (chemistry); senior researcher at the department of physical optics, faculty of physics.
zajogin_an@mail.ru
Irina Pashkovskaya, PhD (biology); senior researcher.
irenapass@mail.ru
Nataliya Nechipurenko, doctor of science (medical sciences), full professor; head of the laboratory of clinical pathophysiology of nervous system.
prof_nin@mail.ru
Anatoli Zajogin, doctor of science (physics and mathematics); professor at the department of laser physics and spectroscopy, faculty of physics.
zajogin_an@mail.ru

ESTIMATION OF THE CALCIUM METABOLISM DYNAMICS FOR BRAIN ISCHEMIC PATIENTS USING ATOMIC-EMISSION SPECTROMETRY OF HUMAN HAIR

M. P. PATAPOVICH [a], *J. I. BULOICHIK* [b],
I. D. PASHKOVSKAYA [c], *N. I. NECHIPURENKO* [c], *A. P. ZAJOGIN* [b]

[a]*Belarusian State Academy of Communications, F. Skoriny street, 8/2, 220114, Minsk, Belarus*
[b]*Belarusian State University, Nezavisimosti avenue, 4, 220030, Minsk, Belarus*
[c]*Republican Research-Practical Center of Neurology and Neurosurgery, F. Skoriny street, 24, 220114, Minsk, Belarus*
Corresponding author: zajogin_an@mail.ru

Analysis of human hair by means of the multichannel atomic-emission spectrometry method has been performed to estimate metabolism of the essential elements in organism of the patients with (cerebrovascular) brain ischemia. Owing to this highly sensitive and fast method, the quantitative variations in the content of these elements may be detected for long periods of time. Quantitative estimates of the elemental content in hair point to the relationship between the course of the disease under study and variations in the content. It has been shown that the critical period in the course of this disease may be due to the lowered calcium levels. Prompt and effective estimation of the metabolism dynamics is useful for timely prevention of critical conditions. The proposed techniques may be used for early diagnostication and prevention of the brain ischemia.

Key words: biological samples; hair; alternating current (a. c.) arc; multichannel atomic-emission spectrometry; retrospective analysis of metabolism; essential elements; aneurysms.

Введение

Ишемические повреждения головного мозга, главным образом цереброваскулярная болезнь, расцениваются в настоящее время как синдром острого и хронического повреждения мозга. Ввиду высокой распространенности ишемическая болезнь мозга представляет собой серьезную медико-социально-экономическую проблему. Особенно актуально изучение возникновения артериальной аневризмы головного мозга как основной причины развития геморрагического инсульта. Это обусловливает поиск патогенетически обоснованных методов лечения внутримозговых катастроф [1].

Возникновение церебрального инсульта всегда является результатом целого комплекса патофизиологических воздействий. Сюда относятся и нарушения функционально-морфологических свойств сосудов мозга, и дисрегуляция системной гемодинамики и гемостаза организма [2–4].

Базовый механизм повреждения мозговой ткани при инфаркте мозга – снижение или полное прекращение поступления крови по сосуду, питающему участок вещества мозга, что чаще всего происходит в результате тромбоза или эмболии. Основа развития геморрагического инсульта – разрыв сосуда или аномальная проницаемость стенок сосудов.

Главный возбуждающий нейротрансмиттер центральной нервной системы (ЦНС) – глутамат. Он участвует в формировании высших когнитивных процессов. В больших концентрациях глутамат является нейротоксином, результатом чего становится гибель нейронов. В здоровой ткани мозга нейроны и клетки нейроглии поглощают лишний глутамат из межклеточного пространства. У клеток же ишемизированной области мозга для этого недостаточно энергии. Недостаточность обратного захвата глутамата способствует перевозбуждению рецепторов, регулирующих содержание K^+, Na^+, Ca^{2+}, Cl^- во вне- и внутриклеточном пространстве. Это обусловливает раскрытие контролируемых ими кальциевых каналов и приводит к дополнительному притоку ионов Ca^{2+} в нейроны и высвобождению внутриклеточного Ca^{2+} из депо. В клетке накапливается избыток кальция, что является точкой отсчета необратимого некробиоза. При избытке кальция нарушается синтез аденозинтрифосфорной кислоты (АТФ) и возрастает количество активных кислородных радикалов в митохондриях. При необратимом повреждении клетки митохондрии захватывают значительные количества кальция, это приводит к инактивации их ферментов, денатурации белков, стойкой утрате способности к продукции АТФ даже при восстановлении притока кислорода [2; 5–13]. Избыток внутриклеточного кальция активирует ряд клеточных ферментов и вызывает деградацию белковых и липидных структур, что ведет к функциональной недостаточности нейрона и, таким образом, замыкает порочный круг недостаточность нейрона – ишемия.

Установление взаимосвязи между состоянием организма и изменением содержания жизненно необходимых элементов (ЖНЭ) при патологии является требованием современной медицины. В соответствии с этим для визуализации динамики патологических процессов особое значение приобретает оценка не только общего и сиюминутного, но, более всего, ретроспективного накопления и распределения ЖНЭ, в первую очередь кальция, в организме человека. Это в значительной степени может

помочь профилактике и диагностике болезни и выработке эффективных мер лечения. К сожалению, существующие методы исследования церебральной гемодинамики дают далеко не полное, часто лишь косвенное представление о состоянии головного мозга.

Наиболее надежным интегральным и – самое важное – консервативным источником информации об уровне содержания эссенциальных элементов в организме человека являются волосы. В них происходит устойчивое и стабильное во времени концентрирование макро- и микроэлементов [14; 15], поэтому оценка дисбаланса их распределения с течением времени – незаменимая помощь в своевременном обнаружении и предупреждении развития многих заболеваний. И в данном случае чем раньше начато терапевтическое воздействие на так называемый ишемический каскад, тем больше шансов на успех и тем меньше степень поражения вещества мозга.

В настоящей работе приведены результаты количественного определения общего содержания и ретроспективного локального распределения ЖНЭ в волосах человека. Разработанный нами экономичный и экспрессный метод анализа позволит расширить область практического применения спектральных методов в медицинской диагностике, повысить эффективность лечения, что обусловливает актуальность настоящей работы.

Материалы и методы эксперимента

В качестве объекта исследования использовались образцы волос больных с острым ишемическим инсультом (ОИИ).

При определении общего содержания ЖНЭ образцы волос предварительно переводили в раствор методом мокрой минерализации. Для количественного определения использовали стандартные водные растворы смеси хлоридов анализируемых элементов с заданной концентрацией.

Общее содержание ЖНЭ в волосах определяли методом атомно-эмиссионной спектрометрии на приборе ЭМАС 200Д (Минск, Беларусь) [16]. Для проведения анализов использовали угольные электроды диаметром 6 мм марки ОСЧ-7-3 с цилиндрическим углублением диаметром 4 мм на торце. Анализируемые растворы минерализованных волос в количестве 20 мкл помещали в углубление электрода и высушивали до сухого состояния под излучением ИК-лампы в течение 30–40 мин. Подготовленные пробы сжигали в дуге переменного тока, сила которого составляла 6 А.

Для проведения ретроспективной локальной оценки содержания элементов использовали лазерный многоканальный атомно-эмиссионный спектрометр LSS-1 (СП «ЛОТИС ТИИ», Беларусь) [17]. Спектрометр включает в себя в качестве источника возбуждения плазмы двухимпульсный неодимовый лазер с регулируемыми энергией и интервалом между импульсами (модель LS2131 DM (СП «ЛОТИС ТИИ»)). Лазер обладает широкими возможностями для регулировки как энергии импульсов (от 10 до 80 мДж), так и временного интервала между импульсами (от 0 до 100 мкс). Эксперименты были проведены в оптимальных условиях работы (энергия импульсов – 30 мДж, межимпульсный интервал – 8 мкс).

В качестве стандартов для количественного определения элементов при ретроспективной оценке их содержания использовали хлопчатобумажные нити № 50 (отрезок 50 мм). Нить предварительно погружали в раствор ортофосфата калия, который использовался как осадитель, что уменьшает зону растекания анализируемого раствора и тем самым повышает чувствительность метода [16; 17]. Нить высушивали при комнатной температуре и затем по центру наносили растворы хлоридов солей определяемых элементов – кальция, магния, алюминия – с концентрацией 0,05; 0,1; 0,5; 1,0 % по каждому элементу.

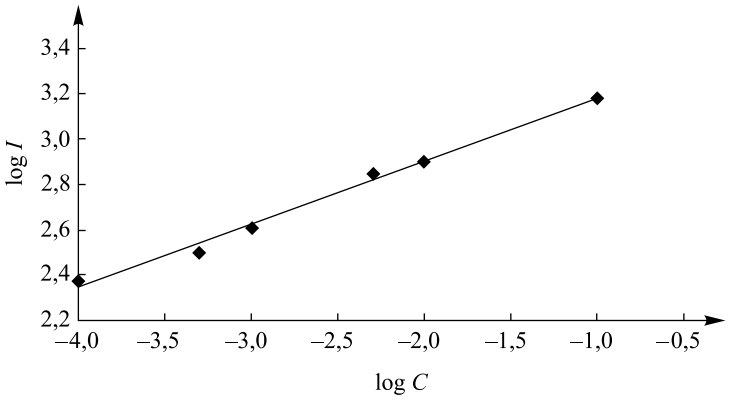


Рис. 1. Градуировочный график для определения концентрации кальция

Fig. 1. Calibration graphs for the calcium content estimation

Анализировали суммарные результаты действия 20 последовательных лазерных импульсов на рассматриваемую точку образца волос через каждые 0,5 см, что примерно соответствует росту волос за полмесяца. Подробно методики проведения анализа приведены в работах [17; 18].

С использованием стандартных образцов построены графики зависимости интенсивности (I) полос исследуемых элементов от их концентрации для количественного определения локальной концентрации (C) элементов в анализируемых образцах волос. На рис. 1 приведен градуировочный график для определения концентрации Ca II (393,366 нм). Аналогичные графики получены для Al I (396,152 нм) и Mg I (383,829 нм).

Результаты эксперимента и их обсуждение

Общее содержание ЖНЭ в образцах минерализованных волос 1–6-го пациентов с диагнозом «артериальная аневризма головного мозга» приведено в таблице. Содержание элементов установлено для доверительной вероятности 0,95. В конце таблицы для сравнения даны референтные значения допустимых в организме человека концентраций (верхняя и нижняя границы) для каждого элемента.

Общая концентрация элементов в волосах больных, мкг/г

Total elemental concentration in the hair of patients, μg/g

Пациент	Al	Mg	Ca	Fe	Cu	Zn
1-й	13,6	16,74	1616,00	4,32	2,13	563,85
2-й	2,18	21,79	676,00	2,84	2,2	13,76
3-й	3,53	14,32	114,00	5,42	1,9	12,05
4-й	4,16	16,07	869,00	9,31	3,7	16,24
5-й	3,46	15,61	118,00	4,38	3,5	9,80
6-й	3,36	16,30	80,00	3,85	2,9	8,59
Референтные значения:						
нижнее	2,00	25,00	200,00	15,00	6,50	125,00
верхнее	40,00	120,00	1500,00	50,00	15,00	250,00

Приведенные в таблице данные выявляют общие закономерности изменения концентраций ЖНЭ у обследованных больных, а также свидетельствуют о том, что в сравнении с нормой у пациентов обнаружено значительно пониженное содержание практически всех ЖНЭ (алюминий, магний, железо, медь и особенно цинк). Кроме того, отмечено существенное, а у некоторых пациентов критически низкое содержание кальция – основного индикатора проявления заболеваний мозга. Следует отметить, что полученные количественные данные общего содержания элементов в минерализованных волосах не всегда коррелируют с диагностикой жидких биосубстратов, в частности крови, но являются достаточно объективными. Концентрация микроэлементов в крови на нормальном и субнормальном уровнях поддерживается долгое время за счет резервов в тканях, что выравнивает уровень элементов в крови. В связи с этим, несмотря на кажущуюся нормальную концентрацию в крови и сыворотке, содержание элементов в организме может быть недостаточным. Определение макроэлементов в волосах методом спектрометрии дает более общее представление о состоянии организма.

Ретроспективный анализ локального распределения элементов по длине волос позволяет определить, на какой стадии болезни происходит такое снижение концентраций ЖНЭ, в то время когда клинические признаки заболевания еще не проявляются.

Нами получены результаты количественного изменения содержания кальция в образцах волос пациентов за длительный промежуток времени. В зависимости от длины волос (5–25 см) содержание элементов в анализируемых образцах определено за период примерно от 5 мес. до 2,5 года. Для расчетов использовали приведенный на рис. 1 градуировочный график.

В качестве примера на рис. 2 представлена динамика изменения концентрации кальция в волосах 1-й пациентки за длительный промежуток времени (практически за два с половиной года). Пациентка (возраст – 30 лет) поступила с диагнозом «нервавшаяся мешотчатая аневризма супраклиноидного отдела правой внутренней сонной артерии». Из анамнеза стало ясно, что симптомы болезни у пациентки появились более года назад после повышения артериального давления до уровня гипертонического криза (190/110 мм рт. ст.). Были жалобы на головокружение, мелькание пятен перед глазами.

Полученные нами аналитические данные содержания кальция в организме пациентки хорошо коррелируют с ее состоянием. Более полутора лет тому назад концентрация кальция в волосах пациентки была значительно выше нормы, затем последовало резкое снижение его содержания. Это вызвало появление приведенных выше симптомов болезни, что было характерно и для всего последующего времени. Весь этот период сопровождался постоянными скачками в содержании кальция с изменениями в сторону уменьшения его концентрации. Новое резкое снижение концентрации кальция привело к госпитализации пациентки в критическом состоянии.

На рис. 3 приведена динамика изменения концентрации кальция у 2–6-го пациентов с ишемией мозга за 7–10 мес. до госпитализации. Длина предоставленных для анализа прядей волос не позволила получить результаты за более длительный отрезок времени.

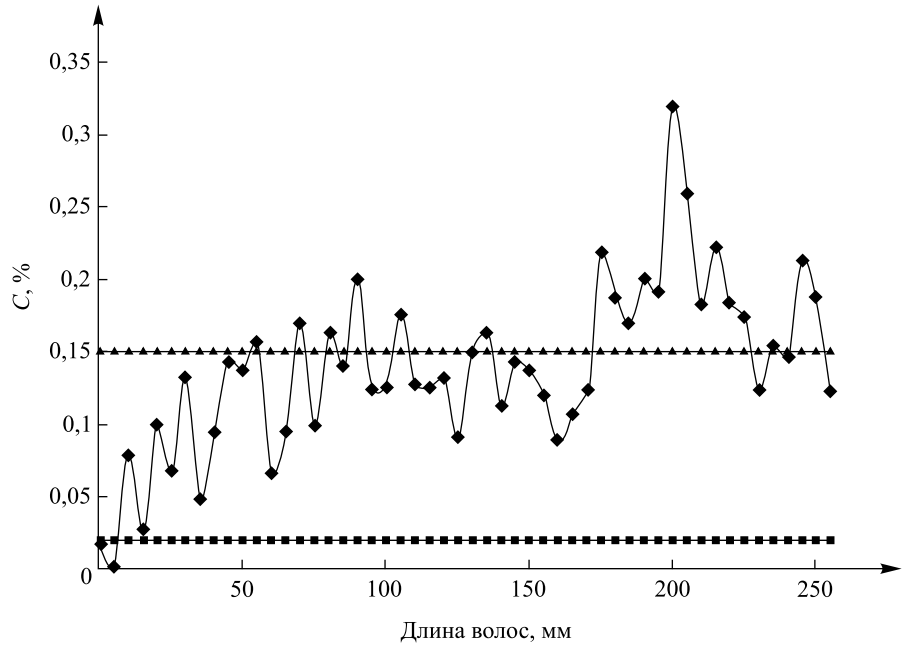


Рис. 2. Концентрация кальция (*C*, %) в последовательных точках по длине волос:
—◆— результаты 1-й пациентки; —■— нижняя граница; —▲— верхняя граница

Fig. 2. The calcium concentration (*C*, %) in successive points along the hair length:
—◆— results for 1st patient; —■— lower limit; —▲— upper limit

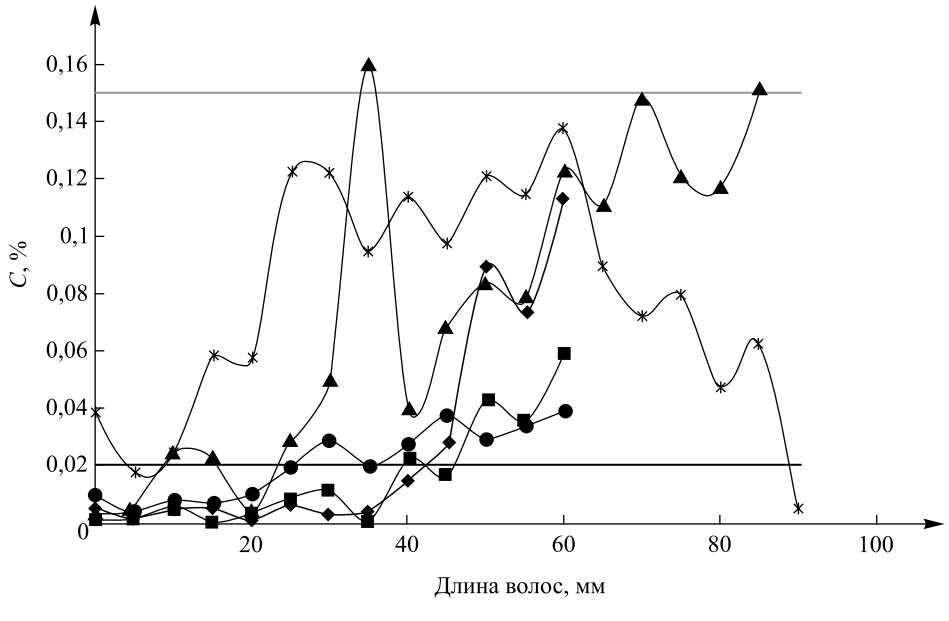


Рис. 3. Концентрация кальция в последовательных точках по длине волос пациентов:
—◆— 2-го; —■— 3-го; —▲— 4-го; —✳— 5-го; —●— 6-го; —— нижняя граница; —— верхняя граница

Fig. 3. The concentration of calcium in successive points along the hair length of the patients:
—◆— 2nd; —■— 3rd; —▲— 4th; —✳— 5th; —●— 6th; —— lower limit; —— upper limit

Сопоставляя полученные изменения динамики содержания кальция со сведениями из историй болезни этих пациентов, приходится отметить четкую взаимосвязь их самочувствия и концентрации кальция. Для 2, 4, 5-го пациентов отмечалось очень нестабильное, с резкими колебаниями содержание элемента. Следует подчеркнуть, что характерно не только колебание уровня кальция с поступательным его снижением в преморбидный период, т. е. до заболевания, но и резкое снижение (в 7–10 раз) его концентрации у 4-й, 5-й пациенток, что привело к мозговой катастрофе. Проявление симптомов инфаркта мозга, развитие аневризм и отека головного мозга сопровождались устойчивым снижением концентрации кальция в период, предшествующий госпитализации.

Результаты анализа волос 3-й и 6-й пациенток, у которых можно было оценить содержание кальция только за последние полгода, также показывают, что критическое состояние развития болезни наступает при снижении концентрации кальция ниже минимума допустимой границы. У этих пациенток период проявления первых симптомов растянулся на 3–5 мес. и, по-видимому, кризис мог быть предотвращен при своевременной диагностике и соответствующем лечении.

На основании полученных данных можно сделать вывод о том, что уменьшение содержания кальция ниже допустимой референтной границы здорового человека, к сожалению, неотвратимо приводит к проявлению заболевания уже в критической его стадии.

Приведенные данные подчеркивают важность постоянного, а значит, своевременного контроля содержания кальция для людей с появлением первых симптомов болезни. Применение препаратов, оказывающих корригирующее действие на кальциевый каскад, можно считать патогенетически обоснованным методом терапии, способным предупредить такое заболевание, как ишемия мозга, и избежать инсульта.

Заключение

Таким образом, выполненные спектроскопические исследования показали перспективность использования высокочувствительного метода возбуждения сдвоенными лазерными импульсами анализируемых проб волос для оценки временного распределения макро- и микроэлементов у больных с тромбоэмболическим ишемическим инсультом.

На примере анализа изменения концентрации кальция в образцах волос по их длине показана возможность выявления и дифференциации патологических состояний на доклинической стадии, а также определения момента начала развития ишемии мозга.

Оценка содержания основных макро- и микроэлементов помогает поиску причин существующего в организме дисбаланса, целенаправленному и своевременному подбору лечения. Важно также, что эффективность профилактики и лечения может быть проконтролирована повторными анализами в реальном масштабе времени.

Библиографические ссылки

1. *Румянцева С. А., Афанасьев В. В., Силина Е. В. и др.* Методы рациональной фармакокоррекции и профилактики вторичной ишемии и вазоспазма у больных с нарушениями мозгового кровообращения различного характера // Трудный пациент. 2010. № 6. С. 19–25.

2. *Верещагин Н. В., Ганнушкина И. В., Суслина З. А. и др.* Очерки ангионеврологии. М., 2005.

3. *Скоромец А. А., Скоромец А. П., Скоромец Т. А.* Нервные болезни. М., 2005.

4. *Федин А. И., Румянцева С. А.* Интенсивная терапия ишемического инсульта. М., 2004.

5. Болезни нервной системы. Руководство для врачей : в 2 т. 3-е изд., перераб и доп. / под ред. Н. Н. Яхно, Д. Р. Штульмана. М., 2003. Т. 1.

6. Геморрагический инсульт : практ. руководство / под ред. В. И. Скворцовой, В. В. Крылова. М., 2005.

7. *Денисова Г. А., Ощепкова Е. В., Балахонова Т. В. и др.* Состояние кровотока в патологически измененных магистральных артериях головы у больных гипертонической болезнью // Терапевт. архив. 2000. № 2. С. 49–52.

8. *Гусев Е. И., Скворцова В. И.* Ишемия головного мозга. М., 2001.

9. *Крылов В. В., Гусев С. А., Гусев А. С.* Сосудистый спазм при разрыве аневризм головного мозга // Нейрохирургия. 2000. № 3. С. 4–13.

10. *Лелюк В. Г., Лелюк С. Э.* Церебральное кровообращение и артериальное давление. М., 2004.

11. *Федин А. И., Румянцева С. А.* Интенсивная терапия ишемического инсульта. М., 2004.

12. *Dorhout Mees S., Rinkel G. J. E., Feigin V. L., et al.* Calcium antagonists for aneurysmal subarachnoid haemorrhage // Cochrane Database Syst. Rev. 2007. Vol. 18, issue 3. CD000277.

13. *Gelmers H. J.* Effect of calcium antagonists on cerebral circulation // Amer. J. Cardiol. 1987. Vol. 59. P. 173–176.

14. *Скальный А. В., Демидов В. А.* Элементный состав волос как отражение сезонного колебания обеспеченности организма детей макро-, микроэлементами // Микроэлементы в медицине. 2001. Т. 2, вып. 1. С. 36–41.

15. *Скальный А. В.* Референтные значения концентрации химических элементов в волосах, полученные методом ИСП-АЭС // Микроэлементы в медицине. 2003. Т. 4, вып. 1. С. 55–56.

16. *Патапович М. П., Пашковская И. Д., Нечипуренко Н. И. и др.* Интегральная и ретроспективная оценка содержания макро- и микроэлементов в образцах волос методом атомно-эмиссионной многоканальной спектрометрии // Вестн. БГУ. Сер. 1, Физика. Математика. Информатика. 2015. № 3. С. 14–20.

17. *Патапович М. П., Пашковская И. Д., Нечипуренко Н. И. и др.* Распределение эссенциальных элементов в образцах биологических субстратов, высохших на пористой поверхности в присутствии осадителей // Вестн. БГУ. Сер. 1, Физика. Математика. Информатика. 2016. № 2. С. 67–72.

18. *Патапович М. П., Пашковская И. Д., Булойчик Ж. И. и др.* Ретроспективная оценка метаболизма жизненно необходимых элементов в организме человека по волосам методом АЭМС // Вестн. БГУ. Сер. 1, Физика. Математика. Информатика. 2014. № 3. С. 16–22.

References

1. Rumyantseva S. A., Afanas'ev V. V., Silina E. V., et al. [Methods for the rational pharmacocorrection and prophylaxis of the secondary ischemia and vasospasm of the patients suffering from different circulatory disturbances of the brain]. *Trudnyi patsient.* 2010. No. 6. P. 19–25 (in Russ.).

2. Vereshchagin N. V., Gannushkina I. V., Suslina Z. A., et al. [Studies of angioneurology]. Moscow, 2005 (in Russ.).

3. Skoromets A. A., Skoromets A. P., Skoromets T. A. [Neurological diseases]. Moscow, 2005 (in Russ.).

4. Fedin A. I., Rumyantseva S. A. [Intensive therapy of ischemic stroke]. Moscow, 2004 (in Russ.).

5. Yakhno N. N., Stulman D. R. (eds.). [Neural system diseases. Guide book for doctors] : in 2 vol. Moscow, 2003. Vol. 1.

6. Skvortsova V. I., Krylov V. V. (eds.). [Hemorrhagic stroke] : pract. guide. Moscow, 2005 (in Russ.).

7. Denisova G. A., Oshchepkova E. V., Balakhonova T. V., et al. [Condition of the blood flow in the pathologically modified main arteries of head of the patients with hypertension]. *Terapevticheskii arkhiv.* 2000. No. 2. P. 49–52 (in Russ.).

8. Gusev E. I., Skvortsova V. I. [Brain ischemia]. Moscow, 2001 (in Russ.).

9. Krylov V. V., Gusev S. A., Gusev A. S. [Vascular spasm on rhexis of the brain aneurysms]. *Neirokhirurgiya.* 2000. No. 3. P. 4–13 (in Russ.).

10. Lelyuk V. G., Lelyuk S. E. [Cerebral circulation and arterial pressure]. Moscow, 2004 (in Russ.).

11. Fedin A. I., Rumyantseva S. A. [Intensive therapy of ischemic stroke]. Moscow, 2004 (in Russ.).

12. Dorhout Mees S., Rinkel G. J. E., Feigin V. L., et al. Calcium antagonists for aneurysmal subarachnoid haemorrhage. *Cochrane Database Syst. Rev.* 2007. Vol. 18, issue 3. CD000277.

13. Gelmers H. J. Effect of calcium antagonists on cerebral circulation. *Amer. J. Cardiol.* 1987. Vol. 59. P. 173–176.

14. Skalny A. V., Demidov V. A. Hair elemental content as reflection of seasonal changes in provision of child's organism with major and trace elements. *Trace elements med.* 2001. Vol. 2, issue 1. P. 36–41 (in Russ.).

15. Skalny A. V. Reference values of chemical elements concentration in hair, obtained by means of ICP-AES. *Trace elements med.* 2003. Vol. 4, issue 1. P. 55–56 (in Russ.).

16. Patapovich M. P., Pashkovskaya I. D., Nechipurenko N. I., et al. Integrated and retrospective estimates of the macro- and micro-elemental content in hair samples obtained by the multichannel atomic-emission spectrometry method. *Vestnik BGU. Ser. 1, Fiz. Mat. Inform.* 2015. No. 3. P. 14–20 (in Russ.).

17. Patapovich M. P., Pashkovskaya I. D., Nechipurenko N. I., et al. Distribution of the essential elements in samples of biological substrates dried on porous surfaces in the presence of precipitates. *Vestnik BGU. Ser. 1, Fiz. Mat. Inform.* 2016. No. 2. P. 67–72 (in Russ.).

18. Patapovich M. P., Pashkovskaya I. D., Buloichik J. I., et al. Retrospective estimates of metabolism of the essential elements in a human orqanism by hair with the use of MAES methods. *Vestnik BGU. Ser. 1, Fiz. Mat. Inform.* 2014. No. 3. P. 16–22 (in Russ.).

Статья поступила в редколлегию 09.11.2016.
Received by editorial board 09.11.2016.

УДК 535.317

ГОЛОГРАФИЧЕСКИЙ ИНТЕРФЕРОМЕТР ДЛЯ КОНТРОЛЯ ПРОЗРАЧНЫХ ПОДЛОЖЕК ДИФРАКЦИОННЫХ ОПТИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Н. Т. АВЛАСЕВИЧ [1)]***, А. И. БУТЬ*** [2)]***, А. М. ЛЯЛИКОВ*** [1)]

[1)]*Гродненский государственный университет им. Я. Купалы,*
ул. Э. Ожешко, 22, 230023, г. Гродно, Беларусь
[2)]*Технологический колледж Гродненского государственного университета им. Я. Купалы,*
ул. Горького, 84, 230009, г. Гродно, Беларусь

Отмечено, что в оптическом производственном контроле требуются сравнительно простые и надежные в работе интерференционные устройства, обеспечивающие реализацию различных способов контроля оптических элементов. Разработана оптическая схема голографического интерферометра, пригодная для работы в производственных условиях, которая позволяет реализовать способ интерференционного контроля качества оптических элементов типа фазовой дифракционной решетки на прозрачной стеклянной подложке. Способ основан на сравнении контролируемого элемента с эталонным. В данной схеме интерферометра конечная интерферограмма формируется при наложении двух световых пучков – объектного и эталонного, сдвинутых в пространстве на величину, сравнимую с диаметром самого пучка и превышающую линейные размеры исследуемого дифракционного оптического элемента. Представлены интерференционные картины результатов контроля качества подложек дифракционного оптического элемента. Предложенный способ может быть использован в оптическом производственном контроле дифракционного оптического элемента.

Ключевые слова: голографическая интерферометрия; контроль качества оптических элементов; дифракционные оптические элементы.

HOLOGRAPHIC INTERFEROMETER FOR CONTROLLING TRANSPARENT SUBSTRATES OF DIFFRACTIVE OPTICAL ELEMENTS

N. T. AVLASEVICH [a]***, A. I. BUTS*** [b]***, A. M. LIALIKAU*** [a]

[a]*Yanka Kupala State University of Grodno, E. Ozheshko street, 22, 230023, Grodno, Belarus*
[b]*Technological college of the Yanka Kupala State University of Grodno,*
Gor'kogo street, 84, 230009, Grodno, Belarus
Corresponding author: amlialikov@grsu.by

The procedures of optical manufacturing inspection necessitate implementation of relatively simple and effective interference devices enabling realization of various methods to control optical elements. This paper presents a scheme of

Образец цитирования:
Авласевич Н. Т., Буть А. И., Ляликов А. М. Голографический интерферометр для контроля прозрачных подложек дифракционных оптических элементов // Журн. Белорус. гос. ун-та. Физика. 2017. № 2. С. 34–40.

For citation:
Avlasevich N. T., Buts A. I., Lialikau A. M. Holographic interferometer for controlling transparent substrates of diffractive optical elements. *J. Belarus. State Univ. Phys.* 2017. No. 2. P. 34–40 (in Russ.).

Авторы:
Наталия Тадеушевна Авласевич – аспирантка кафедры информационных систем и технологий физико-технического факультета. Научный руководитель – А. М. Ляликов.
Андрей Иванович Буть – кандидат физико-математических наук; директор.
Александр Михайлович Ляликов – доктор физико-математических наук; профессор кафедры информационных систем и технологий физико-технического факультета.

Authors:
Nataliya Avlasevich, postgraduate student at the department of information systems and technologies, physico-technical faculty.
avlnt@grsu.by
Andrey Buts, PhD (physics and mathematics); director.
bai@grsu.by
Aliaksandr Lialikau, doctor of science (physics and mathematics); professor at the department of information systems and technologies, physico-technical faculty.
amlialikov@grsu.by

holographic optical interferometer suitable for the working conditions; the interferometer may be used for the interference quality control of optical elements such as a phase diffraction grating on the transparent glass substrate. The suggested procedure is based on comparison between the element controlled and the reference. In the interferometer scheme under consideration the final interferogram is formed by superposition of two light beams (object and reference) with a spatial shift comparable to the diameter of the beam itself and exceeding the linear dimensions of the diffractive optical element (DOE) under study. The resultant interference patterns for the substrates of DOEs subjected to the control procedures are given. The proposed method may be used for the optical manufacturing inspection of DOEs.

Key words: holographic interferometer; quality control of optical elements; diffractive optical elements.

Интерферометрия наиболее перспективна для контроля качества различных оптических элементов в производственных условиях [1–5]. Основное требование к оптическим интерференционным устройствам реализации контроля в производственных условиях – пониженная чувствительность к вибрациям и простота в обращении. Самым простым методом контроля качества оптического элемента является интерференционный способ сравнения контролируемого элемента с эталонным [2; 6; 7].

Разработанная нами оптическая схема голографического интерферометра, пригодная для работы в производственных условиях, позволяет реализовать способ интерференционного контроля качества оптических элементов типа фазовой дифракционной решетки на прозрачной стеклянной подложке. При создании дифракционных оптических элементов (ДОЭ) предъявлялись самые высокие требования к соответствию плоскопараллельности поверхностей подложки и угла при вершине клина норме.

За основу голографического варианта интерферометра был принят сдвиговый интерферометр, который позволяет осуществить большой боковой сдвиг, превышающий линейные размеры ДОЭ [8; 9]. Применение интерферометра бокового сдвига, а также развязка его и ветви зондирующего светового пучка обеспечивают низкую чувствительность устройства к вибрациям, что очень важно при контроле оптических элементов в производственных условиях [2].

Оптическая схема голографического интерферометра для контроля качества ДОЭ (рис. 1) включает несколько основных частей: осветительную систему формирования коллимированного зондирующего светового пучка посредством лазерного источника света LS, телескопической системы – L_1, L_2; ветвь зондирующего светового пучка с контролируемым O_c и эталонным O_m ДОЭ, содержащую дополнительно систему пространственной фильтрации, посредством объективов L_3, L_4 и непрозрачного экрана SF_1 с отверстием, обеспечивающую выделение определенных порядков дифракции света на ДОЭ; интерферометр большого бокового сдвига SI; приемную систему формирования интерференционной картины, включающую эталонную голограмму H и систему пространственной фильтрации посредством объектива L_5 и непрозрачного экрана SF_2 с отверстием, обеспечивающую выделение пары световых волн, прошедших и восстановленных с эталонной голограммы и формирующих интерференционную картину в плоскости, оптически сопряженной с O_c и H. Регистрация интерференционных картин осуществляется посредством цифровой фотокамеры CCD с возможностью обработки и вывода изображения на дисплей персонального компьютера PC.

Вследствие того что на выходе сдвигового интерферометра SI формируется интерференционная картина при наложении двух идентичных волновых фронтов, но сдвинутых в пространстве на величину *s* для минимизации влияния аберраций на ход интерференционных полос, качество оптических элементов L_1, L_2, L_3 и L_4 должно быть высоким, обеспечивающим формирование плоского волнового фронта в невозмущенных исследуемым объектом зонах интерферирующих пучков. В целях создания голографического интерферометра использовались двухлинзовые склейки, которые не отличались высоким качеством. Для исключения данных аберраций была использована эталонная голограмма H [10].

При записи эталонной голограммы H контролируемый O_c и эталонный O_m ДОЭ, а также непрозрачный экран SF_1 в устройстве (см. рис. 1) отсутствуют. Коллимированный зондирующий световой пучок формируется посредством лазерного источника света LS, телескопической системы L_1 и L_2, а объективами L_3, L_4 он уменьшается в диаметре до требуемых размеров для ввода в интерферометр бокового сдвига SI. При записи эталонной голограммы H в интерферометре SI происходит разделение объектного светового пучка по амплитуде и задается такой угол между интерферирующими световыми пучками, чтобы несущая частота полос голографической структуры на носителе голограммы составляла 10–20 мм$^{-1}$ и величина сдвига волновых фронтов *s* превышала линейные размеры исследуемого ДОЭ. На рис. 2 представлены контуры световых пучков на входе интерферометра SI (см. рис. 2, *а*) и в плоскости (см. рис. 2, *б*) формирования эталонной голограммы H (см. рис. 1).

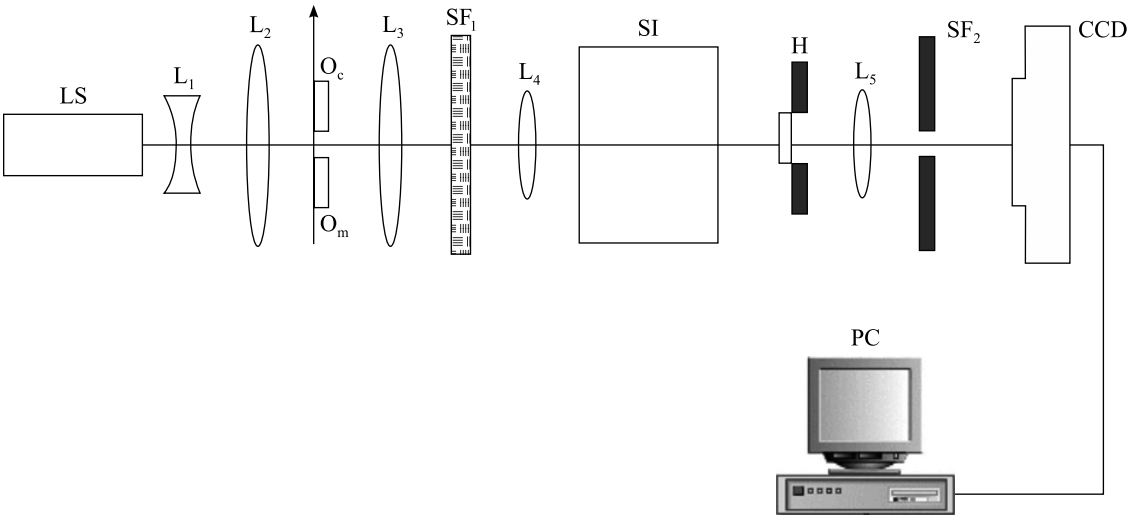


Рис. 1. Оптическая схема голографического интерферометра:
LS – лазерный источник света; L_1, L_2 – телескопическая система; O_c, O_m – положения эталонного и контролируемого ДОЭ; L_3, L_4 – объективы; SF_1 – непрозрачный экран с отверстием; SI – интерферометр бокового сдвига; H – эталонная голограмма; L_5 – объектив; SF_2 – непрозрачный экран с отверстием; CCD – цифровая фотокамера; PC – персональный компьютер

Fig. 1. Optical scheme of a holographic interferometer:
LS – laser light source; L_1, L_2 – telescopic system; O_c, O_m – the provisions of the reference model and controlled DOE; L_3, L_4 – lenses; SF_1 – opaque screen with a hole; SI – lateral shear interferometer; H – reference hologram; L_5 – the lens; SF_2 – opaque screen with a hole; CCD – digital photo camera; PC – personal computer

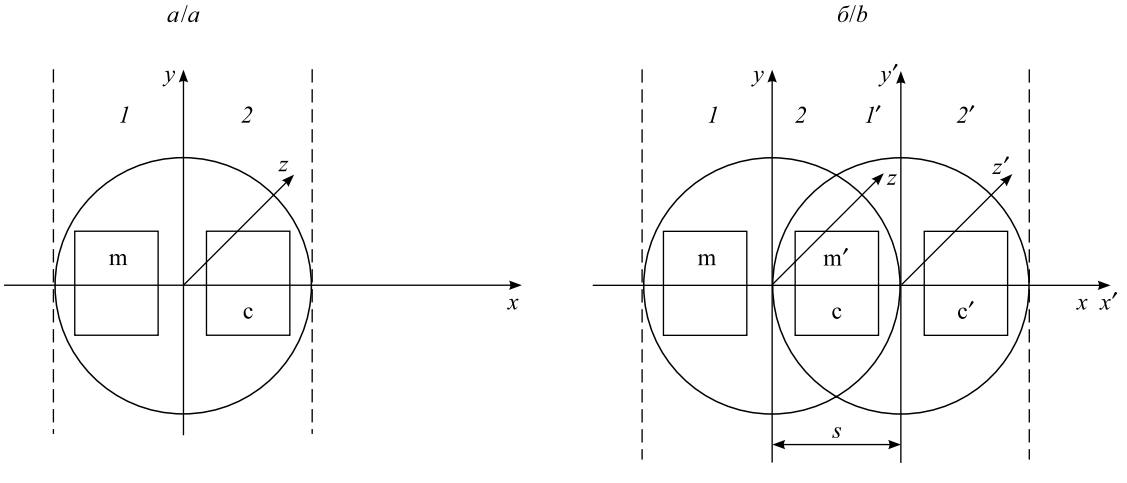


Рис. 2. Схематическое изображение светового пучка (круг) и контуров оптических элементов (прямоугольники) после их прохождения световым пучком (*а*) и в плоскости образования интерференционной картины (*б*) при наложении первого и второго световых пучков, сдвинутых в пространстве, где прямоугольниками m и c обозначены контуры эталонного и контролируемого ДОЭ, расположенных в зонах *1* и *2* соответственно, для первого пучка; m′ и c′ – контуры эталонного и контролируемого ДОЭ, расположенных в зонах *1′* и *2′*, для второго пучка; *x*, *y* – плоская система координат; *s* – величина бокового сдвига

Fig. 2. Schematic representation of the light beam (circle) and the contours of the optical elements (rectangles) after their passage through the light beam (*a*) and in the plane of formation of the interference pattern (*b*) when the first and second light beams shifted in space are superimposed: where the rectangles m and c outlines of the reference and controlled DOE located in zones *1* and *2* respectively for the first beam; m′ and c′ – the contours of the reference and controlled DOE located in zones *1′* and *2′* for the second beam; *x*, *y* – planar coordinate system; *s* – magnitude of lateral shear

Направим ось *z* системы координат *xyz* вдоль распространения зондирующего светового пучка и перпендикулярно его волновой поверхности. В этом случае распределение фазы в объектной световой волне на входе интерферометра будет определяться отклонением волнового фронта от плоского, т. е. аберрациями оптических элементов L_1, L_2, L_3 и L_4, которые можно описать функцией $\varphi(x, y)$. Распределение комплексных амплитуд $A(x, y)$ и $A'(x', y')$ пары интерферирующих световых волн можно представить следующим образом:

$$A(x, y) = a\exp\{i[\varphi(x, y)]\}, \tag{1}$$

$$A'(x', y') = a'\exp\left\{i\left[\frac{2\pi}{\lambda}(x'\cos\alpha + y'\cos\beta) + \varphi(x', y')\right]\right\}, \tag{2}$$

где a и a' – действительные амплитуды световых волн; λ – длина волны источника света LS (см. рис. 1); α и β – углы между направлением распространения второго светового пучка и осями x' и y' соответственно. Для упрощения записей предположим, что интерферирующие пучки располагаются в плоскости *xz*, а сдвиг волновых фронтов осуществлен вдоль оси *x* на величину *s*. В этом случае второй направляющий косинус в выражении (2) обращается в нуль, и относительно системы координат *xyz* распределение комплексной амплитуды второй световой волны можно представить как

$$A'(x, y) = a'\exp\left\{i\left[\frac{2\pi}{\lambda}x\cos\alpha + \varphi(x - s, y)\right]\right\}. \tag{3}$$

При наложении пары световых волн (1) и (3) в плоскости носителя голограммы H (см. рис. 1) образуется интерференционная картина с распределением интенсивности *I*:

$$I_1(x, y) = [A(x, y) + A'(x, y)][A^*(x, y) + A'^*(x, y)]. \tag{4}$$

Вследствие сдвига волновых фронтов интерферирующих волн формирование интерференционной картины происходит только в совмещенных зонах *2* и *1'* (см. рис. 2, *б*) с учетом (1), (3) и (4). После экспонирования и выполнения линейных условий обработки голограммы [11] ее коэффициент амплитудного пропускания будет пропорционален распределению интенсивности $I_1(x, y)$ и примет следующий вид:

$$\tau_1(x, y) \sim \tau_0 + V\cos[2\pi\xi x + \delta\varphi], \tag{5}$$

где τ_0 – постоянный коэффициент; $V = 2aa'/a^2 + a'^2$ – параметр, характеризующий видность голографической структуры; $\xi = \cos\alpha/\lambda$ – несущая частота полос голографической структуры; $\delta\varphi = |\varphi(x, y) - \varphi(x - s, y)|$ определяет искажение фазы, вызванное аберрациями оптики.

На следующем этапе контролируемый O_c и эталонный O_m ДОЭ устанавливаются в голографический интерферометр в ветвь зондирующего пучка в соответствующие схеме положения (см. рис. 1). Дифракционные оптические элементы располагаются по отношению к направлению сдвига интерферирующих пучков и на расстоянии друг от друга (см. рис. 2, *а*) таким образом, чтобы на эталонной голограмме H происходило точное совмещение контуров контролируемого c и эталонного m′ ДОЭ и самой голограммы H (см. рис. 2, *б*). При этом следует отметить, что вершины клина подложек контролируемого и эталонного ДОЭ должны быть ориентированы параллельно друг другу. Непрозрачный экран SF_1 устанавливают в задней фокальной плоскости объектива L_3 в устройство (см. рис. 1), он служит для выделения посредством отверстия световых пучков прямопрошедших ДОЭ.

Для контроля отклонения клиновидности прозрачной подложки ДОЭ от нормы отверстием в экран SF_1 (см. рис. 1) выделяются световые пучки, прямопрошедшие контролируемый O_c и эталонный O_m ДОЭ. В этом случае при описании комплексных амплитуд $A(x, y)$ и $A'(x', y')$ необходимо ввести добавки изменения фазы $\varepsilon(x, y)$, вызванные прохождением зондирующего пучка световой волны через подложки контролируемого O_c и эталонного O_m ДОЭ:

$$\varepsilon(x, y) = \begin{cases} \varepsilon_m(x, y) & \text{для зоны } 1, \\ \varepsilon_c(x, y) & \text{для зоны } 2, \end{cases} \tag{6}$$

где $\varepsilon_{\text{m}}(x, y)$ – изменения фазы объектной волны вследствие взаимодействия с эталонным O_{m} ДОЭ; $\varepsilon_{\text{c}}(x, y)$ – изменения фазы объектной волны вследствие взаимодействия с контролируемым O_{c} ДОЭ. Если предположить, что ребра клиньев подложек ДОЭ параллельны оси x, то фазы $\varepsilon_{\text{m}}(x, y)$ и $\varepsilon_{\text{c}}(x, y)$ связаны с параметрами прозрачной подложки клина [12]:

$$\varepsilon_{\text{m, c}}(x, y) = \frac{2\pi(n-1)\gamma_{\text{m, c}}\, y}{\lambda}, \tag{7}$$

где n – показатель преломления подложки на длине волны λ; $\gamma_{\text{m, c}}$ – углы при вершине клиновидных подложек эталонного γ_{m} и контролируемого γ_{c} ДОЭ соответственно. В этом случае распределения комплексных амплитуд световых волн, освещающих эталонную голограмму Н, с учетом (1), (3) и (6) можно представить в следующем виде:

$$A(x, y) \sim \begin{cases} a\exp\left\{i\left[\varphi(x, y) + \varepsilon_{\text{m}}(x, y)\right]\right\} & \text{для зоны } 1, \\ a\exp\left\{i\left[\varphi(x, y) + \varepsilon_{\text{c}}(x, y)\right]\right\} & \text{для зоны } 2, \end{cases} \tag{8}$$

$$A'(x, y) \sim \begin{cases} a'\exp\left\{i\left[\dfrac{2\pi}{\lambda}x\cos\alpha + \varphi(x-s, y) + \varepsilon_{\text{m}}(x, y)\right]\right\} & \text{для зоны } 1', \\ a'\exp\left\{i\left[\dfrac{2\pi}{\lambda}x\cos\alpha + \varphi(x-s, y) + \varepsilon_{\text{c}}(x, y)\right]\right\} & \text{для зоны } 2'. \end{cases} \tag{9}$$

Распределение комплексных амплитуд $B_1(x, y) = B_l(x, y) + B'_l(x, y)$ световых волн на выходе эталонной голограммы определится из выражения

$$B_l(x, y) + B'_l(x, y) = \left[A(x, y) + A'(x, y)\right]\tau_1(x, y), \tag{10}$$

где $B_l(x, y)$ и $B'_l(x, y)$ – световые волны, дифрагированные в l-порядки ($l = 0, \pm1, \pm2, \ldots$) при освещении эталонной голограммы Н световыми волнами $A(x, y)$ и $A'(x, y)$ соответственно. Поскольку эталонная голограмма записана только в области *2*, *1′* (см. рис. 2, *б*), то с учетом (5), (8)–(10) в направлении оси z по нормали к эталонной голограмме Н будут распространяться только световые волны вида

$$B_0(x, y) = b_0\exp\left\{i\left[\varphi(x, y) + \varepsilon_{\text{c}}(x, y)\right]\right\}, \tag{11}$$

$$B'_{-1}(x, y) = b_{-1}\exp\left\{i\left[\varphi(x, y) + \varepsilon_{\text{m}}(x, y)\right]\right\}, \tag{12}$$

где b_0 и b_{-1} – действительные амплитуды волн. В задней фокальной плоскости объектива L_5 посредством отверстия в непрозрачном экране SF_2 (см. рис. 1) выделяются световые волны вида (11), (12) и при сложении образуют интерференционную картину вида

$$I_{\text{cm}}(x, y) = b_0^2 + b_{-1}^2 + 2b_0^2 b_{-1}^2\cos\left[\varepsilon_{\text{c}}(x, y) - \varepsilon_{\text{m}}(x, y)\right]. \tag{13}$$

Для определения отклонения угла клина подложки контролируемого ДОЭ от нормы из (13) с учетом (7) можно получить уравнение [12]

$$\left[\gamma_{\text{c}} - \gamma_{\text{m}}\right] = \frac{\lambda}{P(n-1)}, \tag{14}$$

где P – средний период интерференционных полос, определяемый как отношение расстояния между двумя максимально удаленными интерференционными полосами к количеству полос на данном отрезке [6]. Интерференционные картины, отображающие качество прозрачных подложек ДОЭ, регистрировались цифровой камерой CCD (см. рис. 1) и выводились на монитор персонального компьютера PC.

При экспериментальном опробовании в качестве интерферометра бокового сдвига SI использовался малогабаритный четырехзеркальный интерферометр [10]. Были проведены исследования качества прозрачных подложек фазовых дифракционных решеток пропускающего типа.

К созданным ДОЭ предъявлялись строгие требования по соответствию норме угла клина прозрачной подложки. Для представленных образцов ДОЭ угол клина прозрачных подложек должен быть 6° ± 30″. В соответствии с уравнением (14) возникновение интерференционных полос в интерференционной картине с периодом менее 8 мм свидетельствовало о несоответствии контролируемого ДОЭ норме. На фотографиях (рис. 3, *а – в*) представлены интерференционные картины результата контроля качества подложек ДОЭ. Первые интерферограммы (см. рис. 3, *а*, *б*) подтверждают соответствие норме подложек ДОЭ. Последняя интерферограмма (см. рис. 3, *в*) соответствует результату контроля ДОЭ с подложкой, не отвечающей норме.

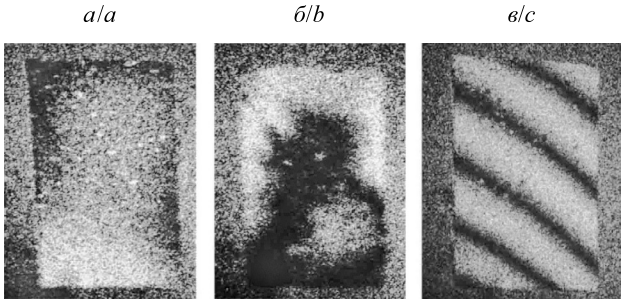


Рис. 3. Интерференционные картины, характеризующие результаты контроля качества подложек ДОЭ: соответствующие (*а*, *б*) и несоответствующие (*в*) норме

Fog. 3. Interference patterns characterizing the quality control results obtained for DOE substrates: in the norm (*a*, *b*) and out of the norm (*c*)

В заключение необходимо отметить, что для извлечения информации о соответствии ДОЭ норме можно использовать алгоритмы цифровой обработки интерферограмм, при этом голографический интерферометр может быть дополнен системой автоматической обработки интерференционных картин [13].

Библиографические ссылки

1. *Афанасьев В. А.* Оптические измерения. М., 1981.

2. Оптический производственный контроль / под ред. Д. Малакары. М., 1985.

3. *Кожеватов И. Е., Куликова Е. Х., Черагин Н. П.* Метод и устройство для прецизионного контроля профилей оптических поверхностей // Опт. журн. 1997. Т. 64, № 9. С. 49–54.

4. *Руденчик Е. А., Кожеватов И. Е., Черагин Н. П. и др.* Метод абсолютной калибровки эталонных пластин для интерферометрического контроля поверхностей // Оптика и спектроскопия. 2001. Т. 90, № 1. С. 127–135.

5. *Доладугина В. С.* Методика оценки деформации волнового фронта при контроле однородности крупногабаритных заготовок оптических стекол // Опт. журн. 2003. Т. 70, № 2. С. 64–68.

6. *Креопалова Г. В., Лазарева Н. Л., Пуряев Д. Т.* Оптические измерения. М., 1987.

7. Государственная система обеспечения единства измерений. Оптика и фотоника. Интерференционные измерения оптических элементов и систем. Ч. 3. Калибровка и аттестация интерферометров, методика измерений оптических волновых фронтов : ГОСТ Р 8.744-2011/ISO/TR 14999-3 : 2005. Введ. 01.03.13. М. : Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии : Стандартинформ, 2013. 32 с.

8. *Ляликов А. М.* Универсальное устройство интерферометрического контроля качества оптических элементов // Письма в ЖТФ. 2009. Т. 35, № 4. С. 66–71.

9. *Ляликов А. М.* Высокочувствительный интерферометрический контроль дифракционных элементов // Квант. электроника. 2010. Т. 40, № 12. С. 1141–1145.

10. *Буть А. И., Ляликов А. М.* Безаберрационная интерферометрия большого бокового сдвига // ЖТФ. 2010. Т. 80, № 9. С. 97–103.

11. *Бекетова А. К., Белозеров А. Ф., Березкин А. Н. и др.* Голографическая интерферометрия фазовых объектов. Л., 1979.

12. *Буть А. И., Ляликов А. М.* Повышение чувствительности измерений при формировании голографических интерферограмм клиновидных пластин // ЖТФ. 2012. Т. 82, № 5. С. 78–83.

13. *Malacara D., Servin M., Malacara Z.* Interferogram analysis for optical testing. London, 2005.

References

1. Afanas’ev V. A. Opticheskie izmereniya. Moscow, 1981 (in Russ.).

2. Malakara D. (ed.). Opticheskii proizvodstvennyi kontrol’. Moscow, 1985 (in Russ.).

3. Kozhevatov I. E., Kulikova E. Kh., Cheragin N. P. [Method and device for high-precision monitoring of optical surface profiles]. *Opticheskii zh.* 1997. Vol. 64, No. 9. P. 49–54 (in Russ.).

4. Rudenchik E. A., Kozhevatov I. E., Cheragin N. P., et al. [Method for absolute calibration of reference plates for interferometric inspection of surfaces]. *Optika spektrosk.* 2001. Vol. 90, No. 1. P. 127–135 (in Russ.).

5. Doladugina V. S. [Technique for estimating wavefront deformation when monitoring the homogeneity of large blanks of optical glasses]. *Opticheskii zh*. 2003. Vol. 70, No. 2. P. 64–68 (in Russ.).

6. Kreopalova G. V., Lazareva N. L., Puryaev D. T. Opticheskie izmereniya. Moscow, 1987 (in Russ.).

7. Gosudarstvennaya sistema obespecheniya edinstva izmerenii. Optika i fotonika. Interferentsionnye izmereniya opticheskikh elementov i sistem. Part 3. Kalibrovka i attestatsiya interferometrov, metodika izmerenii opticheskikh volnovykh frontov : GOST P 8.744-2011/ISO/TR 14999-3 : 2005. Introd. 01.03.13. Moscow : Federal'noe agentstvo po tekhnicheskomu regulirovaniyu i metrologii : Standartinform, 2013. 32 p.

8. Lyalikov A. M. [Universal interferometric device for the quality control of optical elements]. *Pis'ma v zh. tekh. fiz.* 2009. Vol. 35, No. 4. P. 66–71 (in Russ.).

9. Lyalikov A. M. [High-sensitive interferometric control of the quality of diffractive elements]. *Kvantovaya elektron.* 2010. Vol. 40, No. 12. P. 1141–1145 (in Russ.).

10. But' A. I., Lyalikov A. M. [Aberration-free long lateral shear interferometry]. *Zh. tekh. fiz*. 2010. Vol. 80, No. 9. P. 97–103 (in Russ.).

11. Beketova A. K., Belozerov A. F., Berezkin A. N., et al. Golograficheskaya interferometriya fazovykh ob'ektov. Leningrad, 1979 (in Russ.).

12. But' A. I., Lyalikov A. M. [Improvement of the sensitivity of measurements in the formation of holographic interferograms of wedge plates]. *Zh. tekh. fiz*. 2012. Vol. 82, No. 5. P. 78–83 (in Russ.).

13. Malacara D., Servin M., Malacara Z. Interferogram analysis for optical testing. London, 2005.

Статья поступила в редколлегию 11.02.2017.
Received by editorial board 11.02.2017.

Физика ядра и элементарных частиц

Atomic nucleus and elementary particle physics

УДК 539.12

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТРЕКЕРА НА ОСНОВЕ СТРОУ-ТРУБОК ДЛЯ ЭКСПЕРИМЕНТА COMET

Д. В. ШЁЛКОВЫЙ [1)]***, А. В. ЛЕОНОВ*** [2)]***, И. Д. ФЕРАНЧУК*** [2)]***,***
В. М. АНИЩИК [2)]***, В. В. ПОНАРЯДОВ*** [2)]***, П. Г. ЕВТУХОВИЧ*** [3)]

[1)]*Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси, пр. Независимости, 68, 220072, г. Минск, Беларусь*
[2)]*Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь*
[3)]*Объединенный институт ядерных исследований, ул. Жолио-Кюри, 6, 141980, г. Дубна, Московская область, Россия*

На основе технической документации эксперимента COMET реализована параметрическая модель модуля строу-трекера данного эксперимента в инструментарии Geant4 с возможностью гибкой вариации диаметра и толщины стенок пленки и изменения смеси газов. Для изучения отклика строу-детектора на прохождение заряженных

Образец цитирования:
Шёлковый Д. В., Леонов А. В., Феранчук И. Д., Анищик В. М., Понарядов В. В., Евтухович П. Г. Моделирование трекера на основе строу-трубок для эксперимента COMET // Журн. Белорус. гос. ун-та. Физика. 2017. № 2. С. 41–49.

For citation:
Shoukavy D. V., Leonau A. U., Feranchuk I. D., Anishchik V. M., Ponariadov V. V., Evtoukhovitch P. G. Modeling of the straw tube tracker for the COMET experiment. *J. Belarus. State Univ. Phys.* 2017. No. 2. P. 41–49 (in Russ.).

Авторы:
Дмитрий Викторович Шёлковый – кандидат физико-математических наук; ведущий научный сотрудник лаборатории теоретической физики.
Александр Владимирович Леонов – кандидат физико-математических наук, доцент; доцент кафедры теоретической физики и астрофизики физического факультета.
Илья Давыдович Феранчук – доктор физико-математических наук, профессор; заведующий кафедрой теоретической физики и астрофизики физического факультета.
Виктор Михайлович Анищик – доктор физико-математических наук, профессор; декан физического факультета.
Владимир Васильевич Понарядов – кандидат физико-математических наук, доцент; заместитель декана физического факультета.
Петр Георгиевич Евтухович – кандидат физико-математических наук; старший научный сотрудник лаборатории ядерных проблем имени В. П. Джелепова.

Authors:
Dzmitry Shoukavy, PhD (physics and mathematics); leading researcher at the laboratory of theoretical physics.
shoukavy@ifanbel.bas-net.by
Aliaksandr Leonau, PhD (physics and mathematics), docent; associate professor at the department of theoretical physics and astrophysics, faculty of physics.
leonov.bsu@gmail.com
Ilya Feranchuk, doctor of science (physics and mathematics), full professor; head of the department of theoretical physics and astrophysics, faculty of physics.
iferanchuk@gmail.com
Victor Anishchik, doctor of science (physics and mathematics), full professor; dean of the faculty of physics.
dean@bsu.by
Vladimir Ponariadov, PhD (physics and mathematics), docent; vice-dean of the faculty of physics.
ponariadov@bsu.by
Petr Evtoukhovitch, PhD (physics and mathematics); senior researcher at the Dzelepov laboratory of nuclear problems.
evtpg@jinr.ru

частиц создан физический лист, соответствующий условиям эксперимента COMET, т. е. задана совокупность всех процессов для всех частиц, определяющая моделирование физических взаимодействий в Geant4. Показано, что невозможно добиться высокой точности идентификации частиц на основе данных, полученных исключительно в строу-трекере, так как в зависимости от выбора пороговой энергии возникает вероятность ложной идентификации, когда мюон или пион принимается за электрон. Проведен поиск оптимальной газовой смеси для использования в строу-трекере в условиях фазы-II настоящего эксперимента на основе моделирования методом Монте-Карло прохождения заряженных частиц (электроны, пионы и мюоны) с импульсом 105 МэВ/с через систему из пяти строу-модулей. Показано, что из возможных вариантов газовой смеси ($Ar - C_2H_6$, $He - C_2H_6$, $Xe - C_2H_6$ в пропорции 50 : 50) наиболее эффективной с точки зрения погрешности при реконструкции импульса является $He - C_2H_6$.

Ключевые слова: стандартная модель; «новая физика»; μ – e-конверсия; COMET; строу-трубка.

MODELING OF THE STRAW TUBE TRACKER FOR THE COMET EXPERIMENT

D. V. SHOUKAVY [a], ***A. U. LEONAU*** [b], ***I. D. FERANCHUK*** [b], ***V. M. ANISHCHIK*** [b], ***V. V. PONARIADOV*** [b], ***P. G. EVTOUKHOVITCH*** [c]

[a] *B. I. Stepanov Institute of Physics of National Academy of Sciences of Belarus, Nezavisimosti avenue, 68, 220072, Minsk, Belarus*
[b] *Belarusian State University, Nezavisimosti avenue, 4, 220030, Minsk, Belarus*
[c] *Joint Institute for Nuclear Research, Joliot-Curie street, 6, 141980, Dubna, Moscow region, Russia*
Corresponding author: leonov.bsu@gmail.com

In the present paper a parametric model of a straw tracker is implemented on the basis of technical design report of the COMET experiment within the Geant4 toolkit. This model allows one to smoothly tailor both the diameter and width of the film and to vary the gas mixture. In order to investigate the response of the straw detector to the propogation of the charged particles, a «physical sheet» corresponging to the COMET conditions (i. e. a set of all possible processes for all participating particles defining the interaction in the Geant4) is created. We show that it is impossible to reach high accuracy in identification of the particles solely on the basis of the data obtained within the straw tracker because, depending on the threshold energy, false identification is liable when a muon or pion is treated as an electron. The optimum mixture of gases for the straw tracker within the conditions of the Phase-II of the COMET experiment is obtained on the basis of Monte-Carlo modeling for the propagation of charged particles (electrons, pions and muons) with 105 MeV/c momentum through a system of 5 straw modules. It is shown that, as regards the momentum reconstruction error, the mixture $He - C_2H_6$ is an optimum mixture of gases among all the candidates possible ($Ar - C_2H_6$, $He - C_2H_6$, $Xe - C_2H_6$ in the proportion 50 : 50).

Key words: standard model; «new physics»; μ – e conversion; COMET; straw tube tracker.

Введение

Стандартная модель (СМ) – это единая теория, описывающая электрослабое и сильное взаимодействия элементарных частиц, в основе которой лежит принцип локальной калибровочной инвариантности, т. е. инвариантности уравнений движения по отношению к произвольным преобразованиям координат пространства-времени [1]. Эта теория позволяет с высокой точностью описать большинство полученных к настоящему времени экспериментальных данных в физике элементарных частиц. Однако, несмотря на существенный прорыв, связанный с экспериментальным обнаружением бозона Хиггса [2; 3], СМ нельзя считать полностью завершенной схемой, так как ряд фундаментальных вопросов по-прежнему остаются открытыми. Например, в рамках СМ отсутствует объяснение следующих явлений: наличие именно трех поколений фундаментальных фермионов; численные значения параметров модели; причина, по которой масса *t*-кварка в 100 тыс. раз превышает массу *u*-кварка и т. д. Кроме того, СМ не описывает и некоторые экспериментально наблюдаемые явления. Например, в 1998 г. было показано, что у нейтрино есть небольшие массы покоя. Поэтому нейтрино из разных поколений могут, смешиваясь, осциллировать, т. е. превращаться друг в друга, в то время как в рамках СМ нейтрино с самого начала предполагаются безмассовыми. В СМ также отсутствуют кандидаты на роль темной материи и темной энергии, плотность которых, согласно физическим и астрофизическим данным, составляет почти 23 и 73 % плотности массы всей Вселенной соответственно. Эта теория не может дать объяснения наблюдаемой асимметрии вещества и антивещества, а также в ней отсутствует гравитационное

взаимодействие. Таким образом, несмотря на все успехи СМ, актуальным остается вопрос о создании единой калибровочной теории, отвечающей на поставленные фундаментальные вопросы и описывающей все известные в природе взаимодействия.

Для преодоления внутренних проблем СМ был предложен целый ряд ее расширений, таких как суперсимметричные теории, теории великого объединения, модели с дополнительными измерениями пространства-времени и др. Такие теории, выходящие за рамки СМ, называют физикой за пределами СМ или новой физикой, а поиск явлений и процессов, выходящих за рамки СМ, представляет собой одну из главных задач современной физики. Такой поиск возможен и в высокоэнергетичных экспериментах, таких как ATLAS и CMS, на Большом адронном коллайдере, и в прецизионных экспериментах, осуществляемых при относительно низких энергиях. При этом оба класса экспериментов дают взаимно дополняющую информацию.

Эксперимент COMET

В то время как СМ не содержит механизмов нарушения закона сохранения лептонных квантовых чисел, подобные механизмы естественным образом возникают практически во всех теориях, выходящих за рамки СМ. Поэтому одной из наиболее актуальных задач при проведении прецизионных экспериментов является обнаружение процессов, которые проходят с нарушением таких законов. Однако, несмотря на множество теоретических предсказаний существования переходов, сопровождающихся нарушением закона сохранения лептонного квантового числа ($\mu \to e\gamma$, $\mu \to eee$, $\tau \to e\gamma/\mu\gamma$, $\tau \to 3$ лептона, когерентный $\mu \to e$ в поле ядра и др.), поиск таких процессов в различных экспериментах в пределах их точности пока не увенчался успехом [4–6]. На рис. 1 приведена временная зависимость повышения точности существующих и планируемых экспериментов по поиску процессов, проходящих с нарушением закона сохранения лептоного аромата (одного из квантовых чисел) в мюонных распадах.

Проект COMET (от англ. COherent Muon to Electron Transition) [7] является одним из прецизионных экспериментов, исследующих расширенную теорию физики элементарных частиц. Главная задача проекта – экспериментальное обнаружение процесса, протекающего с несохранением аромата заряженных лептонов. В частности, в рамках проекта COMET планируется осуществить поиск когерентной безнейтринной конверсии мюона в электрон:

$$\mu^- + N(A, Z) \to e^- + N(A, Z) \ (\mu - \text{e-конверсия}).$$

Такой переход нарушает закон сохранения числа лептонных ароматов на одну единицу, при этом общее количество лептонов не изменяется. Цель эксперимента – достижение рекордной чувствительности к единичному событию до уровня 10^{-17}, что на четыре порядка улучшает современное экспериментальное ограничение на вероятность такого процесса [6] (см. рис. 1). Основным преимуществом

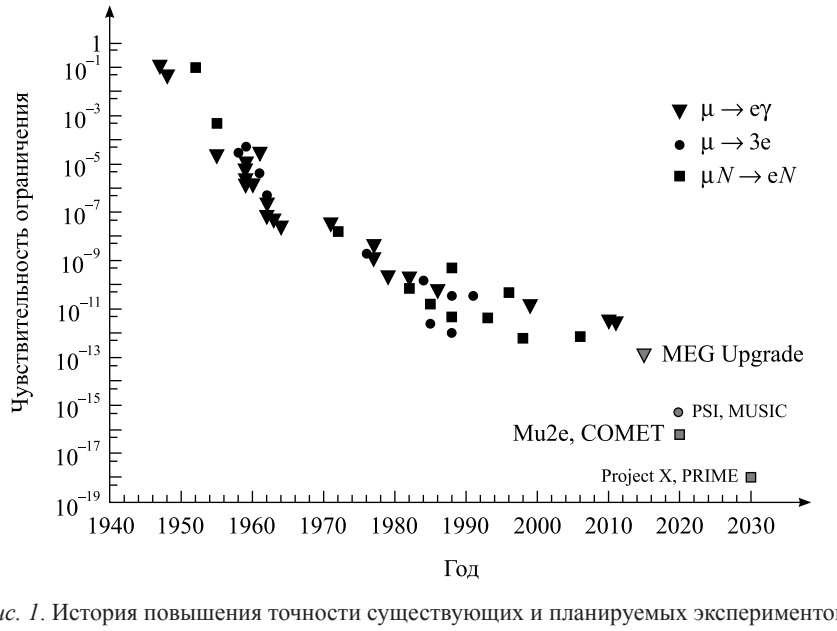


Рис. 1. История повышения точности существующих и планируемых экспериментов по поиску процессов, проходящих с нарушением закона сохранения лептонного аромата в мюонных распадах

Fig. 1. Time evolution of the accuracy increasing of the existing and prospective experiments searching for the processes with lepton flavour conservation violation in the muonic decays

при проведении когерентной μ – e-конверсии в поле ядра является то обстоятельство, что на выходе этой реакции возникает всего лишь одна частица, которую необходимо детектировать, – электрон. Энергия электрона, появившегося в результате возможной конверсии, будет строго определена и равна массе покоя мюона за вычетом мюонной энергии связи. В других похожих реакциях, например $\mu \to e\gamma$, энергия и импульс системы распределяются между двумя частицами – электроном и фотоном, что требует одновременного детектирования двух частиц и приводит к дополнительному фону.

Процесс μ – e-конверсии проходит в несколько этапов: 1) медленный мюон останавливается в веществе (в случае эксперимента COMET таким веществом является алюминий); 2) мюон захватывается атомом вещества, в результате чего образуется мюонный атом; 3) мюон теряет энергию, опускаясь по энергетическим уровням атома, и в случае, когда он опускается до самого нижнего уровня, конверсия является когерентной; 4) дальнейшая эволюция мюона идет по одному из следующих каналов:

а) распад мюона на орбите: $\mu^- \to e^- + \nu_\mu + \overline{\nu}_e$;

б) захват мюона ядром с образованием нового ядра: $\mu^- + N(A, Z) \to \nu_\mu + N(A, Z-1)$;

в) безнейтринная конверсия мюона в электрон, предсказываемая теорией за рамками СМ, регистрация которой и является основной целью эксперимента COMET.

Эксперимент COMET планируется провести на ускорительном комплексе J-PARC (Япония). В ходе эксперимента предполагается использовать протонный пучок мощностью 56 кВт и с временной задержкой 1,17 мкс между сгустками длительностью 100 нс. Для того чтобы наблюдать мюон-электронную конверсию, необходимо достичь высокого уровня чувствительности к единичному событию, используя интенсивный пучок мюонов. С этой целью протоны с энергией 8 ГэВ из ускорительного кольца попадают на графитовую мишень, где в результате столкновений протонов с атомами углерода образуются пионы. Далее, отбирают только те пионы, импульс которых направлен противоположно направлению полета протонов в пучке, что обеспечивает их наименьшую возможную энергию. Такой выбор обусловлен следующими обстоятельствами: во-первых, необходимо уменьшить количество рождающихся антипротонов, интенсивность возникновения которых значительно увеличивается при энергиях протонов свыше 10 ГэВ; во-вторых, необходимо максимально увеличить скорость поглощения «блуждающих» протонов между протонными сгустками (банчами), которые вносят вклад в фон детектируемого процесса. Пионы, попадая в транспортную систему, распадаются на мюоны. Эти мюоны направляются в С-образную транспортную систему (что соответствует постепенному повороту транспортируемых частиц на 180°), в результате чего улучшается точность отбора частиц по электрическому заряду и импульсу. Это позволяет снизить фон от паразитных процессов, в которых мюоны с ненулевыми импульсами также могут привести к образованию электронов с сигналами, близкими к электронам от μ – e-конверсии. Выбором оптимального значения импульса достигается наибольшая вероятность остановки мюона в алюминиевой мишени, где и может произойти μ – e-конверсия. Электроны, вылетевшие из мишени, попадают в спектрометр с дугообразным соленоидом, обеспечивающим их транспортировку и отбор в необходимом диапазоне импульсов, и далее направляются в детекторную область. Принцип работы спектрометра основан на зависимости радиуса дрейфа заряженной частицы в магнитном поле от ее импульса. В целях уменьшения фона спектрометр настроен на отбор электронов с импульсом более 80 МэВ/с, так как электроны с меньшим импульсом преимущественно рождаются в стоп-мишени в результате распада мюона на орбите атома.

Эксперимент COMET планируется провести в два этапа (фаза-I и фаза-II). Первая часть эксперимента (фаза-I) будет проходить без использования соленоида для транспортировки электронов (его добавят только в фазе-II). Основная цель фазы-I эксперимента COMET – наиболее полное и точное измерение фона от всех возможных процессов, препятствующих прецизионным измерениям в дальнейшем. Однако даже в этой части эксперимента возможно наблюдение μ – e-конверсии с чувствительностью 10^{-15}, что на два порядка превышает современное экспериментальное ограничение.

Детекторная часть эксперимента COMET состоит из пяти станций строу-трекера (координатный детектор на основе тонкостенных дрейфовых трубок) и электромагнитного калориметра. Данная система детекторов необходима для идентификации частиц и измерения их импульсов и энергий. Для минимизации множественного рассеяния, ухудшающего разрешение детекторов, вся детектирующая система помещается в вакуум.

Моделирование отклика строу-трекера

Цель настоящей работы – изучение отклика строу-детектора на основе созданной нами модели Монте-Карло строу-трекера на прохождение заряженных частиц (электроны, пионы и мюоны) в зависимости от их угла влета. Преимущество нашего подхода по сравнению с существующими моделями обусловлено возможностью гибкой вариации диаметра и толщины стенок тонкостенных дрейфовых

трубок и изменения состава смеси газов, что позволяет определить наиболее эффективную газовую смесь для идентификации частиц по ионизационным потерям. В настоящей работе для моделирования отклика строу-трекера был использован инструментарий Geant4 [8].

Строу-трекер будет состоять из пяти станций строу-камер, расположенных в вакуумной трубе, окруженной соленоидом, и создающих магнитное поле силой 0,8–1,1 Тл вдоль оси *z*. В настоящее время при проектировании новых установок для экспериментов на ускорителях данный тип координатных газонаполненных проволочных детекторов успешно конкурирует с такими традиционными детекторами, как многопроволочные пропорциональные и дрейфовые камеры. Это определено их способностью работать в условиях экстремально высоких потоков частиц, хорошей радиационной стойкостью и пространственным разрешением около 100 мкм. Кроме того, радиационная толщина этих детекторов меньше, а цилиндрическая геометрия для каждого канала регистрации обеспечивает оптимальный временной сбор дрейфующих электронов ионизации к анодам.

Каждая строу-камера представляет собой алюминиевую опору в виде кольца с внешним радиусом 78 см и внутренним – 68 см. В эту конструкцию монтируются четыре ряда тонкостенных дрейфовых трубок: два ряда в вертикальной плоскости и два – в горизонтальной [9], в результате чего две плоскости измеряют координату по оси *x* и две – по оси *y*. При этом плоскости, которые измеряют координату по одной и той же оси, смещены на половину диаметра трубки для наилучшего позиционирования.

Основное предназначение строу-трекера в фазе-I эксперимента заключается в предоставлении данных о вымирании протонного пучка и количестве рожденных сторонних частиц в зависимости от энергии пучка. Для измерения импульса, а также идентификации частицы используется информация о dE/dx (при этом электромагнитный калориметр будет предоставлять информацию о E/p). В фазе-II эксперимента строу-трекер в связке с электромагнитным калориметром будет осуществлять детектирование электрона с импульсом 105 МэВ/с, появление которого может быть сигналом о произошедшей μ – е-конверсии. Таким образом, главной задачей при проведении фазы-II эксперимента COMET является наиболее точное восстановление импульса частиц.

В фазе-I будут использованы тонкостенные дрейфовые трубки из металлизированного майлара толщиной 20 мкм и диаметром 9,75 мм, заполненные смесью газов Ar – C_2H_6 в пропорции 50 : 50. В настоящее время для фазы-II эксперимента оптимальная газовая смесь пока не определена. При этом наряду с Ar – C_2H_6 в качестве возможных вариантов рассматриваются такие газовые смеси, как He – C_2H_6 и Xe – C_2H_6 в соотношении 50 : 50, и ведется разработка трекера на основе строу-трубок диаметром 4,875 мм и толщиной 12 или 8 мкм для уменьшения ионизационных потерь.

Для моделирования нами использовались следующие входные параметры: начальная частица – e^-, μ^-, π^-; начальный импульс частицы – 105 МэВ/с; количество начальных событий – 1 млн; магнитное поле – 1 Тл ($B_x = 0$ Тл, $B_y = 0$ Тл, $B_z = 1$ Тл); угол влета частицы – 0; 11,3; 21,8; 30,9; 38,6; 45,0°. При этом использованы следующие параметры строу-трубок: 1) диаметр – 9,75 мм, толщина стенки – 20 мкм; 2) диаметр – 4,88 мм, толщина стенки – 20 мкм; 3) диаметр – 4,88 мм, толщина стенки – 12 мкм; 4) диаметр – 4,88 мм, толщина стенки – 8 мкм. Применялись газовые смеси: а) Ar – C_2H_6; б) He – C_2H_6; в) Xe – C_2H_6. Схематическое изображение параметрической модели строу-трекера, созданной в инструментарии Geant4, приведено на рис. 2.

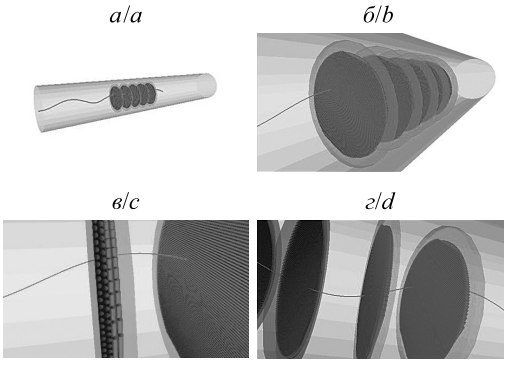


Рис. 2. Параметрическая модель строу-трекера в инструментарии Geant4:
а – общий вид строу-трекера сверху (программный масштаб 1 : 1);
б – продольный вид вдоль оси *z* (1 : 7);
в – детализированная структура камеры строу-трекера (1 : 100);
г – пример прохождения электроном станций строу-трекера (1 : 10)

Fig. 2. Parametric model of a straw tracker used in the Geant4 toolkit:
a – general view from above (software magnification 1 : 1);
b – longitudinal view along *z*-axis (1 : 7);
c – detailed structure of a station of the straw tracker (1 : 100);
d – example of an electron passing through the straw tracker (1 : 10)

В выходной файл в формате данных *ROOT* [10] записывались следующие параметры: 1) номер камер строу-трубок; 2) номера сборки строу-трубок; 3) номер строу-трубки; 4) начальные координаты и проекции импульса частиц, влетающих в детектирующую часть; 5) выделенная энергия в стенках и газе строу-трубок. Полученные данные обрабатывались в рамках авторской программы с использованием библиотек программного пакета *ROOT*.

Таким образом, изучены потери энергии при прохождении заряженных частиц через пять камер строу-трекера в зависимости от начального угла влета и параметров строу-трубок. Результаты данного моделирования для электронов, мюонов и пионов с импульсом 105 МэВ/с и для смеси газов He – C_2H_6 представлены на рис. 3 (для других смесей газов наблюдается аналогичная зависимость). Как следует из рис. 3, при увеличении начального угла влета частицы ее ионизационные потери повышаются, что обусловлено ростом эффективного пути через вещество строу-трубки. Можно сделать вывод о нецелесообразности перестраивания производства строу-трубок для фазы-I с диаметром 9,78 мм и толщиной пленки 20 мкм на диаметр 4,88 мм без изменения толщины пленки, так как потери энергии в материале строу-трубки превышают потери в газовой смеси.

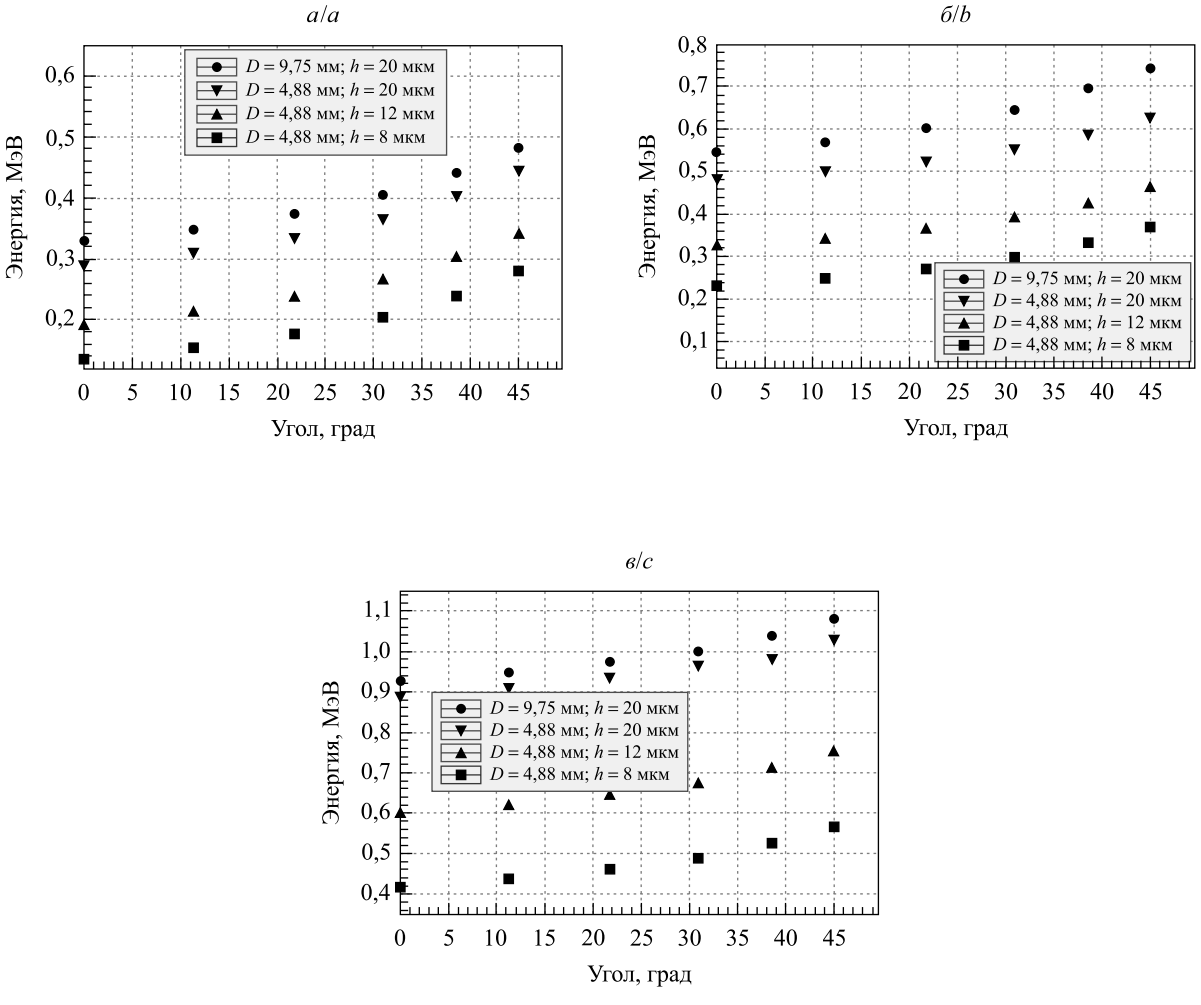


Рис. 3. Средняя энергия, оставленная при прохождении пучком электронов (*а*), мюонов (*б*), пионов (*в*) с импульсом 105 МэВ/с при разных углах влета для следующих параметров строу-трубок: диаметр (*D*) – 9,75 мм, толщина (*h*) – 20 мкм; диаметр – 4,88 мм, толщина – 20 мкм; диаметр – 4,88 мм, толщина – 12 мкм; диаметр – 4,88 мм, толщина – 8 мкм для смеси газов He – C_2H_6

Fig. 3. The mean energy lost by the propagating beam of electrons (*a*), muons (*b*) and pions (*c*) with the momentum of 105 MeV/c for different incident angles and following parameters of the straw tube tracker: diameter – 9.75 mm, thickness – 20 μm; diameter – 4.88 mm, thickness – 20 μm; diameter – 4.88 mm, thickness – 12 μm; diameter – 4.88 mm, thickness – 8 μm and He – C_2H_6 gas mixture

Перед попаданием в строу-трекер заряженные частицы проходят через спектрометр, в котором происходит их отбор по импульсам. Частицы с разной массой при одинаковом импульсе будут обладать разной скоростью, влияющей на выделяемую ими энергию в рабочем объеме газоразрядных трубок. На основе данных об этой энергии можно проводить идентификацию частиц, т. е. определять тип зарегистрированной частицы (электрон, мюон или пион). На рис. 4 приведено распределение по сумме выделившейся энергии в рабочем объеме пяти станций строу-трекера для смеси газов Ar – C_2H_6 и строу-трубок диаметром 9,75 мм и толщиной 20 мкм для электрона, мюона и пиона.

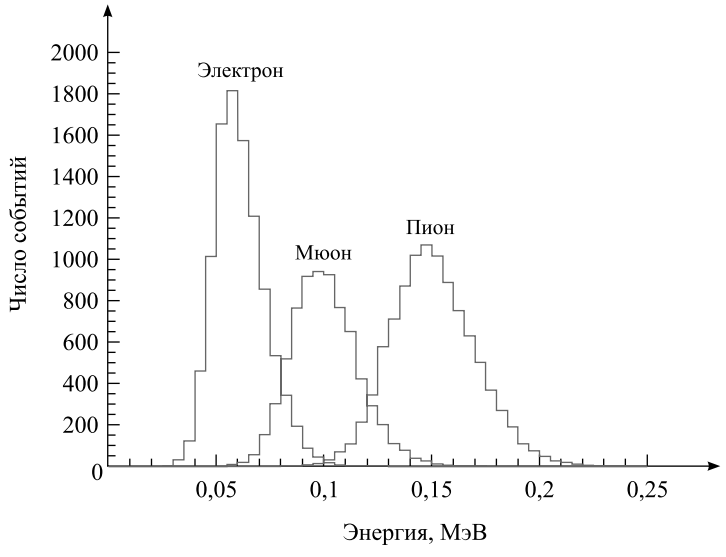


Рис. 4. Распределение по сумме выделившейся энергии в рабочем объеме пяти станций строу-трекера для смеси газов Ar – C_2H_6 и строу-трубок диаметром 9,75 мм и толщиной 20 мкм для электрона, мюона и пиона

Fig. 4. Distribution of the energies released by the electron, muon and pion within the operational volume of the five stations of the straw tracker for the Ar – C_2H_6 gas mixture and straw tube tracker with diameter 9.75 mm and thickness 20 μm

Анализ приведенных распределений позволяет сделать вывод о невозможности достижения высокой точности при идентификации частиц на основе информации, получаемой исключительно в строу-трекере. В зависимости от выбора пороговой энергии при идентификации появляется вероятность ложной идентификации, когда мюон или пион принимается за электрон. При этом самой эффективной будет идентификация частиц в газовой смеси Xe – C_2H_6, так как средняя поглощенная энергия для разных частиц в этом случае наибольшая (рис. 5).

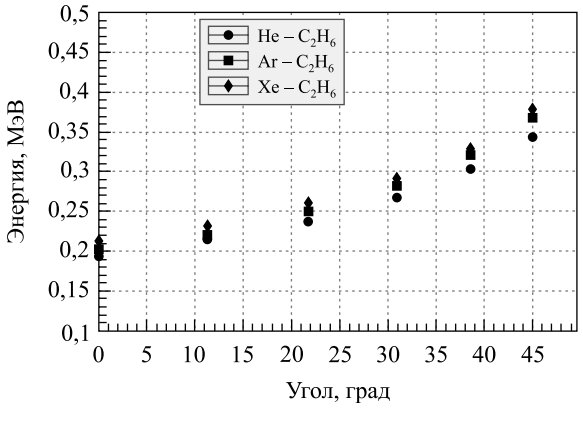


Рис. 5. Средняя поглощенная энергия в газовых смесях He – C_2H_6; Ar – C_2H_6 и Xe – C_2H_6 при разных углах влета электрона с импульсом 105 МэВ/с для строу-трубки диаметром 4,88 мм и толщиной 12 мкм

Fig. 5. The mean energy absorbed in He – C_2H_6; Ar – C_2H_6 and Xe – C_2H_6 gas mixtures for different incident angles of the electron with 105 MeV/c momentum and straw tube tracker with the diameter 4.88 mm and thickness 12 μm

Для оценки эффективности восстановления импульса заряженных частиц в разных газовых смесях использован алгоритм, восстанавливающий значение только поперечной (перпендикулярной оси симметрии детекторной секции) составляющей импульса электрона при прохождении строу-трекера (для восстановления продольной составляющей импульса необходима информация с электромагнитного калориметра). Принцип алгоритма восстановления этой составляющей импульса основан на том, что при полете в однородном магнитном поле заряженная частица имеет траекторию в виде спирали.

В плоскости, перпендикулярной вектору магнитного поля, траекторию электрона с хорошей точностью можно считать круговой. Для реконструкции поперечной составляющей импульса с пяти секций

строу-детектора были считаны порядковые номера строу-трубок, в которых происходила регистрация частицы и по которым восстанавливаются координаты x и y пролета частиц. Полученные координаты аппроксимировались уравнением окружности, по радиусу которой можно определить значение поперечной составляющей импульса следующим образом (рис. 6):

$$P_t = R \cdot B \cdot q,$$

где R – радиус траектории в плоскости $x - y$; B – индукция магнитного поля; q – элементарный заряд.

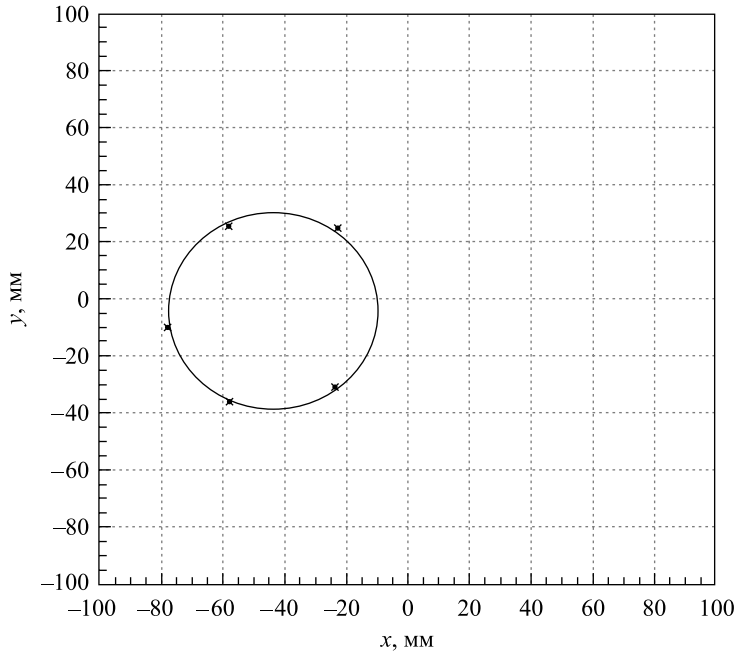


Рис. 6. Координаты точки пролета электрона в плоскости, поперечной к вектору магнитного поля, полученные с пяти секций строу-детектора, и результат аппроксимации этих точек окружностью

Fig. 6. Flight point coordinates of an electron in the plane transversal to the magnetic field acquired from the five sections of the straw tracker and resulting approximation of these points by a circle

Пример работы данного алгоритма для разных газовых смесей приведен в таблице.

Результаты моделирования восстановления поперечной составляющей импульса электрона в строу-трекере при начальном поперечном импульсе 10 МэВ/с

Simulation results for reconstruction of the transversal component of the momentum of an electron in a straw tracker for the initial transversal momentum of 10 MeV/c

Газовая смесь	Среднее значение, относительная погрешность	Параметры строу-трубок			
		D = 9,75 мм; h = 20 мкм	D = 4,88 мм; h = 20 мкм	D = 4,88 мм; h = 12 мкм	D = 4,88 мм; h = 8 мкм
$Ar - C_2H_6$	$<P_t>$, МэВ/с	9,95	9,98	9,99	9,99
	$\sigma/<P_t>$	0,058	0,051	0,041	0,036
$He - C_2H_6$	$<P_t>$, МэВ/с	9,94	9,97	0,98	9,98
	$\sigma/<P_t>$	0,051	0,048	0,037	0,03
$Xe - C_2H_6$	$<P_t>$, МэВ/с	9,96	9,99	10,0	10,0
	$\sigma/<P_t>$	0,085	0,071	0,063	0,059

Заключение

В работе реализована параметрическая модель модуля строу-трекера с возможностью гибкой вариации диаметра и толщины стенок пленки и изменения смеси газов на основе технической документации эксперимента COMET. Анализ отклика строу-детектора на прохождение заряженных частиц

(электроны, мюоны и пионы) выполнен в инструментарии Geant4 на основе создания «физического листа» эксперимента. Показано, что данных, полученных исключительно в строу-трекере, недостаточно для достижения высокой точности идентификации частиц, так как в зависимости от выбора пороговой энергии возникает вероятность ложной идентификации, когда мюон или пион принимается за электрон. На основе моделирования методом Монте-Карло прохождения заряженных частиц (электроны, мюоны и пионы) с импульсом 105 МэВ/с через систему из пяти строу-модулей показано, что наиболее эффективной газовой смесью с точки зрения погрешности при реконструкции импульса в условиях фазы-II эксперимента COMET является He – C_2H_6 в пропорции 50 : 50.

Библиографические ссылки

1. *Емельянов В. М.* Стандартная модель и ее расширения. М., 2007.

2. *Aad G., Abajyan T., Abbott B., et al.* Observation of a new particle in the search for the Standard Model Higgs boson with the ATLAS detector at the LHC // Phys. Lett. B. 2012. Vol. 716, № 1. P. 1–29.

3. *Chatrchyan S., Khachatryan V., Sirunyan A. M., et al.* Observation of a new boson at a mass of 125 GeV with the CMS experiment at the LHC // Phys. Lett. B. 2012. Vol. 716, № 1. P. 30–61.

4. *Adam J., Bai X., Baldini A. M., et al.* New Limit on the Lepton-Flavor-Violating Decay $\mu^+ \to e^+\gamma$ // Phys. Rev. Lett. 2011. Vol. 107, issue 17. P. 171801.

5. *Bellgart U., Otter G., Eichler R., et al.* Search for the decay $\mu^+ \to e^+e^+e^-$ // Nucl. Phys. B. 1988. Vol. 299, issue 1. P. 1–6.

6. *Dohmen C., Groth K.-D., Heer B., et al.* Test of lepton-flavour conservation in $\mu \to e$ conversion on titanium // Phys. Lett. B. 1993. Vol. 317, issue 4. P. 631–636.

7. *Kuno Y.* A search for muon-to-electron conversion at J-PARC: the COMET experiment // Prog. Theor. Exp. Phys. 2013. Vol. 2013, № 2. P. 022C01.

8. *Agostinelli S., Allison J., Amako K., et al.* Geant4 – a simulation toolkit // Nucl. Instrum. Meth. A. 2003. Vol. 506, № 3. P. 250–303.

9. Comet Collaboration COMET Phase-I [Electronic resource] // Technical Des. Rep. 2016. URL: http://comet.kek.jp/Documents_files/PAC-TDR-2016/COMET-TDR-2016_v2.pdf (date of access: 27.02.2017).

10. *Antcheva I., Ballintijn M., Bellenot B., et al.* ROOT – a C++ framework for petabyte data storage, statistical analysis and visualization // Comput. Phys. Commun. 2009. Vol. 180, issue 12. P. 2499–2512.

References

1. Emel'yanov V. M. Standartnaya model' i ee rasshireniya. Moscow, 2007 (in Russ.).

2. Aad G., Abajyan T., Abbott B., et al. Observation of a new particle in the search for the Standard Model Higgs boson with the ATLAS detector at the LHC. *Phys. Lett. B.* 2012. Vol. 716, No. 1. P. 1–29. DOI: 10.1016/j.physletb.2012.08.020.

3. Chatrchyan S., Khachatryan V., Sirunyan A. M., et al. Observation of a new boson at a mass of 125 GeV with the CMS experiment at the LHC. *Phys. Lett. B.* 2012. Vol. 716, No. 1. P. 30–61. DOI: 10.1016/j.physletb.2012.08.021.

4. Adam J., Bai X., Baldini A. M., et al. New Limit on the Lepton-Flavor-Violating Decay $\mu^+ \to e^+\gamma$. *Phys. Rev. Lett.* 2011. Vol. 107, issue 17. P. 171801. DOI: 10.1103/PhysRevLett.107.171801.

5. Bellgart U., Otter G., Eichler R., et al. Search for the decay $\mu^+ \to e^+e^+e^-$. *Nucl. Phys. B.* 1988. Vol. 299, issue 1. P. 1–6. DOI: 10.1016/0550-3213(88)90462-2.

6. Dohmen C., Groth K.-D., Heer B., et al. Test of lepton-flavour conservation in $\mu \to e$ conversion on titanium. *Phys. Lett. B.* 1993. Vol. 317, issue 4. P. 631–636. DOI: 10.1016/0370-2693(93)91383-X.

7. Kuno Y. A search for muon-to-electron conversion at J-PARC: the COMET experiment. *Prog. Theor. Exp. Phys.* 2013. Vol. 2013, No. 2. P. 022C01.

8. Agostinelli S., Allison J., Amako K., et al. Geant4 – a simulation toolkit. *Nucl. Instrum. Meth. A.* 2003. Vol. 506, No. 3. P. 250–303.

9. Comet Collaboration COMET Phase-I. *Technical Des. Rep.* 2016. URL: http://comet.kek.jp/Documents_files/PAC-TDR-2016/COMET-TDR-2016_v2.pdf (date of access: 27.02.2017).

10. Antcheva I., Ballintijn M., Bellenot B., et al. ROOT – a C++ framework for petabyte data storage, statistical analysis and visualization. *Comput. Phys. Commun.* 2009. Vol. 180, issue 12. P. 2499–2512. DOI: 10.1016/j.cpc.2009.08.005.

Статья поступила в редколлегию 16.02.2016.
Received by editorial board 16.02.2016.

Физика лазеров

Laser physics

УДК 621.373.8

РОЛЬ СПОНТАННОГО ИСПУСКАНИЯ В ФОРМИРОВАНИИ ПОЛЯРИЗОВАННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ VCSEL

Л. И. БУРОВ [1)]***, А. С. ГОРБАЦЕВИЧ*** [1)]***, П. М. ЛОБАЦЕВИЧ*** [1)]

[1)]*Белорусский государственный университет,*
пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

В рамках разработанного ранее подхода к описанию формирования поляризованного излучения в поверхностно излучающих полупроводниковых лазерах проведено исследование влияния вклада спонтанного излучения в моду генерации (параметр β) на характер поляризационных переключений. Расчеты показали, что в области значений $\beta \sim 10^{-5}$–10^{-6} наблюдается хорошее согласование с результатами эксперимента. В этом случае возможными вариациями β при изменении инжекционного тока можно пренебречь.

Ключевые слова: поляризационное переключение; поверхностно излучающий лазер; наведенный дихроизм усиления; параметр вклада спонтанного излучения в моду генерации.

Образец цитирования:
Буров Л. И., Горбацевич А. С., Лобацевич П. М. Роль спонтанного испускания в формировании поляризованного излучения VCSEL // Журн. Белорус. гос. ун-та. Физика. 2017. № 2. С. 50–56.

For citation:
Burov L. I., Gorbatsevich A. S., Lobatsevich P. M. The effect of spontaneous emission on the VCSEL laser output polarization. *J. Belarus. State Univ. Phys.* 2017. No. 2. P. 50–56 (in Russ.).

Авторы:
Леонид Иванович Буров – кандидат физико-математических наук, доцент; доцент кафедры общей физики физического факультета.
Александр Сергеевич Горбацевич – кандидат физико-математических наук; доцент кафедры общей физики физического факультета.
Павел Михайлович Лобацевич – магистрант кафедры общей физики физического факультета.

Authors:
Leonid Burov, PhD (physics and mathematics), docent; associate professor at the department of general physics, faculty of physics.
burov@bsu.by
Alexander Gorbatsevich, PhD (physics and mathematics); associate professor at the department of general physics, faculty of physics.
alex.gorbatsevich@gmail.com
Pavel Lobatsevich, master's degree student at the department of general physics, faculty of physics.
pavel.lobatsevich@mail.ru

THE EFFECT OF SPONTANEOUS EMISSION ON THE VCSEL LASER OUTPUT POLARIZATION

L. I. BUROV [a], ***A. S. GORBATSEVICH*** [a], ***P. M. LOBATSEVICH*** [a]

[a]*Belarusian State University, Nezavisimosti avenue, 4, 220030, Minsk, Belarus*
Corresponding author: burov@bsu.by

Based on the earlier developed approach, a study of the spontaneous emission effect (β factor) on polarization switching has been performed to describe the formation of polarized radiation in surface-emitting semiconductor lasers (VCSEL). As shown by the results of simulation, a good agreement with the experimental data is observed in the range $\beta \sim 10^{-5}$–10^{-6}. In this case one can neglect possible β deviations when the injection current variations occur.

Key words: polarization switching; surface-emitting lasers; induced dichroism of amplification; spontaneous emission factor.

Введение

В работе [1] проведена детализация общего феноменологического подхода [2; 3] к описанию формирования поляризованного излучения в поверхностно излучающих полупроводниковых лазерах. Суть этого подхода (метод поляризационных компонент – МПК) заключается в том, что формирование поляризованного излучения рассматривается как процесс последовательного усиления исходного спонтанного излучения в условиях, когда разность коэффициентов усиления и потерь обладает ориентационной анизотропией. Для обычных торцевых полупроводниковых лазеров степень такой анизотропии достаточно велика, и в процессе формирования излучения идет параллельное нарастание интенсивности и степени поляризации, при котором они примерно за одинаковое время (которое значительно меньше времени жизни фотона в резонаторе) достигают стационарных значений, причем для степени поляризации это обычно предельное значение ±1. У поверхностно излучающих полупроводниковых лазеров (VCSEL) степень ориентационной анизотропии разности коэффициентов усиления и потерь (наведенный дихроизм усиления [1]) значительно меньше, поэтому скорости нарастания интенсивности и степени поляризации становятся существенно различными [1]. Время выхода на стационарное значение суммарной интенсивности для VCSEL практически такое же, как и для торцевых лазеров, и определяется в основном используемой гетероструктурой. Для степени поляризации скорость нарастания пропорциональна наведенному дихроизму усиления [1], т. е. значительно ниже. Другими словами, эволюция излучения в резонаторе VCSEL происходит следующим образом: излучение быстро достигает стационарных значений интенсивности при достаточно низкой степени поляризации и дальнейшая эволюция излучения идет за счет перераспределения интенсивности между поляризационными компонентами при сохранении значений суммарной интенсивности и медленном росте степени поляризации. Если за время жизни фотона в резонаторе излучение не успевает достигнуть предельных значений степени поляризации, то оно остается частично поляризованным. А поскольку величина наведенного дихроизма усиления зависит от плотности инжекционного тока [1], то при его последовательном изменении формируется область достаточно резкого изменения поляризации при почти неизменном значении суммарной интенсивности, что и имеет место в области поляризационного переключения (ПП), – область значений плотности тока инжекции, в пределах которой происходит переход от состояния с одним предельным значением степени поляризации к ортогональному (обычно говорят о переключении с одной поляризационной моды на другую). Если же плотность инжекционного тока изменяется достаточно быстро, то временным ограничителем становится уже не время жизни фотона в резонаторе, а характеристическое время изменения тока.

Таким образом, процесс ПП в VCSEL в рамках МПК интерпретируется не как результат конкуренции двух ортогонально-поляризованных волн, что является практически общепринятым в рамках существующих подходов [4; 5], а как процесс последовательного преобразования от одного предельного состояния поляризации к ортогональному через цепочку частично поляризованных состояний, что есть следствие изменения знака наведенного дихроизма усиления при изменении инжекционного тока.

Суть детализации МПК сводилась [1] к удачному определению феноменологически введенной зависимости наведенного дихроизма усиления от плотности инжекционного тока, которое позволило описать, например, эффект динамического смещения точки ПП в случае изменения скорости нарастания тока. Однако с точки зрения детализации МПК есть еще один параметр, которому уделяется недостаточное внимание. Речь идет о параметре β, определяющем относительный вклад спонтанного излучения

в моду генерации. Для МПК значение этого параметра играет принципиально важную роль, поскольку в рамках этого метода спонтанное излучение выступает именно в роли источника, который и запускает процесс последовательного усиления излучения.

Однако определение этой величины для VCSEL имеет несколько запутанную историю, не имеющую в настоящее время однозначного разрешения. Уже первые измерения β дали широкий разброс значений – от $7{,}3 \cdot 10^{-2}$ [6] до $1{,}1 \cdot 10^{-4}$ отн. ед. [7]. В какой-то степени этот разброс можно связать с различием параметров (например, апертуры) лазеров, но не на полтора порядка. С одной стороны, теоретические оценки параметра β, в соответствии с общей теорией полупроводниковых лазеров, также дают широкий спектр значений. С другой – этот параметр фигурирует в теоретических моделях, построенных на основе скоростных уравнений, однако в таких моделях величина β рассматривается в области 10^{-5} отн. ед. [8].

Далее, при исследовании эффектов ПП в VCSEL интерес к величине β значительно спадает, поскольку очень широкое распространение получает SFM (spin flip model) подход [9–10], при котором этот параметр просто отсутствует (β появляется в SFM только после перехода к статистическим моделям, где основным источником шумов рассматриваются флуктуации спонтанного излучения [11]). Однако, как показали результаты [12], величина β влияет на ширину области ПП.

До настоящего времени в литературе нет четкого критерия выбора значения β для VCSEL, однако при численном моделировании используются чаще всего значения в диапазоне 10^{-5}–10^{-6} отн. ед., при этом многие авторы ссылаются на [13]. Это является достаточно странным, поскольку в данной работе не содержатся критерии, которые позволяли бы однозначно определиться с величиной параметра β. В то же время значения β, используемые при численном моделировании процессов в VCSEL, значительно ниже значений, полученных либо экспериментальным путем, либо из общей теории полупроводниковых лазеров. И хотя некоторые предположения на этот счет высказываются [14], определенного мнения до сих пор так и не выработано.

В настоящей работе β использован в качестве подгоночного параметра при моделировании широкого круга эффектов в области поляризационной неустойчивости, чтобы на основе сопоставления полученных результатов с имеющимися в литературе экспериментальными данными получить достаточно надежное ограничение области определения этого параметра.

Теоретическая модель

Исходная теоретическая модель базируется на использовании МПК в той форме, как это сформулировано в работе [1], т. е. уравнения для эволюции интенсивности поляризационной компоненты $I(\psi)$ и концентрации неравновесных носителей заряда N можно записать в виде

$$\begin{aligned} \frac{dI(\psi)}{dt} &= v\left(k_{\text{amp}}(\psi) - k_{\text{los}}(\psi)\right)I(\psi) + \beta\frac{hv^2}{\lambda}\frac{N}{\tau_N N_k}, \\ \frac{dN}{dt} &= \frac{j}{ed} - \frac{v}{h\lambda}\int\left(k_{\text{amp}}(\psi) - k_{\text{los}}(\psi)\right)I(\psi)d\psi - \frac{N}{\tau_N}, \end{aligned} \tag{1}$$

где разность коэффициентов усиления $k_{\text{amp}}(\psi)$ и потерь $k_{\text{los}}(\psi)$ определялась как $k_{\text{amp}}(\psi) - k_{\text{los}}(\psi) = g_0\left(N - N_{\text{tr}}\right)\left(1 + k_0\left(\frac{j}{j_{\text{ps}}} - 1\right)\cos 2\psi\right) - \rho$ [1]; $g_0\left(N - N_{\text{tr}}\right)$ – стандартное выражение для коэффициента усиления полупроводниковых инжекционных лазеров [15]; N_{tr} – концентрация прозрачности; j_{ps} – значение плотности инжекционного тока, соответствующего ПП; k_0 – безразмерный параметр, определяющий скорость изменения степени анизотропии коэффициента усиления [1]; ρ – коэффициент изотропных потерь; v – скорость света в активной среде; j – плотность тока инжекции; e – заряд электрона; d – толщина активного слоя; τ_N – время жизни носителей в активном слое; λ – длина волны излучения; β – определяет вклад спонтанного излучения в моду генерации; N_k – количество поляризационных компонент, на которое разбивается излучение в пределах от 0 до π.

Дальнейший анализ строится на решении уравнений (1) при вариации параметра β. Однако относительно самого этого параметра необходимо сделать некоторые пояснения. Обычно β определяется [15] как относительный вклад спонтанного излучения в моду генерации. В нашем случае β означает вклад спонтанного излучения в отдельную поляризационную компоненту. Однако вследствие аксиальной симметрии VCSEL спонтанное излучение является неполяризованным [4], поэтому его вклад в любую

из поляризационных компонент должен быть одинаков и равен относительному полному вкладу в моду генерации в целом. Другими словами, величина β, определяемая в МПК, в точности соответствует его классическому смыслу.

В соответствии с общей теорией полупроводниковых лазеров [15] параметр β не является постоянной величиной и достаточно строго определяется лишь в пороге генерации, а за пределами пороговых величин инжекционного тока может изменять свое значение. Например, согласно данным [16] значения β зависят от концентрации N и могут меняться почти в два раза в области ниже порога генерации. В области выше порога генерации значение N меняется слабо [15], однако нельзя исключить, что могут сказываться другие факторы. Для полноты картины анализа влияния параметра β на поляризационные характеристики VCSEL в области поляризационной неустойчивости рассмотрим также возможность изменения этого параметра с ростом величины инжекционного тока, аппроксимируя ее линейной функцией вида

$$\beta = \beta_0 + \beta_1 \left[\frac{j}{j_{\text{th}}} - 1 \right], \tag{2}$$

где β_0 определяется при пороговом значении плотности тока j_{th}; коэффициент β_1 может принимать как положительные, так и отрицательные значения.

Решения уравнений (1) проводились в соответствии с процедурой и при численных значениях материальных параметров, использованных в работе [1].

Результаты численного моделирования

Расчеты показывают, что наличие спонтанного излучения как источника процесса усиления излучения снижает влияние наведенного дихроизма усиления. Например, рост вклада спонтанного излучения в моду генерации приводит к быстрому снижению времени выхода степени поляризации P на стационарное значение τ_c (рис. 1). В частности, для $k_0 = 0{,}01$ отн. ед. (согласно [1] – это типичное значение для VCSEL) зависимость τ_c от плотности инжекционного тока j быстро нивелируется и при $\beta \geq 10^{-4}$ отн. ед. (см. рис. 1, *3*) практически полностью исчезает. Необходимо подчеркнуть, что наблюдаемый эффект сильно зависит от величины k_0 и с ее уменьшением максимальное значение τ_c возрастает.

С ростом β снижается и стационарное значение степени поляризации в области ПП, а сама область ПП расширяется (рис. 2). Характерно, что при достаточно больших значениях $\beta \geq 10^{-4}$ отн. ед. и относительно невысоком значении плотности тока ПП ($j_{\text{ps}} \sim 1{,}5 j_{\text{th}}$) степень поляризации может не достигать предельных значений в области $j < j_{\text{ps}}$ (см. рис. 2, *2*).

Похожий вид зависимости $P(j)$ можно получить, например, при $\beta = 10^{-6}$ отн. ед. и $k_0 = 2 \cdot 10^{-5}$ отн. ед., т. е. рост величины β эквивалентен снижению величины наведенного дихроизма усиления. Характерным является тот факт, что положение точки ПП практически не зависит от значений β и k_0. Следует отметить, что авторам неизвестны надежные экспериментальные данные, которые бы соответствовали таким зависимостям.

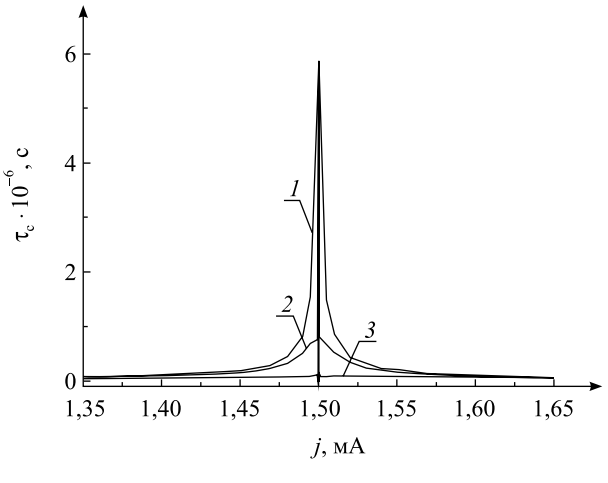


Рис. 1. Зависимость времени выхода на стационарные значения степени поляризации τ_c от плотности инжекционного тока j:
$\beta = 10^{-6}$ отн. ед. (*1*), $\beta = 10^{-5}$ отн. ед. (*2*), $\beta = 10^{-4}$ отн. ед. (*3*); $k_0 = 0{,}01$ отн. ед.

Fig. 1. Dependence of the delay time of the steady polarization value on injection current j:
$\beta = 10^{-6}$ a. u. (*1*), $\beta = 10^{-5}$ a. u. (*2*), $\beta = 10^{-4}$ a. u. (*3*); $k_0 = 0.01$ a. u.

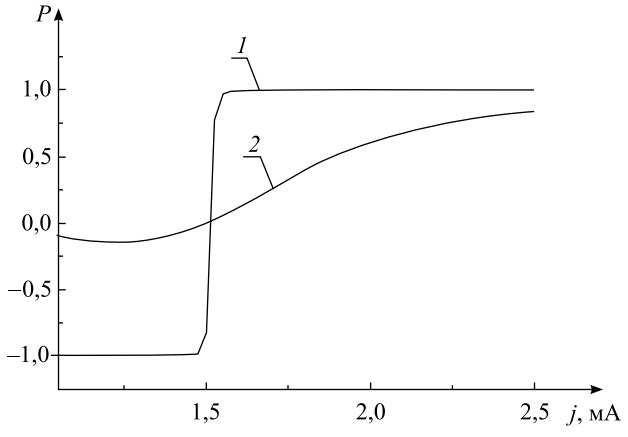


Рис. 2. Зависимость степени поляризации (P) выходного излучения VCSEL от значения плотности инжекционного тока j: $\beta = 10^{-6}$ отн. ед. (*1*), $\beta = 10^{-3}$ отн. ед. (*2*); $k_0 = 0{,}01$ отн. ед.

Fig. 2. Dependence of the VCSEL output polarization (P) on injection current j: $\beta = 10^{-6}$ a. u. (*1*), $\beta = 10^{-3}$ a. u. (*2*); $k_0 = 0.01$ a. u.

Эффект конкуренции наведенного дихроизма усиления и вклада спонтанного излучения хорошо согласуется с механизмом формирования поляризованного излучения, описываемого в рамках МПК (кратко изложен в начале статьи). Выход интенсивности генерации на стационарный уровень означает, что дальнейшее изменение степени поляризации может происходить вследствие перераспределения интенсивности между поляризационными модами за счет наведенного дихроизма. Однако при возрастании вклада спонтанного излучения растет неполяризованная составляющая выходного излучения, а эффективность перераспределения интенсивности падает, снижая величину дихроизма усиления. Этот же эффект конкуренции наведенного дихроизма усиления и вклада спонтанного излучения проявляется и в динамике (рис. 3), где хорошо наблюдается сглаживание зависимости $P(j)$ с ростом β. Следует сказать, что в работе [1] отмечен эффект смещения точки ПП с ростом скорости нарастания тока. Увеличение вклада спонтанного излучения приводит к обратному эффекту (см. рис. 3, *б*), практически возвращая эту точку в положение, соответствующее стационарному случаю.

Наконец, были проведены расчеты для случая зависимости $\beta(j)$, описываемой выражением (2). При стационарном изменении зависимости $P(j)$ относительно невелики даже в случае аномально больших значений β_0 и β_1, что иллюстрируют кривые (*1*, *2*, *3*), приведенные на рис. 4.

Существенно больший эффект может быть достигнут в динамике, да и то лишь при аномально большом значении β (рис. 5).

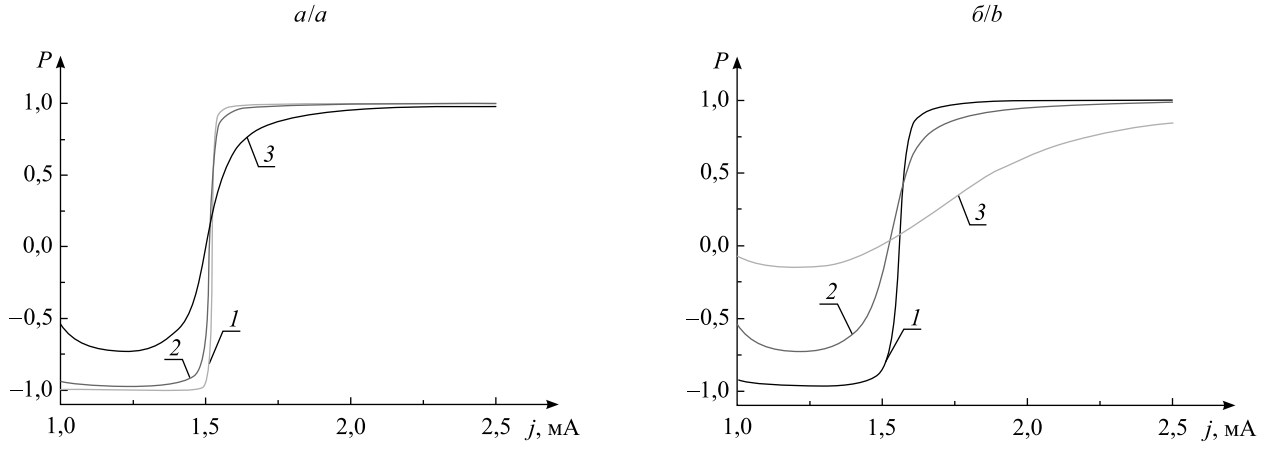


Рис. 3. Зависимость $P(j)$ при линейном нарастании тока. Время нарастания от 0 до 4 мА составляет 10^{-4} с: $\beta = 10^{-6}$ отн. ед. (*1*), $\beta = 10^{-5}$ отн. ед. (*2*), $\beta = 10^{-4}$ отн. ед. (*3*); $k_0 = 0{,}01$ отн. ед. (*а*); $k_0 = 0{,}001$ отн. ед. (*б*)

Fig. 3. Dependence of the $P(j)$ under current linear increasing. Increasing time from 0 to 4 mA is 10^{-4} s: $\beta = 10^{-6}$ a. u. (*1*), $\beta = 10^{-5}$ a. u. (*2*), $\beta = 10^{-4}$ a. u. (*3*); $k_0 = 0.01$ a. u. (*a*); $k_0 = 0.001$ a. u. (*b*)

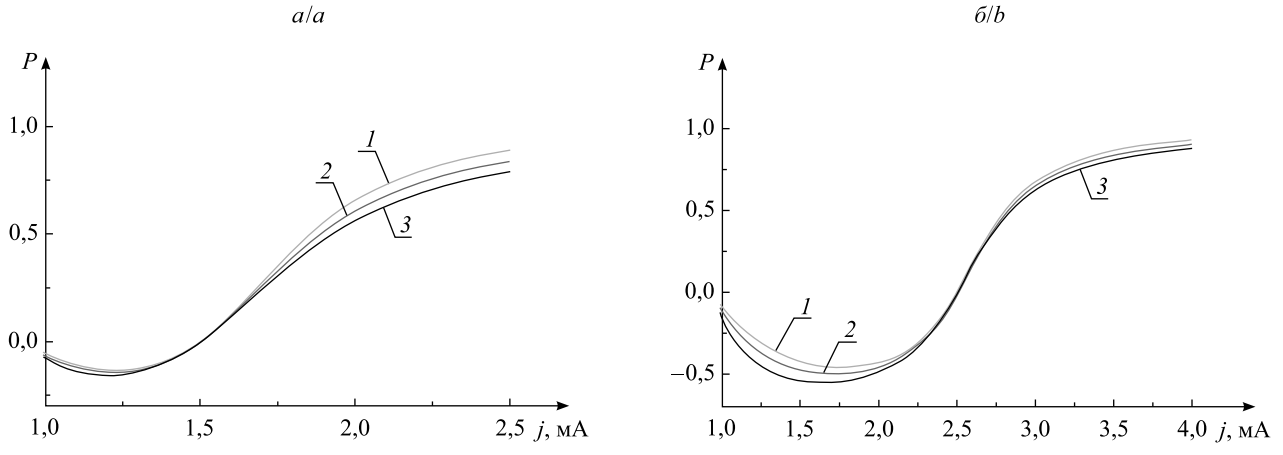


Рис. 4. Зависимость $P(j)$ для наличия $\beta(j)$: j_{ps} = 1,5 мА (*а*); j_{ps} = 2,5 мА (*б*);
$\beta_1 = -0{,}5\beta_0$ отн. ед. (*1*), $\beta_1 = 0$ отн. ед. (*2*), $\beta_1 = 0{,}5\beta_0$ отн. ед. (*3*), $\beta_0 = 10^{-3}$ отн. ед.

Fig. 4. Dependence of the $P(j)$ under appearance $\beta(j)$: j_{ps} = 1.5 mA (*a*); j_{ps} = 2.5 mA (*b*);
$\beta_1 = -0.5\beta_0$ a. u. (*1*), $\beta_1 = 0$ a. u. (*2*), $\beta_1 = 0.5\beta_0$ a. u. (*3*), $\beta_0 = 10^{-3}$ a. u.

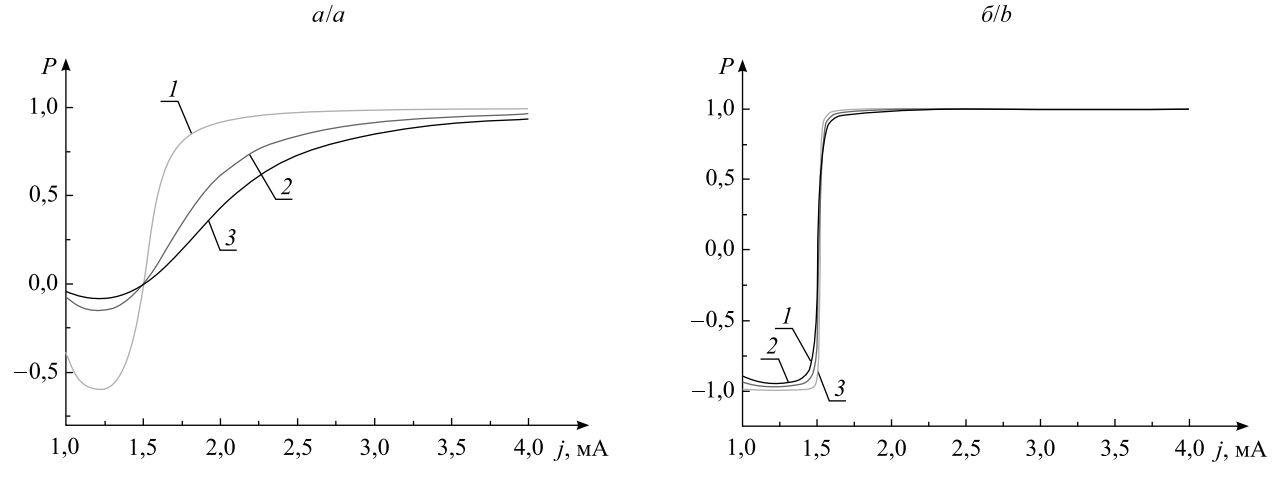


Рис. 5. Зависимость $P(j)$ при линейном нарастании тока.
Время нарастания от 0 до 4 мА составляет 10^{-4} с: $\beta_0 = 10^{-3}$ отн. ед. (*а*),
$\beta_0 = 10^{-6}$ отн. ед. (*б*), $\beta_1 = -0{,}5\beta_0$ отн. ед. (*1*), $\beta_1 = 0$ отн. ед. (*2*), $\beta_1 = 0{,}5\beta_0$ отн. ед. (*3*)

Fig. 5. Dependence of the $P(j)$ under current linear increasing.
Increasing time from 0 to 4 mA is 10^{-4} s: $\beta_0 = 10^{-3}$ a. u. (*a*),
$\beta_0 = 10^{-6}$ a. u. (*b*), $\beta_1 = -0.5\beta_0$ a. u. (*1*), $\beta_1 = 0$ a. u. (*2*), $\beta_1 = 0.5\beta_0$ a. u. (*3*)

Зависимость параметра β от инжекционного тока может иметь значение только при достаточно высоких величинах самого параметра при быстром изменении тока, т. е. в режимах, например, высокочастотной модуляции. А для стационарных или квазистационарных режимов величину β можно считать постоянной для всего диапазона изменения инжекционного тока.

Заключение

Сопоставление полученных результатов с имеющимися в литературе экспериментальными данными позволяет заключить, что вклад спонтанного излучения в моду генерации VCSEL является малым (во всяком случае, в области поляризационной неустойчивости), так что значения параметра β должны лежать в пределах 10^{-5}–10^{-6} отн. ед. Более точно эти значения нужно связывать с конкретной структурой излучателя, способом его производства и режимами эксплуатации. С учетом полученной оценки величины параметра β его возможной зависимостью от режимов эксплуатации лазера можно пренебречь.

Библиографические ссылки

1. *Буров Л. И., Горбацевич А. С., Лобацевич П. М.* Наведенный дихроизм усиления в поверхностно излучающих полупроводниковых лазерах // Вестн. БГУ. Сер. 1, Физика. Математика. Информатика. 2016. № 3. С. 63–70.

2. *Джадан М., Буров Л. И., Горбацевич А. С. и др.* Переключение поляризации излучения в одномодовом инжекционном полупроводниковом лазере // Журн. прикл. спектроскопии. 2009. Т. 76, № 5. С. 717–724.

3. *Джадан М., Буров Л. И., Горбацевич А. С. и др.* Динамика переключения поляризации излучения в одномодовом инжекционном полупроводниковом лазере // Журн. прикл. спектроскопии. 2010. Т. 77, № 1. С. 74–81.

4. *Panajotov K., Prati F.* Polarization Dynamics of VCSELs, VCSELs // Springer Ser. Opt. Sci. 2013. Vol. 166. P. 181–231.

5. *Kawaguchi H.* Recent progress in polarization-bistable VCSELs and their applications to all-optical signal processing // Adv. Lasers. 2015. P. 1–17.

6. *Kuksenkov D. V., Temkin H., Lear K. L., et al.* Spontaneous emission factor in oxide confined vertical-cavity lasers // Appl. Phys. Lett. 1997. Vol. 70, № 1. P. 13–15.

7. *Zhao Y. G., McInerney J. G., Morgan R. A.* Measurements of spontaneous emission factor for vertical-cavity surface-emitting semiconductor lasers // IEEE Photon. Technol. Lett. 1995. Vol. 7, № 11. P. 1231–1233.

8. *Mueller R., Klehr A., Valle A., et al.* Effects of spatial hole burning on polarization dynamics in edge-emitting and vertical-cavity surface-emitting laser diodes // Semicond. Sci. Technol. 1996. Vol. 11. P. 587–596.

9. *San Miguel M., Feng Q., Moloney J. V.* Light-polarization dynamics in surface-emitting semiconductor lasers // Phys. Rev. A. 1995. Vol. 52, № 2. P. 1728–1739.

10. *Martin-Regalado J., Prati F., San Miguel M., et al.* Polarization properties of vertical-cavity surface-emitting lasers // IEEE J. Quantum Electron. 1997. Vol. 33, issue 5. P. 765–783.

11. *Alharthi S. S., Hurtado A., Al Seyab R. K., et al.* Control of emitted light polarization in a 1310 nm dilute nitride spin-vertical cavity surface emitting laser subjected to circularly polarized optical injection // Appl. Phys. Lett. 2014. Vol. 105, issue 18. P. 181106.

12. *Danckaert J., Nagler B., Albert J., et al.* Minimal rate equations describing polarization switching in vertical-cavity surface-emitting lasers // Opt. Communs. 2002. Vol. 201, issue 1. P. 129–137.

13. *Valle A., Sciamanna M., Panajotov K.* Irregular pulsating polarization dynamics in gain-switched vertical-cavity surface-emitting lasers // IEEE J. Quantum Electron. 2008. Vol. 44, issue 2. P. 136–143.

14. *Khurgin J. B., Sun G.* Comparative analysis of spasers, vertical-cavity surface-emitting lasers and surface-plasmonemitting diodes // Nat. Photonics. 2014. Vol. 8, issue 3. P. 468–473.

15. *Coldren L. A., Corzine S. W.* Diode Lasers and Photonic Integrated Circuits. New York, 1995.

16. *Ramoo D. H., Adams M. J.* Carrier dependence of the spontaneous emission factor in DBR lasers // Opt. Communs. 2000. Vol. 180. P. 345–348.

References

1. Burov L. I., Gorbatsevich A. S., Lobatsevich P. M. The induced amplification dichroism in surface-emitting semiconductor lasers. *Vestnik BGU. Ser. 1, Fiz. Mat. Inform.* 2016. No. 3. P. 63–70 (in Russ.).

2. Dzhadan M., Burov L. I., Gorbatsevich A. S., et al. [Polarization switching in single-mode injection semiconductor laser]. *J. Appl. Spectrosc.* 2009. Vol. 76, No. 5. P. 717–724 (in Russ.).

3. Dzhadan M., Burov L. I., Gorbatsevich A. S., et al. [Dynamics of polarization switching in single-mode injection semiconductor laser]. *J. Appl. Spectrosc*. 2010. Vol. 77, No. 1. P. 74–81 (in Russ.).

4. Panajotov K., Prati F. Polarization Dynamics of VCSELs, VCSELs. *Springer Ser. Opt. Sci.* 2013. Vol. 166. P. 181–231.

5. Kawaguchi H. Recent progress in polarization-bistable VCSELs and their applications to all-optical signal processing. *Adv. Lasers.* 2015. P. 1–17.

6. Kuksenkov D. V., Temkin H., Lear K. L., et al. Spontaneous emission factor in oxide confined vertical-cavity lasers. *Appl. Phys. Lett.* 1997. Vol. 70, No. 1. P. 13–15. DOI: 10.1063/1.119288.

7. Zhao Y. G., McInerney J. G., Morgan R. A. Measurements of spontaneous emission factor for vertical-cavity surface-emitting semiconductor lasers. *IEEE Photon. Technol. Lett.* 1995. Vol. 7, No. 11. P. 1231–1233. DOI: 10.1109/68.473455.

8. Mueller R., Klehr A., Valle A., et al. Effects of spatial hole burning on polarization dynamics in edge-emitting and vertical-cavity surface-emitting laser diodes. *Semicond. Sci. Technol.* 1996. Vol. 11. P. 587–596.

9. San Miguel M., Feng Q., Moloney J. V. Light-polarization dynamics in surface-emitting semiconductor lasers. *Phys. Rev. A.* 1995. Vol. 52, No. 2. P. 1728–1739. DOI: 10.1103/PhysRevA.52.1728.

10. Martin-Regalado J., Prati F., San Miguel M., et al. Polarization properties of vertical-cavity surface-emitting lasers. *IEEE J. Quantum Electron.* 1997. Vol. 33, issue 5. P. 765–783. DOI: 10.1109/3.572151.

11. Alharthi S. S., Hurtado A., Al Seyab R. K., et al. Control of emitted light polarization in a 1310 nm dilute nitride spin-vertical cavity surface emitting laser subjected to circularly polarized optical injection. *Appl. Phys. Lett.* 2014. Vol. 105, issue 18. P. 181106. DOI: 10.1063/1.4901192.

12. Danckaert J., Nagler B., Albert J., et al. Minimal rate equations describing polarization switching in vertical-cavity surface-emitting lasers. *Opt. Communs.* 2002. Vol. 201, issue 1. P. 129–137. DOI: 10.1016/S0030-4018(01)01668-6.

13. Valle A., Sciamanna M., Panajotov K. Irregular pulsating polarization dynamics in gain-switched vertical-cavity surface-emitting lasers. *IEEE J. Quantum Electron.* 2008. Vol. 44, issue 2. P. 136–143. DOI: 10.1109/JQE.2007.910707.

14. Khurgin J. B., Sun G. Comparative analysis of spasers, vertical-cavity surface-emitting lasers and surface-plasmonemitting diodes. *Nat. Photonics.* 2014. Vol. 8, issue 3. P. 468–473. DOI: 10.1038/nphoton.2014.94.

15. Coldren L. A., Corzine S. W. Diode Lasers and Photonic Integrated Circuits. New York, 1995.

16. Ramoo D. H., Adams M. J. Carrier dependence of the spontaneous emission factor in DBR lasers. *Opt. Communs.* 2000. Vol. 180. P. 345–348. DOI: 10.1016/S0030-4018(00)00739-2.

Статья поступила в редколлегию 08.12.2016.
Received by editorial board 08.12.2016.

УДК 520.874.7

РАЗГРУЗКА РЕЗОНАТОРА ПОСРЕДСТВОМ ГЕНЕРАЦИИ ВТОРОЙ ГАРМОНИКИ

А. С. ГОРБАЦЕВИЧ [1)]***, Р. И. НОВИЦКАЯ*** [1)]***, И. В. СТАШКЕВИЧ*** [1)]

[1)]*Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь*

Разработан метод разгрузки резонатора через генерацию второй гармоники. Проведено теоретическое моделирование работы лазера в данном режиме, рассчитаны основные характеристики выходных импульсов, рассмотрено влияние характеристик элементов установки на длительность и интенсивность импульса. Показано, что минимальная длина выходного импульса равна времени двойного обхода резонатора светом. Пиковая интенсивность импульса нелинейно уменьшается с ростом коэффициента неактивных потерь в резонаторе. Предложенный метод позволяет генерировать наносекундные импульсы второй гармоники со стабильной длительностью, пиковая интенсивность которых увеличивается с ростом мощности накачки и уменьшается при увеличении времени срабатывания электрооптического кристалла. Длительностью импульса можно управлять, изменяя коэффициент пропускания поляризатора и время срабатывания электрооптического кристалла. При наилучших условиях она составляет около 1 нс. Метод реализован экспериментально.

Ключевые слова: неодимовый лазер; разгрузка резонатора; вторая гармоника; электрооптический кристалл; балансные уравнения.

CAVITY DUMPING BY THE SECOND HARMONIC GENERATION

A. S. GORBATSEVICH [a]***, R. I. NAVITSKAYA*** [a]***, I. V. STASHKEVICH*** [a]

[a]*Belarusian State University, Nezavisimosti avenue, 4, 220030, Minsk, Belarus*
Corresponding author: ihar007@gmail.com

In this paper we propose a method of cavity dumping by the second harmonic generation. Theoretical modeling of laser operation in this mode has been performed, the main characteristics of the output pulse have been calculated, and the effect exerted by the characteristics of the setup elements on the pulse duration and intensity has been examined. It is shown that a minimum length of the output pulse is equal to the time required for double-passing the cavity. The peak intensity of the pulse nonlinearly decreases with the increased ratio of inactive loss within the cavity. This affords an opportunity to generate stable duration nanosecond pulses of the second harmonic, the peak intensity being increased with the pump power and decreased with increasing operation time of the electrooptic crystal. The pulse duration can be controlled by changing the polarizer transmittance, and also the electrooptic crystal response time that at best is about 1 ns. The method is implemented experimentally.

Key words: neodymium laser; cavity dumping; second harmonic; electrooptic crystal; rate equations.

Образец цитирования:
Горбацевич А. С., Новицкая Р. И., Сташкевич И. В. Разгрузка резонатора посредством генерации второй гармоники // Журн. Белорус. гос. ун-та. Физика. 2017. № 2. С. 57–62.

For citation:
Gorbatsevich A. S., Navitskaya R. I., Stashkevich I. V. Cavity dumping by the second harmonic generation. *J. Belarus. State Univ. Phys.* 2017. No. 2. P. 57–62 (in Russ.).

Авторы:
Александр Сергеевич Горбацевич – кандидат физико-математических наук; доцент кафедры общей физики физического факультета.
Роза Игоревна Новицкая – студентка физического факультета.
Игорь Вячеславович Сташкевич – кандидат физико-математических наук, доцент; доцент кафедры лазерной физики и спектроскопии физического факультета.

Authors:
Alexander Gorbatsevich, PhD (physics and mathematics); associate professor at the department of general physics, faculty of physics.
alex.gorbatsevich@gmail.com
Roza Navitskaya, student at the faculty of physics.
r.navitskaya@gmail.com
Ihar Stashkevich, PhD (physics and mathematics), docent; associate professor at the department of laser physics and spectroscopy, faculty of physics.
ihar007@gmail.com

Применение импульсных лазеров в таких областях, как дальнометрия, дистанционное зондирование, медицина и др., требует стабильности энергетических характеристик и высокого качества пучка. Обычные лазеры, работающие в режиме модуляции добротности, имеют принципиальные ограничения по стабильности энергии импульсов и длине импульса при работе в наносекундном диапазоне. Лазеры, работающие в режиме разгрузки резонатора, позволяют получить высокостабильные импульсы, длина которых определяется только временем открытия затвора и длиной резонатора [1–3]. В качестве выходного зеркала в таких лазерах обычно используют тонкопленочные или призменные поляризаторы, а разгрузка резонатора достигается поворотом плоскости поляризации выходного излучения на 90° с помощью электрооптического затвора.

В настоящей работе предлагается метод разгрузки резонатора через генерацию второй гармоники, что существенно упрощает конструкцию резонатора лазера (Nd : YAG). Данный метод позволяет вывести энергию, накопленную в резонаторе, за время, равное двойному проходу резонатора светом.

Разработанная модель лазера с разгрузкой резонатора представлена на рис. 1. Генерация осуществляется в два этапа: сначала происходит излучение основной частоты с переходом в стационарный режим, а затем формируется импульс излучения второй гармоники. На первом этапе вторая гармоника не генерируется, так как плоскость поляризации излучения совпадает с одной из осей кристалла второй гармоники (КВГ). Переключение между этапами происходит в случае изменения напряжения на электрооптическом кристалле (ЭОК). При этом поляризация излучения меняется с линейной на круговую, что приводит к выполнению условий фазового синхронизма на кристалле второй гармоники (KTP) и преобразованию основной частоты в гармонику.

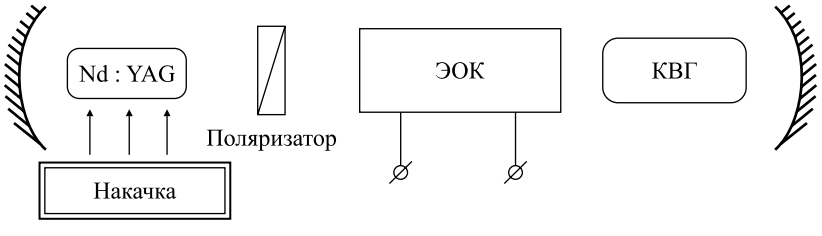


Рис. 1. Схема установки
Fig. 1. Setup schematic

Излучение основной частоты линейно поляризовано и заключено внутри резонатора, поскольку для него коэффициенты отражения зеркал $\rho \approx 1$. Зеркала резонатора считаются полностью прозрачными для излучения второй гармоники. Поляризация не преобразованного в гармонику излучения основной частоты после двукратного прохождения электрооптического кристалла становится перпендикулярной к исходной, и оно обрезается поляризатором.

В качестве активного элемента лазера рассматривался кристалл иттрий-алюминиевого граната Nd : YAG (концентрация ионов неодима – 1 %), работающий по стандартной четырехуровневой схеме. Основные параметры системы приведены в таблице [4].

Значения длин волн накачки и генерации, сечений поглощения и излучения, времени жизни на уровне $^4F_{3/2}$ и показателя преломления лазерного кристалла Nd : YAG

Pumping and generation wavelengths, absorption and emission cross sections, the lifetime at $^4F_{3/2}$, and the refractive index of the Nd : YAG laser crystal

Кристалл	Длина волны накачки λ_0, нм	Длина волны генерации λ, нм	Сечение поглощения σ_a, 10^{-20} см^2	Сечение излучения σ_e, 10^{-20} см^2	Время жизни на уровне $^4F_{3/2}$, τ_2, мкс	Показатель преломления n
Nd : YAG	808	1064	7,7	28	230	1,82

Характеристики резонатора и активной среды: длина активного элемента Lar = 4 см, длина прокачиваемой области lar = 1 см, длина резонатора $L_c = 20$ см, диаметр области, на которую фокусируется излучение накачки, $d_a = 0{,}03$ см.

Для описания динамики генерации в рассматриваемой задаче использовались балансные уравнения (типа Статца – Де Марса) [5]:

$$\frac{dS}{dt} = \mu v_c \sigma_e S_1 \left(n_2 - n_1\right) - S r_{tc};$$

$$\frac{dn_1}{dt} = \sigma_e S_1 \left(n_2 - n_1\right) - \frac{n_1}{\tau_1} + \frac{n_2}{\tau_2};$$

$$\frac{dn_2}{dt} = \sigma_e S_1 \left(n_1 - n_2\right) + \frac{n_3}{\tau_3} - \frac{n_2}{\tau_2};$$

$$\frac{dn_3}{dt} = R_0 \sigma_a \left(N_s - n_1 - n_2 - n_3\right) - \frac{n_3}{\tau_3},$$

где n_i, τ_i, $i = 1, 2, 3$, – плотности населенности и время жизни нижнего лазерного уровня ($^4I_{11/2}$), верхнего лазерного уровня ($^4F_{3/2}$) и уровня $^4F_{5/2}$ соответственно; $\tau_1 = 10$ нс; $\tau_3 = 30$ нс. Объемная плотность ионов неодима в кристалле (N_s) при концентрации 1 % равна $1{,}38 \cdot 10^{20}$ см$^{-3}$; S – плотность потока фотонов в резонаторе; R_0 – плотность потока фотонов накачки, определяемая мощностью накачки; величины μ и r_{fc} характеризуют степень заполнения резонатора активной средой и обратное время жизни фотона в резонаторе соответственно [6]; v_c – скорость света в среде. Коэффициент неактивных потерь в резонаторе $\gamma = 0{,}003$ см$^{-1}$.

В результате решения приведенной системы уравнений была получена зависимость плотности потока фотонов S_1 в резонаторе от времени для излучения основной частоты. Расчеты проводились в два этапа в соответствии с режимами работы установки. Первый этап – от начала действия накачки до установления стационарного режима генерации, второй – преобразование основной частоты во вторую гармонику. Для определения зависимости от времени интенсивности (I) излучения второй гармоники I_2 на втором этапе предполагалось, что она зависит квадратично от интенсивности излучения основной частоты I_1:

$$I_2 = 0{,}01 \cdot I_1^2.$$

Таким образом, при интенсивности излучения внутри резонатора $I_1 = 1$ МВт · см$^{-2}$ 1 % энергии преобразуется во вторую гармонику. Такое приближение применимо при относительно небольших интенсивностях излучения. В рассмотренной модели коэффициент преобразования излучения во вторую гармонику не превышал 30 %.

Зависимость плотности потока фотонов излучения основной частоты в резонаторе от времени и профиль импульса второй гармоники в приближении мгновенного включения электрооптического кристалла представлены на рис. 2. Коэффициент пропускания поляризатора для излучения с поляризацией, перпендикулярной к исходной, равен 20 %. В таком приближении длительность импульса практически не зависит от мощности накачки и определяется только длиной резонатора: импульс успевает сформироваться за время, соответствующее двум проходам резонатора (1,33 нс в рассматриваемой модели).

Пиковая интенсивность импульса зависит как от мощности накачки, так и от коэффициента неактивных потерь γ в резонаторе. Графики зависимости пиковой плотности потока фотонов второй гармоники от плотности потока фотонов накачки и коэффициента неактивных потерь в резонаторе в приближении мгновенного включения электрооптического кристалла приведены на рис. 3.

Коэффициент неактивных потерь γ описывает всевозможные потери, не связанные с выходом излучения через зеркала и преобразованием его во вторую гармонику (например, рассеяние и поглощение элементами внутри резонатора), а также дополнительные потери в реальной системе, обусловленные неабсолютным отражением зеркал (в модели использовалось приближение $\rho = 1$). Пиковая плотность потока фотонов второй гармоники зависит экспоненциально от γ и значительно увеличивается при достаточно низком его значении (0,002 см$^{-1}$ и меньше). Зависимость пиковой плотности потока фотонов импульса S_2 от плотности потока фотонов накачки R_0 является параболической, что обусловлено квадратичным законом преобразования интенсивности излучения основной частоты во вторую гармонику.

На параметры импульса в значительной степени влияют также коэффициент пропускания поляризатора и время срабатывания электрооптического кристалла (время, за которое поляризация излучения полностью преобразуется из линейной в круговую).

Зависимость относительной длительности импульса от коэффициента пропускания поляризатора K представлена на рис. 4.

Длительность импульса зависит от коэффициента пропускания поляризатора нелинейно и значительно увеличивается только при $K \to 100\,\%$ (этот случай соответствует отсутствию поляризатора в системе). Зависимость коэффициента преобразования (по интенсивности) от времени считается линейной. Таким образом, даже используя поляризатор с очень большим коэффициентом пропускания (до ~ 60 %), можно сократить длительность выходного импульса до минимальной.

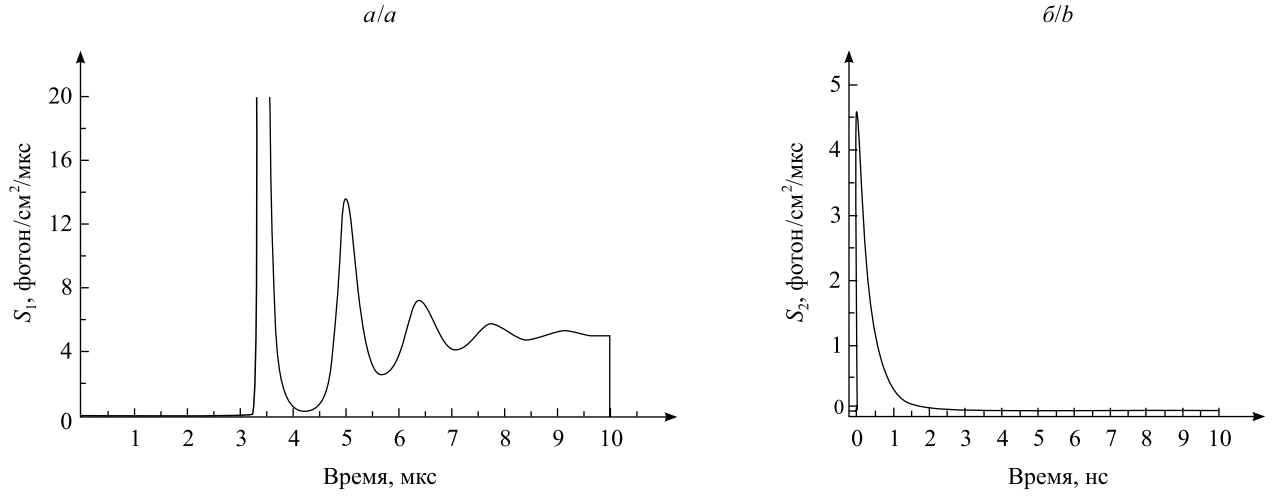


Рис. 2. Зависимости плотности потока фотонов второй гармоники S_2 (*б*) и основной частоты в резонаторе S_1 (*а*) от времени. Импульс второй гармоники начинается в момент времени $t = 10$ мкс, плотность потока фотонов накачки составляет $5{,}76 \cdot 10^{15}$ фотон/см^2/мкс (соответствует мощности накачки 1 Вт)

Fig. 2. The photon-flux density of the second harmonic S_2 (*b*) and of the fundamental frequency within the cavity S_1 (*a*) as a function of time. The second harmonic pulse begins at $t = 10$ μs, the pump photon-flux density is $5.76 \cdot 10^{15}$ photons/cm^2/μs (corresponding to the pumping power of 1 W)

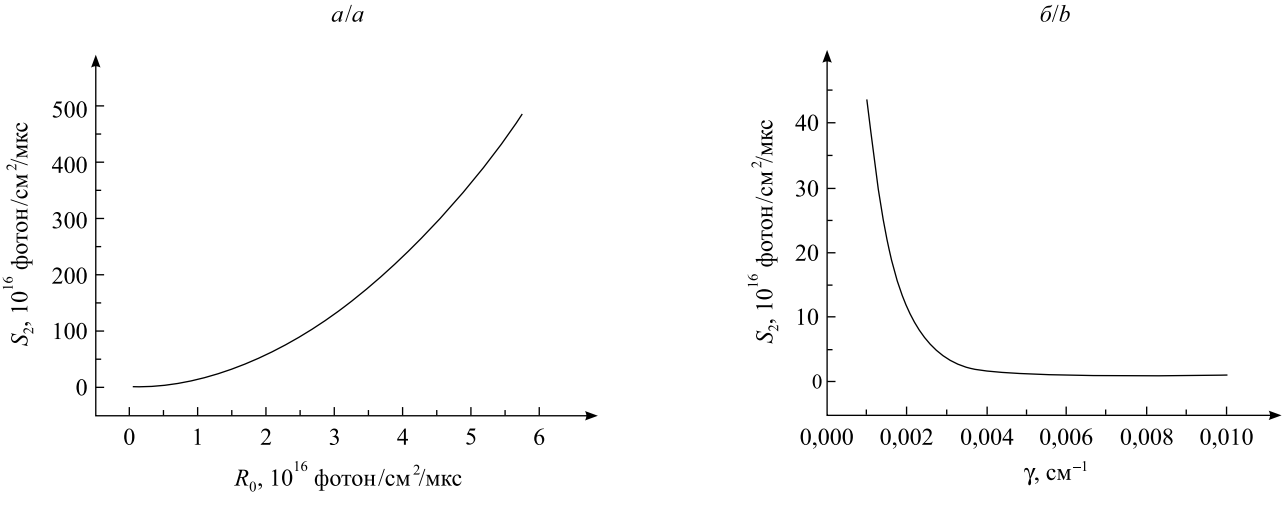


Рис. 3. Зависимость пиковой плотности потока фотонов импульса S_2 от плотности потока фотонов накачки (*а*) и коэффициента неактивных потерь в резонаторе при мощности накачки 1 Вт (*б*). Коэффициент пропускания поляризатора – 20 %

Fig. 3. The peak photon-flux density S_2 versus the pump photon-flux density (*a*) and versus the inactive loss in the cavity at the pump power 1 W (*b*). The polarizer transmittance is 20 %

Зависимости относительной длительности t и интенсивности S/S_{max} импульса от времени срабатывания электрооптического кристалла Т (ЕОС) представлены на рис. 5.

Видно, что если время срабатывания электрооптического кристалла больше времени обхода резонатора светом (в нашем случае 1,33 нс) или сравнимо с ним, то параметры импульса существенно изменяются. Это связано с тем, что при медленном преобразовании поляризации из линейной в круговую формирование импульса растягивается во времени, а его интенсивность определяется не всем излучением основной частоты, а только той его частью, которая в момент прохождения через кристалл второй гармоники имеет круговую поляризацию. Поскольку коэффициент преобразования излучения во вторую гармонику зависит от интенсивности первой, этот эффект проявляется в быстром падении максимальной интенсивности выходного импульса с ростом времени срабатывания электрооптического кристалла.

Режим работы лазера с разгрузкой резонатора через генерацию второй гармоники был реализован экспериментально. В экспериментальной установке использовался Nd : YAG-лазер с поперечной диодной

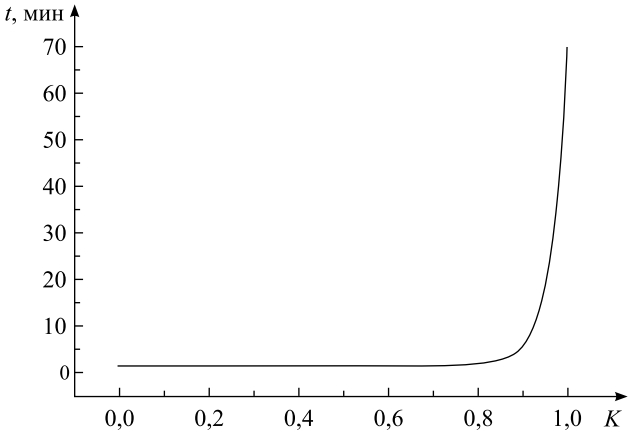


Рис. 4. Зависимость относительной длительности импульса от коэффициента пропускания поляризатора *K* в приближении мгновенного включения затвора. Минимальная длительность импульса соответствует времени обхода резонатора светом. Мощность накачки – 1 Вт

Fig. 4. Relative pulse duration versus transmission coefficient of the polarizer in the approximation of instantaneous shutter closure. The minimum pulse duration corresponds to the cavity double-passing time. The pump power is 1 W

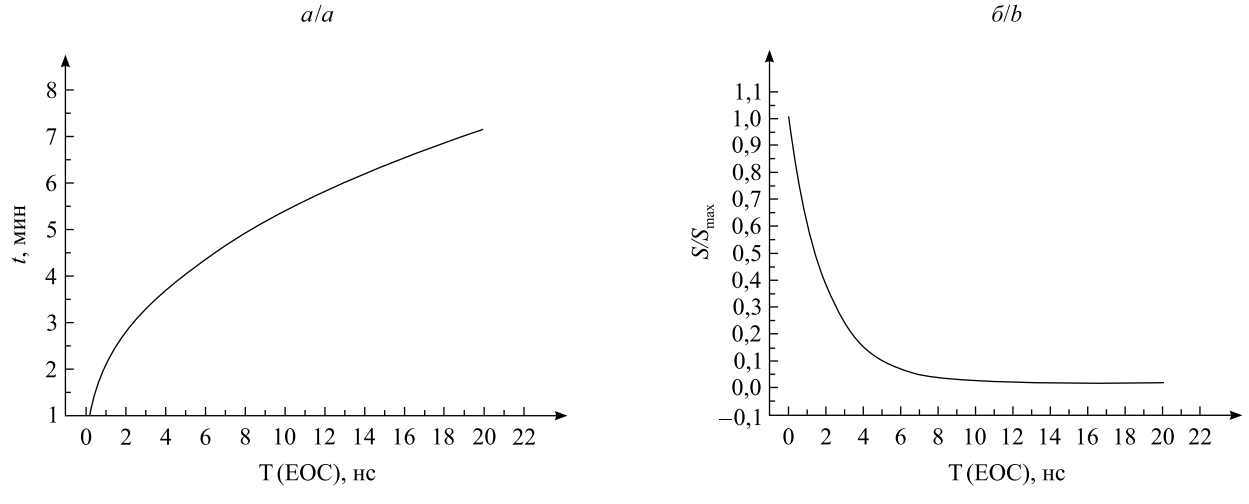


Рис. 5. Зависимости относительной длительности и интенсивности импульса от времени срабатывания электрооптического кристалла. Коэффициент пропускания поляризатора – 20 %, мощность накачки – 1 Вт

Fig. 5. Relative duration and intensity of the pulse versus response time of the electrooptic crystal. The polarizer transmittance is 20 %, the pump power is 1 W

накачкой. В качестве активного элемента использовался стержень размером 5 × 50 мм с концентрацией ионов неодима, равной 1 %. Накачка осуществлялась двумя полупроводниковыми лазерными диодными линейками с длиной волны 808 нм. Суммарная энергия излучения накачки составляла 120 мДж при длительности импульса 250 мкс. Резонатор был образован двумя глухими зеркалами – плоским и сферическим – с радиусом кривизны $R = 250$ мм. Длина резонатора составляла 250 мм. В качестве кристалла для генерации второй гармоники использовался кристалл KTP. При отключенном затворе излучение второй гармоники отсутствовало. При включении затвора происходила генерация второй гармоники, интенсивность которой зависела от напряжения на затворе.

Таким образом, предложенный метод позволяет генерировать наносекундные импульсы второй гармоники со стабильной длительностью, пиковая интенсивность которых увеличивается с ростом мощности накачки и уменьшается при увеличении коэффициента неактивных потерь в резонаторе и времени срабатывания электрооптического кристалла. Длительностью импульса можно управлять, изменяя коэффициент пропускания поляризатора и время срабатывания электрооптического кристалла. При наилучших условиях она составляет около 1 нс.

Библиографические ссылки

1. *Ma Y. F., Zhang J. W., Li H., et al.* High stable electro-optical cavity-dumped Nd : YAG laser // Laser Phys. Lett. 2012. Vol. 9, № 8. P. 561–563.

2. *Yu X., Wang C., Ma Y. F., et al.* Performance improvement of high repetition rate electro-optical cavity-dumped Nd : GdVO4laser // Appl. Phys. B. 2012. Vol. 106, issue 2. P. 309–313.

3. *Hitotsuya H., Shimojo N., Matsubara S., et al.* High efficiency laser-diode-pumped cavity-dumped ytterbium-doped Y3Al5O12 laser // Int. J. Latest Res. Sci. Technol. 2013. Vol. 2, issue 1. P. 450–453.

4. *Kalisky Y. Y.* The physics and engineering of solid state lasers. 2006.

5. *Храмов В. Ю.* Расчет элементов лазерных систем для информационных и технологических комплексов. СПб., 2008.

6. *Сташкевич И. В., Кореновская Ю. В.* Влияние температуры на генерационные характеристики неодимового лазера с квазитрехуровневой схемой // Вестн. БГУ. Сер. 1, Физика. Математика. Информатика. 2016. № 1. С. 68–74.

References

1. Ma Y. F., Zhang J. W., Li H., et al. High stable electro-optical cavity-dumped Nd : YAG laser. *Laser Phys. Lett.* 2012. Vol. 9, No. 8. P. 561–563.

2. Yu X., Wang C., Ma Y. F., et al. Performance improvement of high repetition rate electro-optical cavity-dumped Nd : GdVO4laser. *Appl. Phys. B.* 2012. Vol. 106, issue 2. P. 309–313. DOI: 10.1007/s00340-011-4786-7.

3. Hitotsuya H., Shimojo N., Matsubara S., et al. High efficiency laser-diode-pumped cavity-dumped ytterbium-doped Y3Al5O12 laser. *Int. J. Latest Res. Sci. Technol.* 2013. Vol. 2, issue 1. P. 450–453.

4. Kalisky Y. Y. The physics and engineering of solid state lasers. 2006.

5. Khramov V. Y. [Calculation of elements of laser systems for information and technological complexes]. Saint Petersburg, 2008 (in Russ.).

6. Stashkevich I. V., Karanouskaya Y. V. Temperature dependence generation of quasi-three-level Nd laser. *Vestnik BGU. Ser. 1, Fiz. Mat. Inform.* 2016. No. 1. P. 68–74 (in Russ.).

Статья поступила в редколлегию 25.01.2017.
Received by editorial board 25.01.2017.

Физика и техника полупроводников

Semiconductor physics and engineering

УДК 621.382:621.373.820

ПРИМЕНЕНИЕ БЫСТРОЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ДЛЯ ОТЖИГА ИОННО-ЛЕГИРОВАННЫХ СЛОЕВ В ПОЛИКРЕМНИИ

В. М. АНИЩИК[1)]***, В. А. ГОРУШКО***[2)]***, В. А. ПИЛИПЕНКО***[1)]***,***
В. В. ПОНАРЯДОВ[1)]***, В. А. СОЛОДУХА***[3)]

[1)]*Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь*
[2)]*Государственный центр «Белмикроанализ» филиала НТЦ «Белмикросистемы» ОАО «Интеграл», ул. Казинца, 121А, 220108, г. Минск, Беларусь*
[3)]*ОАО «Интеграл», ул. Казинца, 121А, 220108, г. Минск, Беларусь*

Рассмотрена возможность использования быстрой термической обработки для формирования ионно-легированных слоев в поликремнии. Показано, что применение быстрой термической обработки позволяет уменьшить перераспределение внедренной примеси, получить более полную ее электрическую активацию. Объяснен ускоренный процесс диффузии внедренной в поликремний примеси при использовании мощного светового потока.

Ключевые слова: быстрая термическая обработка; поликремний; ионно-легированный слой; поверхностное сопротивление.

Образец цитирования:
Анищик В. М., Горушко В. А., Пилипенко В. А., Понарядов В. В., Солодуха В. А. Применение быстрой термической обработки для отжига ионно-легированных слоев в поликремнии // Журн. Белорус. гос. ун-та. Физика. 2017. № 2. С. 63–68.

For citation:
Anishchik V. M., Harushka V. A., Pilipenka U. A., Ponariadov V. V., Saladukha V. A. Application of the rapid thermal treatment for annealing the ion-doped layers of polysilicon. *J. Belarus. State Univ. Phys.* 2017. No. 2. P. 63–68 (in Russ.).

Авторы:
Виктор Михайлович Анищик – доктор физико-математических наук, профессор; декан физического факультета.
Валентина Алексеевна Горушко – ведущий инженер.
Владимир Александрович Пилипенко – член-корреспондент НАН Беларуси, доктор технических наук; профессор кафедры физики полупроводников и наноэлектроники физического факультета.
Владимир Васильевич Понарядов – кандидат физико-математических наук, доцент; заместитель декана физического факультета.
Виталий Александрович Солодуха – кандидат технических наук; генеральный директор.

Authors:
Victor Anishchik, doctor of science (physics and mathematics), full professor; dean of the faculty of physics.
Valiantsina Harushka, leading engineer.
Uladzimir Pilipenka, corresponding member of the National Academy of Sciences of Belarus, doctor of science (technical); professor at the department of semiconductor physics and nanoelectronics, faculty of physics.
office@bms.by
Vladimir Ponariadov, PhD (physics and mathematics), docent; deputy dean, faculty of physics.
ponariadov@bsu.by
Vitali Saladukha, PhD (technical); general director.

APPLICATION OF THE RAPID THERMAL TREATMENT FOR ANNEALING THE ION-DOPED LAYERS OF POLYSILICON

V. M. ANISHCHIK[a], *V. A. HARUSHKA*[b], *U. A. PILIPENKA*[a], *V. V. PONARIADOV*[a], *V. A. SALADUKHA*[c]

[a]*Belarusian State University, Nezavisimosti avenue, 4, 220030, Minsk, Belarus*
[b]*«Belmikroanaliz» of the branch «Belmikrosistemy», JSC «Integral», Kazintsa street, 121A, 220108, Minsk, Belarus*
[c]*JSC «Integral», Kazintsa street, 121A, 220108, Minsk, Belarus*
Corresponding author: office@bms.by

The possibility to apply the rapid thermal treatment procedure for the formation of ion-doped layers in polycrystalline silicon is considered. It is demonstrated that such rapid thermal treatment allows one to reduce redistribution of the implanted admixture, to make its electric activation more complete. The accelerated diffusion process of the admixture implanted into polycrystalline silicon with the use of the intense light flux is consistently explained.

Key words: rapid thermal treatment; polycrystalline silicon; ion-doped layer; surface resistance.

Одной из важнейших задач микроэлектроники является разработка технологии быстродействующих сверхбольших интегральных схем высокой степени интеграции. Частично эта задача решается путем применения легированного поликристаллического кремния (ПКК), который используется для создания многоуровневой разводки, изготовления резисторов, затворов, пережигаемых перемычек в блоках резервирования [1, с. 66; 2]. Для активации внедренной в поликремний примеси требуются длительные высокотемпературные обработки, которые приводят к неконтролируемому диффузионному перераспределению внедренной примеси как в самом ПКК, так и в ранее сформированных ионно-легированных слоях кремния, загрязнению и деформации полупроводниковых пластин большого диаметра, отслаиванию пленок ПКК.

В последние годы большое внимание уделяется применению лазерного, электронного и импульсного оптического отжигов для активации внедренной в ПКК примеси. Такое воздействие вызывает в обрабатываемом материале ряд физических процессов, протекающих как в жидкой, так и в твердой фазе, которые приводят к улучшению его структуры. Использование данных обработок снимает ограничения, наложенные длительными высокотемпературными процессами, и позволяет избежать перераспределения внедренной примеси, получить более полную ее активацию. Однако как лазерный, так и электронный отжиг имеют ряд недостатков, связанных с трудностями при обработке оптически неоднородных материалов и необходимостью применять сложные и дорогостоящие системы сканирования для обработки всей площади пластины. Более простым методом является использование для этих целей импульсного некогерентного излучения газоразрядных и галогенных ламп.

Цель настоящей работы – исследование влияния фотонной обработки импульсами секундной длительности на электрофизические параметры ионно-легированных слоев ПКК и диффузионные процессы, протекающие при такой обработке.

Для проведения данных исследований использовались образцы поликристаллических пленок кремния толщиной 0,3 мкм, полученные методом химического осаждения из газовой фазы при пониженном давлении и температуре 625 °С. В целях имитации формирования базы, эмиттера и инжектора осаждение проводилось на монокристаллические кремниевые пластины КЭФ-0,5. Далее, осуществлялось ионное легирование бором в режиме формирования базы (6,5 мкКл/см^2, 100 кэВ), после чего часть образцов легировались бором в режиме формирования инжектора (50 мкКл/см^2), а другая часть – фосфором в режиме формирования эмиттера (1000 мкКл/см^2, 30 кэВ). После каждого процесса ионного легирования пластины проходили быструю термическую обработку (БТО) как миллисекундными (130 Дж/см^2, 50 мс), так и секундными (35 Вт/см^2, 6 и 8 с) импульсами. Для сравнения часть пластин подвергались длительной термообработке (ДТО) в стандартных режимах формирования базы, инжектора и эмиттера (900 °С, 20 мин; 900 °С, 60 мин; 1000 °С, 15 мин) соответственно. При проведении исследований использовались методы ИК-спектроскопии, четырехзондовый и косого шлифа с последующим декорированием.

Изучение электрофизических свойств ионно-легированных слоев в поликристаллическом кремнии после различных видов термообработки позволило установить, что значения величины его поверхностного сопротивления, замеренного четырехзондовым методом, после БТО и ДТО близки друг к другу (табл. 1). При этом наиболее низкие значения данного параметра для слоев, легированных

как бором, так и фосфором, имеют место после БТО импульсами длительностью 8 с. Анализ разброса величины поверхностного сопротивления по площади пластины показал, что после БТО и ДТО она идентична.

Таблица 1

Значения поверхностного сопротивления легированного поликремния на кремнии после различных видов термообработок

Table 1

Surface resistance of doped polycrystalline silicon subjected to different types of thermal teratment

Тип внедряемых ионов и режим их имплантации	Вид и режим термообработки	Величина поверхностного сопротивления, Ом · м	Разброс поверхностного сопротивления по площади пластины, %
B^+ Д* = 6,5 мкКл/см^2 Е** = 100 кэВ	ДТО – 900 °С, 20 мин, N_2 БТО – 35 Вт/см^2, 6 с БТО – 35 Вт/см^2, 8 с БТО – 130 Дж/см^2, 50 мс	2390 2640 2360 2380	6 7 6 8
B^+ Д = 50 мкКл/см^2 Е = 20 кэВ	ДТО – 900 °С, 20 мин, N_2 БТО – 35 Вт/см^2, 6 с БТО – 35 Вт/см^2, 8 с БТО – 130 Дж/см^2, 50 мс	1320 1410 1260 1350	3 5 3 5
P^+ Д = 1000 мкКл/см^2 Е = 30 кэВ	ДТО – 900 °С, 20 мин, N_2 ДТО – 1000 °С, 15 мин, N_2 БТО – 35 Вт/см^2, 6 с БТО – 35 Вт/см^2, 8 с БТО – 130 Дж/см^2, 50 мс	41 30 66 37 78	3 4 5 4 6

*Доза легирования.
**Энергия внедрения ионов примеси.

Исследования глубин залегания p–n-переходов методом косого шлифа и последующего декорирования для системы легированный поликремний – кремний показали (табл. 2), что минимальное перераспределение примеси имеет место при БТО импульсами миллисекундной длительности. Значения глубин после БТО импульсами секундной длительности занимают промежуточное положение между БТО импульсами миллисекундной длительности и ДТО как при температуре отжига 900 °С, так и при 1000 °С. Такое перераспределение нельзя объяснить на основе обычной теории диффузии, так как глубина залегания p–n-переходов после БТО должна быть значительно меньше, чем после длительной термообработки, поскольку время диффузии в первом случае на три порядка меньше.

Таблица 2

Глубина залегания p–n-перехода в кремнии после различных режимов легирования и видов отжига системы поликремний – кремний

Table 2

The p–n junction depth in silicon after the use of different doping modes and annealing types for the system polycrystalline silicon – silicon

Тип внедряемых ионов и режим их имплантации	Вид и режим термообработки	Глубина p–n-перехода в кремнии, мкм		
		p^-	p^+	n^+
B^+ Д = 6,5 мкКл/см^2 Е = 100 кэВ	ДТО – 900 °С, 20 мин, N_2 БТО – 35 Вт/см^2, 8 с БТО – 130 Дж/см^2, 50 мс	0,51 0,47 0,40	– – –	– – –
B^+ Д = 50 мкКл/см^2 Е = 20 кэВ	ДТО – 900 °С, 20 мин, N_2 БТО – 35 Вт/см^2, 8 с БТО – 130 Дж/см^2, 50 мс	0,51 0,45 0,39	0,18 0,14 0,08	– – –
P^+ Д = 1000 мкКл/см^2 Е = 30 кэВ	ДТО – 900 °С, 20 мин, N_2 ДТО – 1000 °С, 15 мин, N_2 БТО – 35 Вт/см^2, 8 с БТО – 130 Дж/см^2, 50 мс	0,51 0,58 0,46 0,40	0,41 0,47 0,36 0,30	0,12 0,18 0,08 –

Увеличение скорости диффузионных процессов в случае БТО, очевидно, связано с использованием светового потока. Рассмотрим его вклад в процесс ускоренной диффузии.

Перераспределение примеси в процессе нагрева описывается выражением

$$\frac{\partial N_i}{\partial t} = \bar{\nabla}\left(D_i \bar{\nabla} N_i + z_i \mu_i N_i \bar{E}\right), \tag{1}$$

где D_i – коэффициент диффузии i-й примеси; N_i – концентрация i-й примеси; $\mu_i = \dfrac{D_i}{kt}$ – подвижность i-й примеси; $z_i = 1$ для акцепторов; $z_i = -1$ для доноров; $\bar{E}$ – вектор напряженности электрического поля во время обработки ионно-легированного слоя.

Поскольку коэффициент диффузии в выражении (1) при БТО зависит от температуры, то изменение температуры пластины в процессе обработки учитывалось путем решения уравнения теплопроводности. Если предположить, что световой поток генерирует электронно-дырочные пары равномерно в области ионно-легированного слоя, то в ней возникает разность потенциалов.

Учитывая, что напряженность электрического поля (E) во время такой обработки

$$E = -\bar{\nabla}\varphi = -kT\left(N_i\right)^{-1}\bar{\nabla}N_i,$$

то в случае доноров плотность диффузионного потока будет описываться выражением

$$D_{\text{д}}\bar{\nabla}N_{\text{д}} - \mu_{\text{д}}N_{\text{д}}E = D_{\text{д}}\bar{\nabla}N_{\text{д}} - D_{\text{д}}\left(kT\right)^{-1}N_{\text{д}} - kT\left(N_4\right)^{-1}\bar{\nabla}N_{\text{д}} = 2D_{\text{д}}\bar{\nabla}N_{\text{д}}. \tag{2}$$

Аналогично для акцепторов получаем

$$D_{\text{a}}\bar{\nabla}N_{\text{a}} + \mu_{\text{a}}N_{\text{a}}E = 2D_{\text{a}}\bar{\nabla}N_{\text{a}}. \tag{3}$$

Из выражений (2), (3) видно, что возникающее электрическое поле при импульсной фотонной обработке удваивает коэффициент диффузии примеси в ионно-легированных слоях поликремния и приводит к увеличению глубины залегания p–n-перехода.

В целях исследования процесса перераспределения концентрации носителей заряда в структуре поликремний – монокремний анализировались профили распределения фосфора (Д = 1000 мкКл/см^2; E = 30 кэВ) после различных видов отжига путем послойного удаления поликремния анодным окислением и последующим измерением поверхностного сопротивления (рис. 1). Результаты анализа полностью подтверждают данные, полученные при измерении глубины залегания p–n-переходов. Однако при БТО и ДТО наблюдается вытеснение введенной при ионном легировании примеси из ПКК в монокремний с накоплением ее на глубине 0,35–0,40 мкм от поверхности поликремния, где ее концентрация достигает значений $(2{,}2–2{,}5)10^{20}$ см$^{-3}$.

На этих же образцах методом ИК-спектроскопии на отражение проводилась количественная оценка максимальной концентрации носителей заряда ($N_{\max}$), эффективной концентрации носителей заряда (N_{opt}), подвижности носителей заряда μ, значения волнового числа $1/\lambda$, соответствующего точке перегиба S-образной кривой отражения. Применение данного метода для определения электрофизических параметров неоднородно легированного по толщине слоя ПКК основано на том, что плазменная частота (ν) носителей заряда в однородном слое определяется выражением

$$\nu = N_{\text{opt}}\,\text{e}^2\left(\varepsilon_{\text{o}}\varepsilon_L m^*\right)^{-1}, \tag{4}$$

где e – заряд электрона; ε_{o} – диэлектрическая проницаемость вакуума; ε_L – диэлектрическая проницаемость нелегированного кремния ($\varepsilon_L = 11{,}7$); m^* – эффективная масса электрона ($m^* = 0{,}26m_{\text{o}}$).

В пленках ПКК время релаксации импульса носителей заряда короткое (мала подвижность). При этом плазменный край на спектрах отражения сильно размыт и значение плазменной частоты не соответствует минимуму, а определяется точкой перегиба S-образной кривой отражения. Таким образом, из (4) можно вычислить эффективное значение концентрации носителей заряда.

Анализ спектров отражения (рис. 2) показывает, что концентрация и подвижность носителей заряда сходны у образцов после ДТО, а также БТО с длительностью импульса 8 с и резко отличаются у образцов после БТО с длительностью импульса 50 мс. В первом случае хорошо проявляется край плазменного отражения, а также четко выражен минимум. При этом эффективное значение концентрации максимально при БТО с длительностью импульса 8 с, так как спектр отражения данного образца находится в более коротковолновой области спектра. В случае применения БТО с длительностью импульса 50 мс спектр отражения сильно размыт, а минимум не проявляется. Это означает, что подвижность основных носителей заряда в образцах минимальна (табл. 3).

Анализ численных значений максимальной и эффективной концентраций носителей заряда (см. табл. 3) показывает, что наилучшее соответствие между этими величинами наблюдается после БТО импульсами секундной длительности. Это обусловлено тем, что при такой длительности импульса имеет место однородное распределение примеси по всей толщине пленки ПКК. Наихудшее соответствие между вышеуказанными величинами отмечается для пленок ПКК, прошедших БТО импульсами миллисекундной длительности, поскольку в этом случае наблюдается наиболее неоднородное распределение примеси по ее толщине.

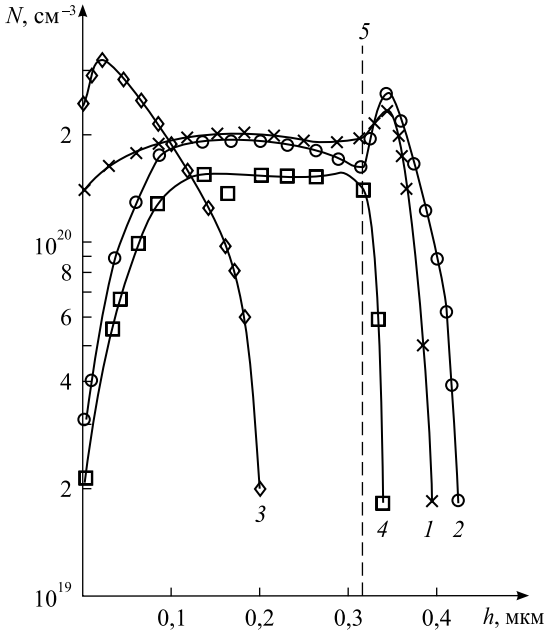


Рис. 1. Профили концентрации носителей заряда в структуре
легированной фосфором (1000 мкКл/см^2, 30 кэВ)
пленки поликремний – монокристаллический кремний после ДТО и БТО:
1 – 900 °С, 60 мин; *2* – 1000 °С, 15 мин; *3* – 130 Дж/см^2, 50 мс;
4 – 35 Вт/см^2, 8 с; *5* – граница раздела ПКК – монокремний

Fig. 1. The concentration profiles for the charge carriers in the structure of the polycrystalline
silicon-monocrystalline silicon film doped with phosphorus (1000 μC/cm^2, 30 keV)
after prolonged and quick heat treatments:
1 – 900 °C, 60 min; *2* – 1000 °C, 15 min; *3* – 130 J/cm^2, 50 ms;
4 – 35 W/cm^2, 8 s; *5* – boundary of polycrystalline silicon-monocrystalline silicon

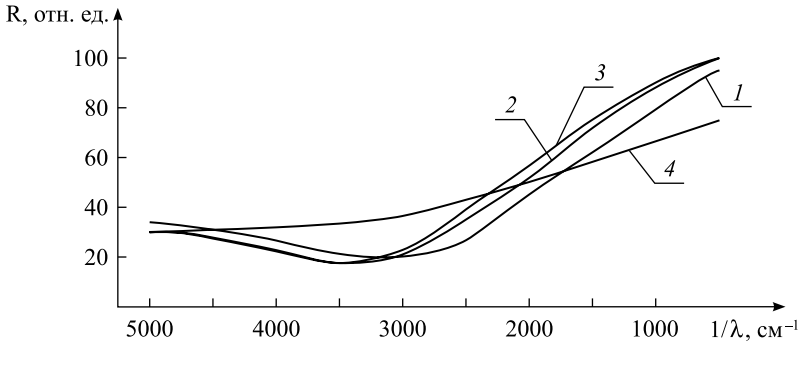


Рис. 2. Спектры отражения пленок поликремния (R),
легированных фосфором (1000 мкКл/см^2, 30 кэВ),
на монокристаллическом кремнии после длительной и быстрой термообработок:
1 – 900 °С, 60 мин; *2* – 1000 °С, 15 мин; *3* – 35 Вт/см^2, 8 с; *4* – 130 Дж/см^2, 50 мс

Fig. 2. Reflection spectra of the phosphorus-doped polycrystalline silicon films (1000 μC/cm^2, 30 keV)
on monocrystalline silicon after prolonged and quick heat treatments:
1 – 900 °C, 60 min; *2* – 1000 °C, 15 min; *3* – 35 W/cm^2, 8 s; *4* – 130 J/cm^2, 50 ms

Таблица 3

Электрофизические параметры легированной пленки ПКК на кремнии после различных видов отжига

Table 3

Electrophysical parameters of the doped polycrystalline silicon film on silicon after the use of different annealing types

Вид и режим отжига	N_{max}, см$^{-3}$	μ, см^2/(В · с)	Глубина $p-n$-перехода, мкм	1/λ, см$^{-1}$	N_{opt}, см$^{-3}$
ДТО – 900 °С, 60 мин	$1{,}7 \cdot 10^{20}$	17	0,4	2125	$1{,}5 \cdot 10^{20}$
ДТО – 1000 °С, 15 мин	$1{,}9 \cdot 10^{20}$	31	0,45	2375	$1{,}8 \cdot 10^{20}$
БТО – 35 Вт/см^2, 8 с	$2{,}1 \cdot 10^{20}$	28	0,35	2500	$2{,}1 \cdot 10^{20}$
БТО – 130 Дж/см^2, 50 мс	$3{,}3 \cdot 10^{20}$	15	0,20	2750	$2{,}5 \cdot 10^{20}$

Таким образом, БТО ионно-легированных слоев в поликристаллическом кремнии в режиме теплового баланса импульсами секундной длительности обеспечивает максимальный коэффициент электрической активации примеси при минимальных величинах ее перераспределения и подвижности основных носителей заряда. При этом имеет место ускоренная диффузия примеси, обусловленная возникновением электрического поля под воздействием фотонного потока.

Библиографические ссылки

1. *Турцевич А. С., Ануфриев Л. П.* Пленки поликристаллического кремния в технологии производства интегральных схем и полупроводниковых приборов. Минск, 2006.
2. *Vogler D., Doe P.* ALD Special Report: Where’s the metal? // Solid State Technol. 2003. № 1. P. 35–40.

References

1. Turtsevich A. S., Anufriev L. P. [Polycrystalline Silicon Films in the Production Technology of Integrated Circuits and Semiconductor Devices]. Minsk, 2006.
2. Vogler D., Doe P. ALD Special Report: Where’s the metal? *Solid State Technol.* 2003. No. 1. P. 35–40.

Статья поступила в редколлегию 27.12.2016.
Received by editorial board 27.12.2016.

УДК 537.622

МОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ ПЛЕНОК ТЕЛЛУРИДА КАДМИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ВАКУУМНОГО НАПЫЛЕНИЯ НА ПОДЛОЖКАХ ИЗ КРЕМНИЯ И ТЕЛЛУРИДА КАДМИЯ

А. Т. АКОБИРОВА[1)]***, В. И. ГОЛОВЧУК***[2)]***,***
М. Г. ЛУКАШЕВИЧ[2)]***, Н. С. СУЛТОНОВ***[1)]***, Р. Б. ХАМРОКУЛОВ***[1)]

[1)]*Таджикский национальный университет,*
пр. Рудаки, 17, 734025, г. Душанбе, Таджикистан
[2)]*Белорусский государственный университет,*
пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

Методами атомно-силовой и растровой электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа исследована морфология поверхности пленок теллурида кадмия, полученных на кремниевых подложках и подложках монокристаллического теллурида кадмия путем напыления в квазизамкнутом объеме. Показана возможность синтеза поликристаллических пленок с разным размером зерна и различной шероховатостью, изменяющимися в интервале от 2,5 до 5,0 мкм и от 34,1 до 87,5 нм соответственно. Обработка пленок бромбутиловым травителем приводит к изменению шероховатости поверхности до 17,9 нм. Элементный состав приповерхностного слоя пленки определялся методом рентгеноспектрального микроанализа, а структура – с помощью рентгеновского дифрактометра.

Ключевые слова: теллурид кадмия; подложка; пленка; шероховатость; атомно-силовая и растровая электронная микроскопии.

Благодарность. Работа выполнена в рамках договора о сотрудничестве между Белорусским государственным университетом и Таджикским национальным университетом. Авторы выражают благодарность Л. В. Баран, С. В. Гусаковой и С. В. Злотскому за помощь при проведении измерений и обсуждение результатов.

Образец цитирования:
Акобирова А. Т., Головчук В. И., Лукашевич М. Г., Султонов Н. С., Хамрокулов Р. Б. Морфология поверхности пленок теллурида кадмия, полученных методом вакуумного напыления на подложках из кремния и теллурида кадмия // Журн. Белорус. гос. ун-та. Физика. 2017. № 2. С. 69–75.

For citation:
Akobirova A. T., Halauchyk V. I., Lukashevich M. G., Sultonov N. S., Hamroqulov R. B. Surface morphology of cadmium telluride films prepared by vacuum sputtering on the silicon and cadmium telluride substrates. *J. Belarus. State Univ. Phys.* 2017. No. 2. P. 69–75 (in Russ.).

Авторы:
Азиза Ташпулатовна Акобирова – кандидат физико-математических наук; доцент кафедры физической электроники физического факультета.
Виктория Ивановна Головчук – студентка физического факультета.
Михаил Григорьевич Лукашевич – доктор физико-математических наук, профессор; профессор кафедры физики полупроводников и наноэлектроники физического факультета.
Низом Султонович Султонов – доктор физико-математических наук; профессор кафедры физической электроники физического факультета.
Раджабмурод Бадриддинович Хамрокулов – кандидат физико-математических наук; доцент кафедры физической электроники физического факультета.

Authors:
Aziza Akobirova, PhD (physics and mathematics); associate professor at the department of physical electronics, faculty of physics.
aziza.akobirova@mail.ru
Victoryia Halauchyk, student at the faculty of physics.
golovchuk95@mail.ru
Michail Lukashevich, doctor of science (physics and mathematics), full professor; professor at the department of semiconductors and nanoelectronic, faculty of physics.
lukashevich@bsu.by
Nizom Sultonov, doctor of science (physics and mathematics); professor at the department of physical electronics, faculty of physics.
nisomsultonov@mail.ru
Rajabmurod Hamroqulov, PhD (physics and mathematics); associate professor at the department of physical electronics, faculty of physics.
h.rajabmurod@mail.ru

SURFACE MORPHOLOGY OF CADMIUM TELLURIDE FILMS PREPARED BY VACUUM SPUTTERING ON THE SILICON AND CADMIUM TELLURIDE SUBSTRATES

A. T. AKOBIROVA[a], *V. I. HALAUCHYK*[b],
M. G. LUKASHEVICH[b], *N. S. SULTONOV*[a], *R. B. HAMROQULOV*[a]

[a]*Tajik National University, Rudaki avenue, 17, 734025, Dushanbe, Tajikistan*
[b]*Belarusian State University, Nezavisimosti avenue, 4, 220030, Minsk, Belarus*
Corresponding author: lukashevich@bsu.by

The results of atomic-force and scan electron microscopy of cadmium telluride films prepared on silicon and monocrystall in cadmium telluride substrates by means of sputtering in quasi-closed volume are presented. It is shown that mean grain size of the obtained films ranging in the interval 2.5–5.0 μm with roughness of the films changing in the range 34,1–87,5 nm. Etching of films bromine-butyl etchant results in improved surface morphology and roughness of the film reduces to 17.9 nm. The elemental composition of the film surface layer was determined by X-ray microanalysis and structure by X-ray diffractometer.

Key words: cadmium telluride; substrate; film; atomic-force and scan electron microscopy.

Acknowledgements. This work was performed in framework of Agreement on cooperation between the Belarusian State University and the Tajik National University. The authors are grateful to L. V. Baran, S. V. Gusakova, and S. V. Zlotsky for help in making the measurements and discussing the results.

Введение

Благодаря оптимальному сочетанию электрических и оптических характеристик теллурид кадмия является одним из наиболее эффективных материалов для изготовления фотосопротивлений, счетчиков радиоактивных излучений, а пленочные гетероструктуры кремний – теллурид кадмия активно используются при производстве солнечных элементов [1–3]. Среди разнообразных методов получения пленок теллурида кадмия их синтез в квазизамкнутом объеме характеризуется низкой затратностью и возможностью получения пленок заданной толщины и площади на разных подложках. До сих пор структура пленок теллурида кадмия, полученных разными методами, изучалась преимущественно методом рентгеноструктурного анализа [4–6]. В настоящей работе представлены результаты исследования структурных характеристик пленок теллурида кадмия, полученных на кремниевых подложках разного структурного совершенства и подложках монокристаллического теллурида кадмия методом вакуумного напыления в квазизамкнутом объеме.

Методика эксперимента

Пленки теллурида кадмия были выращены методом вакуумного напыления в квазизамкнутом объеме на шлифованных и полированных кремниевых подложках и подложках монокристаллического теллурида кадмия, полученного методом Бриджмена. После резки пластины CdTe последовательно механически шлифовались и полировались, промывались в этиловом спирте и обрабатывались травителем бутиловый спирт – бром в соотношении 10 : 1. Толщина полученных пленок на всех подложках варьировалась в диапазоне 150–200 мкм.

Морфология поверхности пленок исследовалась методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) при комнатной температуре в полуконтактном резонансном режиме на частоте 145 кГц прибором Solver P47 Pro (Россия). Использовались кантилеверы серии NSG01 с радиусом закругления 10 нм. Выбранная для характеризации величина параметра шероховатости поверхности R_a (далее – шероховатость) определялась как среднее арифметическое значение высоты микронеровностей, измеренное от средней плоскости профиля, определенной методом наименьших квадратов, в пределах заданной плоскости [7] с областью сканирования 20 × 20 мкм и проведенными не менее пяти раз измерениями на одном образце диаметром 5 мм. Элементный состав приповерхностного слоя определялся методом рентгеноспектрального микроанализа с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) LEO-1455 VP (Германия) с областью микрозондирования около 5 мкм и погрешностью определения концентрации, не превышающей 10 %. Для определения структуры использовался рентгеновский дифрактометр Rigaku Ultima IV (Япония) с регистрацией отражения в геометрии Брегга – Брентано.

Для выяснения возможности управления морфологией поверхности выращенных пленок они подвергались травлению при комнатной температуре, которое проводилось в бромбутиловом травителе в течение не более чем 20 мин.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Трехмерные АСМ-изображения поверхности шлифованной и полированной подложек кремния и выращенных на них пленок теллурида кадмия представлены на рис. 1.

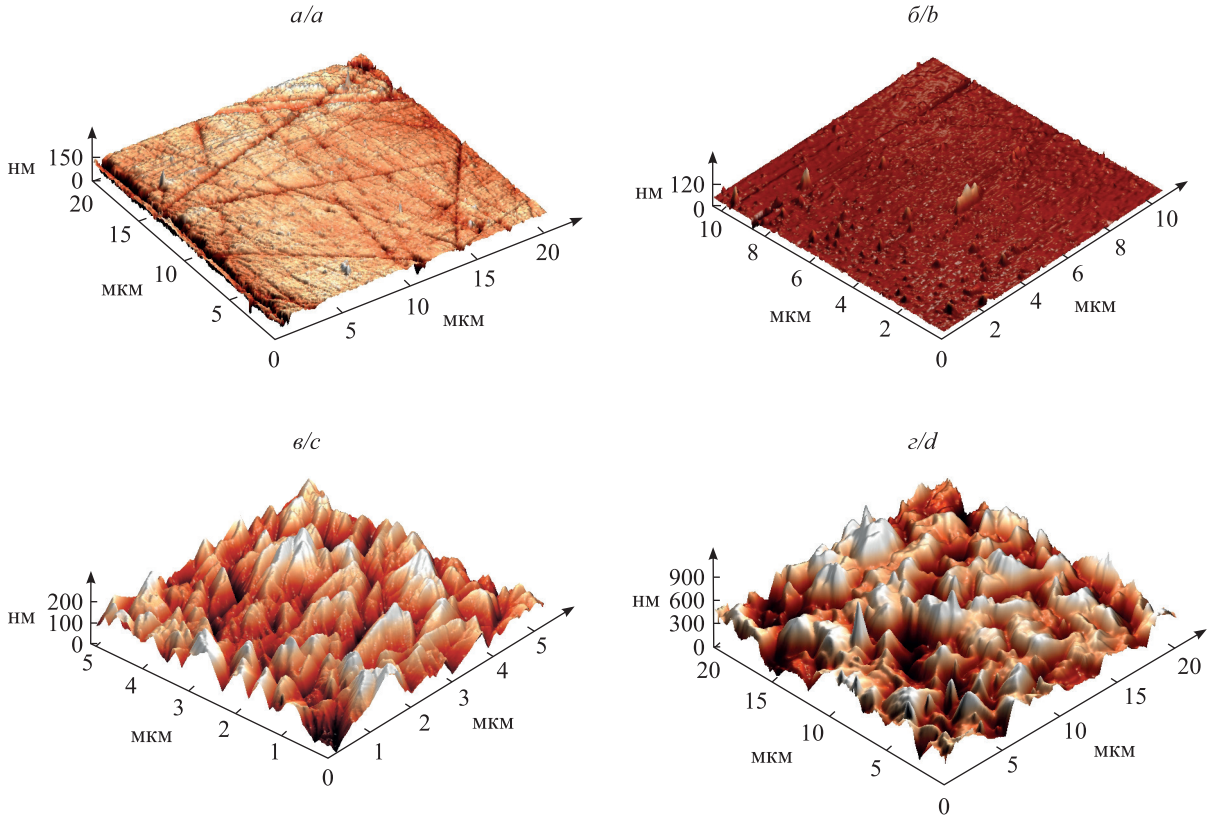


Рис. 1. Трехмерное АСМ-изображение поверхностей:
шлифованной (*а*) и полированной (*б*) кремниевых подложек
и выращенных на них пленок CdTe (*в*) и (*г*)

Fig. 1. Three-dimentional AFM image of the grinded (*a*) and polished (*b*) silicon substrates
and of the CdTe films (*c*) and (*d*) grown on the substrates

На шлифованной подложке кремния (см. рис. 1, *а*) наблюдаются царапины глубиной до 140 нм, которые являются результатом резки и шлифовки. Средняя шероховатость поверхности шлифованной подложки кремния R_a = 8,6 нм. На АСМ-изображении выращенной на ней пленки теллурида кадмия (см. рис. 1, *в*) отчетливо наблюдаются кристаллиты с размером зерна в интервале от 2,0 до 2,5 мкм. Высота их достигает 300 нм, а средняя шероховатость поверхности полученной пленки R_a = 34,1 нм. Можно отметить и наличие на изображении впадин в виде темных пятен, оценка размера которых показывает, что они достигают до 1 мкм в длину и 0,2 мкм в ширину. Впадины могут представлять собой поры глубиной, достигающей 140 нм.

Полированная подложка кремния, как видно из рис. 1, *б*, не содержит царапин, и ее шероховатость R_a = 2,7 нм, что много меньше шероховатости шлифованной подложки. Выращенная на ней пленка имеет крупные кристаллиты, размер которых изменяется в диапазоне от 3,5 до 4,0 мкм. Тем не менее, в отличие от пленки на шлифованной поверхности, шероховатость пленки, выращенной на полированной поверхности кремния, значительно выросла и составляет R_a = 87,5 нм. Увеличилась также и величина максимального пика до 960 нм. Поры в виде пятен темного цвета на рис. 1, *г*, имеют значительно большую глубину, достигающую 500 нм, и их линейные размеры также несколько больше – до 1,5 мкм в длину и 0,4 мкм в ширину. Такое различие в морфологии поверхности выращенных пленок может быть связано с тем, что на более совершенной поверхности кремния легче происходит поверхностная миграция осаждаемых атомов. В результате этого вероятность зарождения центров кристаллизации и роста кристаллитов оказывается выше, что и обусловливает большие размер кристаллитов и шероховатость поверхности.

Таким образом, при выращивании на кремниевых подложках методом напыления в квазизамкнутом объеме пленок теллурида кадмия толщиной, значительно превышающей шероховатость поверхности

подложки, получаемая пленка не наследует морфологию поверхности подложки. Различие по морфологии поверхности пленок на разных подложках (выбранный параметр шероховатости, высота пика или глубина поры) более чем в два раза может быть связано не только с условиями зарождения и роста пленки, но и с нестабильностью параметров синтеза в реакторе с квазизамкнутым объемом, наиболее важными среди которых могут быть флуктуации давления, температуры и потоков обоих видов атомов в реакторе.

Трехмерное АСМ-изображение поверхности подложки теллурида кадмия и выращенной на ней пленки приведено на рис. 2. Шероховатость подложки теллурида кадмия R_a = 15,7 нм, что намного превышает шероховатость кремниевых подложек, а шероховатость выращенной на ней пленки почти в два раза больше, чем у подложки, и составляет R_a = 23 нм. Однако, несмотря на то что шероховатость подложки теллурида кадмия значительно больше, чем у обеих подложек кремния, шероховатость выращенной на ней пленки меньше, чем у пленок на кремниевых подложках, – R_a = 34 нм и R_a = 87 нм соответственно. На рис. 2, *а*, можно видеть и значительное число конусообразных пиков на поверхности подложки теллурида кадмия, достигающих в высоту до 90 нм, с диаметром у основания от 50 до 250 нм.

Изображение АСМ-микроскопа поверхности пленки теллурида кадмия, выращенной на подложке из того же материала, показано на рис. 2, *б*. В отличие от пленок на кремниевой подложке на ней кристаллиты визуально не наблюдаются. Как отмечалось выше, шероховатость ее поверхности значительно меньше и на ней имеются несколько пиков высотой до 87,2 нм, что близко к высоте пиков на подложке. На пленке теллурида кадмия (см. рис. 2, *б*) также можно видеть достаточно большие дефекты в виде темных пятен диаметром до 4 мкм. Существенное различие в морфологии поверхностей пленок CdTe на подложках из кремния и теллурида кадмия в первую очередь может быть связано с согласованием постоянной решетки подложки теллурида кадмия и зарождающейся пленки. При этом возможно доминирование процессов эпитаксиального наращивания. Так, согласно модели Странски – Крастанова [8] в этом случае сначала образуется первый монослой, а последующий рост происходит в виде островков на поверхности первого монослоя. В результате формируется не монокристаллическая, а поликристаллическая пленка с меньшими размером зерен и шероховатостью поверхности.

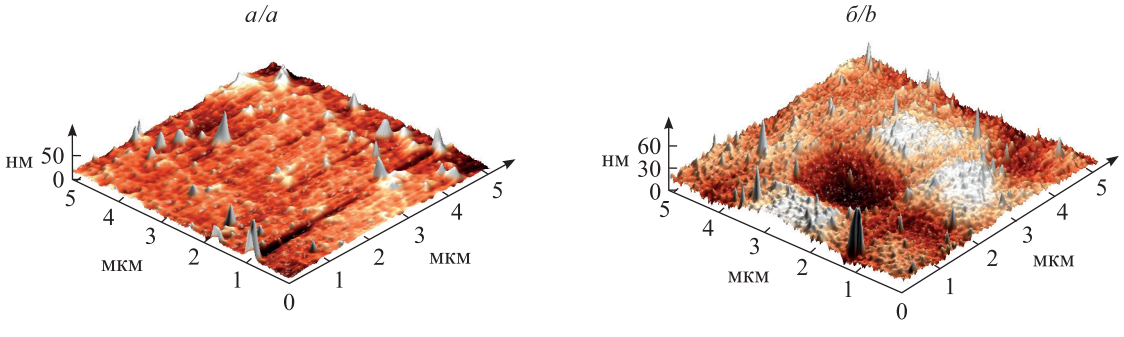


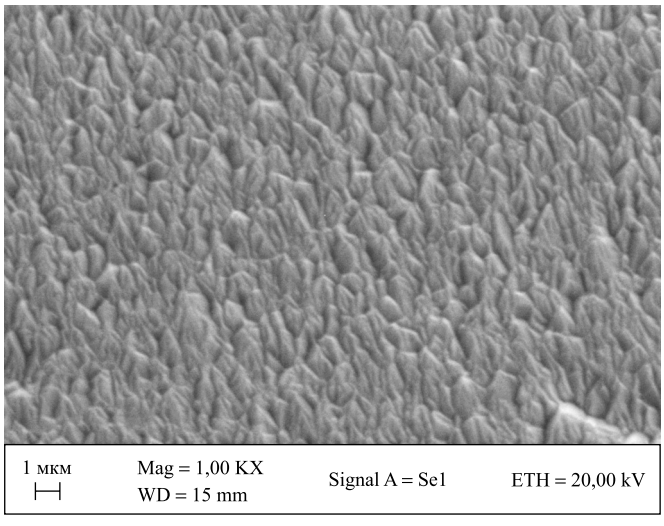
Рис. 2. Трехмерное изображение АСМ-поверхности подложки CdTe (*а*) и выращенной на ней пленки CdTe (*б*)

Fig. 2. Three-dimentional AFM image of the CdTe substrate (*a*) and of the grown CdTe film (*b*)

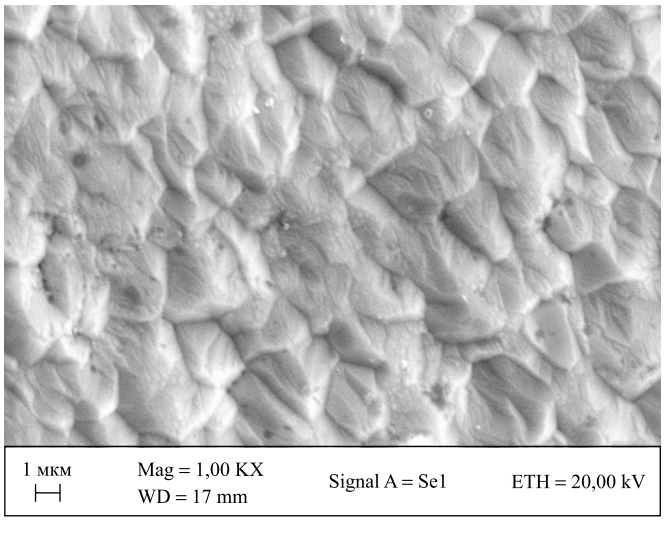
РЭМ-изображения поверхности пленок теллурида кадмия, полученных на шлифованной и полированной подложках кремния, показаны на рис. 3, *а*, *б*, соответственно, а на рис. 3, *в*, – изображение пленки, полученной на подложке из теллурида кадмия. Так же как и на АСМ-изображениях пленок на кремниевых подложках, на них хорошо видны крупные кристаллиты, и, кроме того, на рис. 3, *б*, отчетливо видны ступеньки роста кристаллов. Таким образом, наблюдается достаточно хорошая корреляция АСМ- и РЭМ-изображений поверхностей пленок теллурида кадмия, выращенных на полированной и шлифованной поверхностях кремния.

Корреляция изображений АСМ и РЭМ наблюдается и для пленок, выращенных на подложках из теллурида кадмия. Сравнивая рис. 2, *б*, и рис. 3, *в*, можно видеть отсутствие кристаллитов на обоих изображениях. Следует отметить и наличие на поверхности пленки крупных дефектов диаметром до 2 мкм, которые, возможно, могут быть связаны с наличием похожих дефектов на поверхности подложки и по порядку величины согласуются с АСМ-данными (см. рис. 2, *б*).

а/a



б/b



в/c

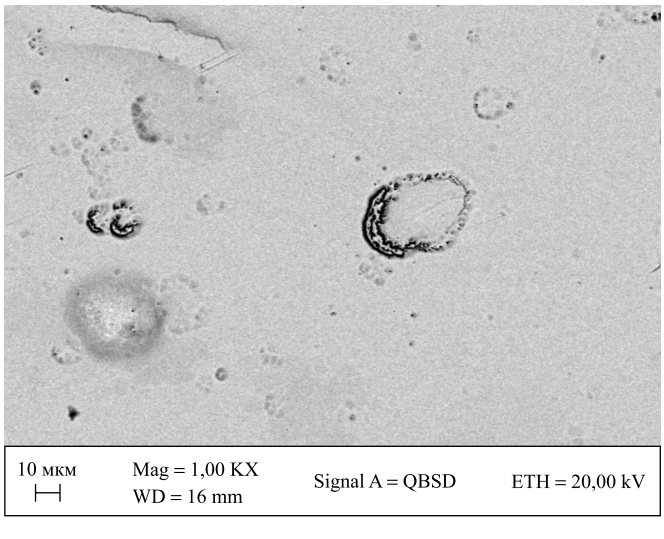


Рис. 3. РЭМ-изображение поверхности пленки CdTe на шлифованной (*а*), полированной (*б*) подложках кремния, а также CdTe (*в*)

Fig. 3. REM image of the CdTe film surface on the grinded (*a*) and polished (*b*) silicon substrates and on the CdTe substrate (*c*)

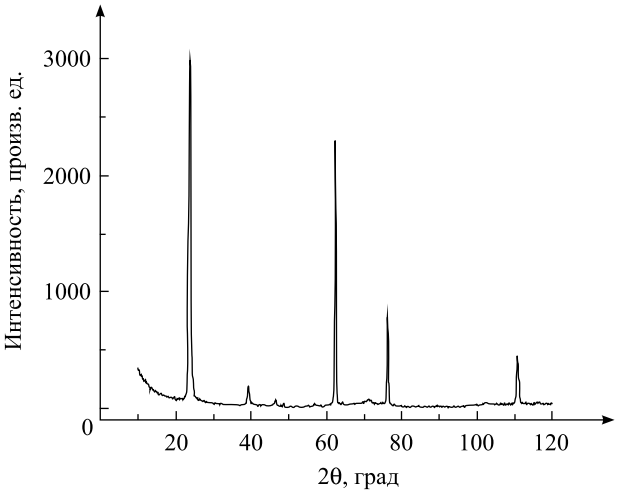


Рис. 4. Рентгенограмма пленки CdTe на подложке из этого же материала (2θ – угол между плоскостью пленки и рентгеновским излучением)

Fig. 4. X-ray pattern of the CdTe film on the substrate of the same material (2θ – angle between the plane of the film and X-rays)

Проведенный рентгеноструктурный анализ также показал, что выращиваемые методом напыления в квазизамкнутом объеме пленки теллурида кадмия на разных подложках имеют поликристаллическую структуру. Рентгенограмма пленки на подложке из CdTe представлена на рис. 4.

Анализ композиционного состава пленок на кремниевой подложке показал, что он приблизительно одинаков и составляет: Te – 48,75 ат. %, Cd – 50,44 ат. %. Кроме того, исследуемые пленки содержали 0,82 ат. % алюминия. Композиционный состав пленок на подложке из теллурида кадмия незначительно отличается: Te – 51 ат. %, Cd – 48,1 ат. %, также Al – 0,3 ат. %. Присутствие алюминия связано с его введением для определения проводимости, а другие элементы являются остаточными неконтролируемыми технологическими примесями.

Необходимо отметить, что обработка пленок бромбутиловым травителем приводила к существенному уменьшению шероховатости. Согласно [9] растворение выступов шероховатостей происходит быстрее, чем впадин, вследствие лучших условий подвода травителя к месту реакции и отвода продуктов растворения за счет большего наличия в диффузионном слое вблизи них конвективной диффузии. Действительно, при травлении пленки теллурида кадмия на кремниевой подложке средняя шероховатость изменялась от R_a = 87,5 нм до R_a = 17,9 нм, а высота наивысшего отдельного пика до травления и после него составляла 960 и 125 нм соответственно. Можно отметить также и то, что при травлении наблюдалось отшелушивание значительного числа пленок CdTe от кремниевой подложки, что свидетельствует о слабой адгезии между кремниевой подложкой и выращенной на ней пленкой теллурида кадмия.

Заключение

Анализ АСМ- и РЭМ-изображений поверхности пленок теллурида кадмия, полученных на кремниевых подложках и подложках теллурида кадмия, а также рентгеноструктурный анализ позволяют заключить, что методом напыления в квазизамкнутом объеме возможно получение поликристаллических пленок с разной морфологией поверхности, а именно пленок с размером зерна в интервале от 2,5 до 5,0 мкм и шероховатостью от 34,1 до 87,5 нм на кремниевой подложке и пленок с меньшей шероховатостью – до 23 нм – на подложке теллурида кадмия. Элементный состав пленок, выращенных на подложке кремния, включает: Cd – 50,44 ат. %, Te – 48,75 ат. %, Al – до 0,82 ат. %, а у пленок на подложке теллурида кадмия в композиционном составе преобладают: Te – 51,0 ат. %, Cd – 48,1 ат. %, Al – 0,3 ат. %. Обработка пленок бромбутиловым травителем позволяет до пяти раз уменьшить шероховатость поверхности.

Библиографические ссылки

1. *Бовина Л. А.* Физика соединений AIIBVI. М., 1986.

2. *Воронков Э. Н., Варганов С. В., Шалимова К. В.* Пленочный фотоэлектрический элемент на основе CdTe // Вопр. спец. электроники. 1984. Сер. 11, вып. 2. С. 50–53.

3. *Хамрокулов Р. Б.* Структура и электрические свойства пленок CdTe // Вестн. Тадж. нац. ун-та. Сер. естеств. наук. 2011. Т. 70, № 6. С. 26–31.

4. *Ронасси А. А., Галейша А. Н., Жуковский К. Б. и др.* Структура и фотоэлектрические свойства пленок CdTe, полученных методом электрохимического осаждения // Вестн. БГУ. Сер. 1, Физика. Математика. Информатика. 2011. № 1. С. 24–27.

5. *Майоров В. А.* Электрофизические и морфологические свойства пленок CdTe, синтезированных методом молекулярного наслаивания // Физика и техника полупроводников. 2010. Т. 44, вып. 5. С. 590–593.

6. *Султонов Н. С., Акобирова А. Т., Хамрокулов Р. Б. и др.* Исследование структуры пленок CdTe, полученных в квазизамкнутом объеме на различных подложках // Вестн. Тадж. нац. ун-та. Сер. естеств. наук. 2013. № 2. С. 91–95.

7. *Миронов В. Л.* Основы сканирующей зондовой микроскопии. Н. Новгород, 2004.

8. *Щука А. А.* Наноэлектроника. М., 2007.

9. *Луфт В. Д., Перевощиков В. А., Возмилова Л. Н. и др.* Физико-химические методы обработки полупроводников / под ред. В. Д. Луфт. М., 1982.

References

1. Bovina L. A. [Physics of compounds AIIBVI]. Moscow, 1986.
2. Voronkov E. N., Varganov S. V., Shalimov K. V. [The film photovoltaic cell based on CdTe]. *Vopr. spets. elektroniki.* 1984. Ser. 11, issue 2. P. 50–53 (in Russ.).
3. Khamrokulov R. B. [Structure and electrical properties of CdTe films]. *Vestnik Tadzhikskogo natsional'nogo univ. Ser. estestv. nauk.* 2011. Vol. 70, No. 6. P. 26–31 (in Russ.).
4. Ronassi A. A., Haleisha A. N., Zhukousky K. B., et al. Structure and photoelectrical properties of CdTe films produced by electrochemical deposition. *Vestnik BGU. Ser. 1, Fiz. Mat. Inform.* 2011. No. 1. P. 24–27 (in Russ.).
5. Mayorov V. A. [Electro and morphological properties of the films of CdTe, synthesized by the method of molecular layering]. *Fiz. tekh. poluprovodn.* 2010. Vol. 44, issue 5. P. 590–593 (in Russ.).
6. Sultonov N. S., Akobirova A. T., Khamrokulov R. B., et al. Structure CdTe films obtained by vacuum deposition in quasiclosed volume on various substrates. *Vestnik Tadzhikskogo natsional'nogo univ. Ser. estestv. nauk.* 2013. No. 2. P. 91–95 (in Russ.).
7. Mironov V. L. [Introduction in skaning microscopy]. Nizhny Novgorod, 2004 (in Russ.).
8. Schuka A. A. [Nanoelectronics]. Moscow, 2007 (in Russ.).
9. Luft V. D., Perevoshchikov V. A., Vozmilova L. N., et al. [Physical and chemical methods of processing semiconductor]. Moscow, 1982 (in Russ.).

Статья поступила в редколлегию 08.12.2016.
Received by editorial board 08.12.2016.

Физика конденсированного состояния

Condensed state physics

УДК 538.9:669.2/8

МИКРОСТРУКТУРА И МИКРОТВЕРДОСТЬ БЫСТРОЗАТВЕРДЕВШЕГО СПЛАВА $Bi_{51}Sn_{26}In_{23}$

В. Г. ШЕПЕЛЕВИЧ [1)]

[1)]*Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь*

Быстрозатвердевший сплав $Bi_{51}Sn_{26}In_{23}$ состоит из дисперсных выделений висмута и олова, расположенных в ε-фазе. Определены параметры микроструктуры. В фольге сплава формируются текстуры $(10\bar{1}\bar{2})$ + (0001) висмута, (100) – олова и (102) + (101) – ε-фазы. Отжиг фольги при 70 °С в течение 1,5 ч сохраняет текстуру фаз, вызывает увеличение их средних хорд и уменьшение удельной поверхности межфазных границ. Микротвердость фольги увеличивается в три раза при комнатной температуре в процессе старения.

Ключевые слова: высокоскоростная кристаллизация; микроструктура; текстура; микротвердость; отжиг; старение.

MICROSTRUCTURE AND MICROHARDNESS OF RAPIDLY SOLIDIFIED $Bi_{51}Sn_{26}In_{23}$ ALLOY

V. G. SHEPELEVICH [a]

[a]*Belarusian State University, Nezavisimosti avenue, 4, 220030, Minsk, Belarus*

Rapidly solidified alloy $Bi_{51}Sn_{26}In_{23}$ consists from dispersive bismuth and tin particles which are surrounded with ε-phase. The parameters of the microstructure of rapidly solidified are determined. There are textures $(10\bar{1}\bar{2})$ + (0001) of

Образец цитирования:
Шепелевич В. Г. Микроструктура и микротвердость быстрозатвердевшего сплава $Bi_{51}Sn_{26}In_{23}$ // Журн. Белорус. гос. ун-та. Физика. 2017. № 2. С. 76–82.

For citation:
Shepelevich V. G. Microstructure and microhardness of rapidly solidified $Bi_{51}Sn_{26}In_{23}$ alloy. *J. Belarus. State Univ. Phys.* 2017. No. 2. P. 76–82 (in Russ.).

Автор:
Василий Григорьевич Шепелевич – доктор физико-математических наук; профессор кафедры физики твердого тела физического факультета.

Author:
Vasili Shepelevich, doctor of science (physics and mathematics); professor at the department of solid-state physics, faculty of physics.
shepelevich@bsu.by

bismuth, (100) of tin, and (102) + (101) of ε-phase in foils. The average chords of phases are increased, specific surface of interphase boundaries are reduced and textures of phases are conserved during annealing 1.5 h under 70 °C. Microhardness of the foils increases in three times during aging under room temperature.

Key words: high-speed crystallization; microstructure; texture; microhardness; annealing; ageing.

В последние несколько лет стремительно развивается процесс перехода к легкоплавким бессвинцовым припоям. Основными причинами этого, помимо экологической безопасности, являются более высокие эксплуатационные характеристики таких припоев [1; 2]. К заменителям в легкоплавких сплавах экологически вредных компонентов (свинец, кадмий и др.) относятся олово, индий, висмут и др. [3; 4]. В различных отраслях промышленности (энергетика, машиностроение, металлургия, электротехника, медицина и др.) широкое применение находят сплавы тройной системы Bi – Sn – In. Из-за высокой стоимости компонентов исследуемых сплавов указанной системы (по сравнению со стоимостью свинца) целесообразно использовать ресурсосберегающие технологии при получении припоев. К таким технологиям относится высокоскоростное затвердевание, позволяющее получить фольгу толщиной несколько десятков микрон, которая удобна при пайке определенных объектов и ее автоматизации [5; 6]. Однако при высокоскоростной кристаллизации формируется структура, которая существенно отличается от структуры материалов, получаемых традиционными методами синтеза и термической обработки [1; 5]. Происходят процессы, обусловливающие более однородное распределение элементов в твердых растворах, повышение взаимной растворимости компонентов, измельчение и однородное распределение фаз, образование новых метастабильных фаз. Наблюдается формирование микрокристаллической структуры и появление преимущественной ориентации зерен [7–10]. Сплавы, получаемые при сверхвысоких скоростях охлаждения (выше 10^5 К/с) жидкой фазы, находятся в термодинамическом неустойчивом состоянии [11–12]. В связи с этим цель настоящей работы – установление влияния сверхвысокой скорости охлаждения жидкой фазы сплава $Bi_{51}Sn_{26}In_{23}$ на его микроструктуру и микротвердость, а также стабильность последних при комнатной температуре.

Сплав $Bi_{51}Sn_{26}In_{23}$ получен сплавлением компонентов, чистота которых составляет не менее 99,999 %, в кварцевой ампуле. Затем капля его расплава инжектировалась на внутреннюю полированную поверхность быстровращающегося медного цилиндра. При затвердевании получалась фольга длиной до 15 см и шириной до 10 мм. В эксперименте использовалась фольга толщиной 40–80 мкм. Поверхность фольги *A*, контактирующая с кристаллизатором, имеет зеркальный вид, а противоположная поверхность *B* содержит неровности. Средняя скорость охлаждения жидкой фазы, как показал расчет [13], достигает $\approx 10^5$ К/с. Изучение микроструктуры проводилось на поперечных сечениях фольги с использованием растровой электронной микроскопии, рентгеноструктурного и рентгеноспектрального микроанализов. Относительная погрешность определения объемной доли фаз и удельной поверхности межфазных границ составила 7 и 9 % соответственно. Измерения микротвердости выполнены на приборе ПМТ-3 (Россия) (относительная погрешность – 4 %).

Химический состав фольги сплава определен рентгеноспектральным микроанализом. Значения концентраций компонентов в слоях фольги, прилегающих к поверхностям *A* и *B*, приведены в табл. 1. В дальнейшем состав сплава будет обозначаться $Bi_{51}Sn_{26}In_{23}$. Значения концентраций каждого компонента в обоих слоях фольги совпадают, что свидетельствует об отсутствии оттеснения компонентов от поверхности *A* к поверхности *B* при перемещении фронта кристаллизации.

Таблица 1

Концентрация компонентов в слоях фольги, прилегающих к поверхностям *A* и *B*

Table 1

Concentration of components in the foil layers adjacent to surfaces *A* and *B*

Компонент	Концентрация в слое фольги, мас. %	
	A	*B*
Висмут	51,4	51,1
Индий	23,0	23,4
Олово	25,6	25,5

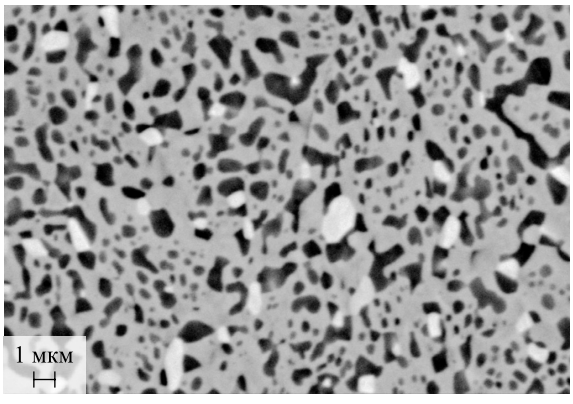


Рис. 1. Изображение микроструктуры быстрозатвердевшего сплава $Bi_{51}Sn_{26}In_{23}$

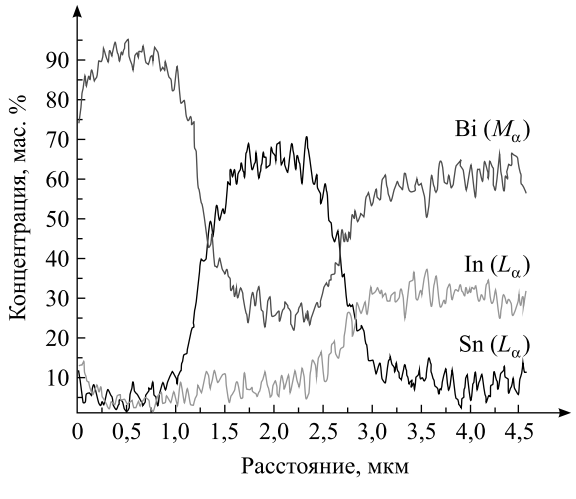
Fig. 1. Microstructure of rapidly solidified $Bi_{51}Sn_{26}In_{23}$ alloy

На дифрактограмме быстрозатвердевшего сплава наблюдаются дифракционные линии висмута ($10\bar{1}\bar{2}, 10\bar{1}4, 11\bar{2}0$ и др.), олова (200, 101, 220 и др.) и ε-фазы (111, 200, 102 и др.). Дифракционных линий γ-фазы не обнаружено. Таким образом, быстрозатвердевший сплав $Bi_{51}Sn_{26}In_{23}$ состоит из трех фаз: твердых растворов висмута, олова (далее – висмут и олово) и промежуточной ε-фазы (InBi).

Изображение микроструктуры быстрозатвердевшей фольги сплава $Bi_{51}Sn_{26}In_{23}$ приведено на рис. 1. Наблюдаются сечения выделений фаз: белые, черные и серые. Распределение интенсивностей линий M_α висмута, L_α индия и олова при сканировании электронного пучка вдоль линии по поверхности фольги приведено на рис. 2. Сопоставление с изображением фольги позволяет утверждать, что белые сечения соответствуют висмуту, черные – олову, а серые – промежуточной ε-фазе (см. рис. 1). Следует отметить, что дисперсные выделения олова и висмута в быстрозатвердевшем сплаве распределены макроскопически однородно, что имеет практическое значение при изготовлении припоев, элементов электронной техники и др. Массивные образцы исследуемого сплава, а также других сплавов, близких к нему по составу [14], имеют неоднородную структуру, содержащую дендритные и скелетообразные выделения.

Параметры микроструктуры быстрозатвердевшего сплава $Bi_{51}Sn_{26}In_{23}$, определенные методом случайных секущих, приведены в табл. 2. Выделение малой доли висмута обусловлено участием основного его количества в образовании ε-фазы, которая занимает наибольший объем. Значения удельных поверхностей межфазных границ Sn – InBi и Bi – InBi отличаются друг от друга в 20 раз. Распределение хорд случайных секущих, находящихся на сечениях висмута, олова и ε-фазы, представлено на рис. 3. Максимальные доли хорд висмута и олова приходятся на размерную группу 0,25–0,45 мкм. Доля хорд

а/*a*



б/*b*

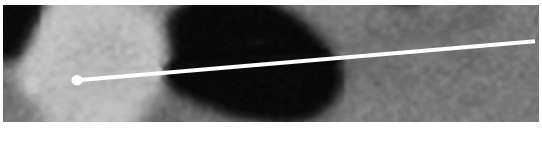


Рис. 2. Распределение интенсивностей линий M_α висмута, L_α индия и олова (*а*) при сканировании электронного пучка вдоль линии по поверхности фольги (*б*)

Fig. 2. Distribution of M_α line intensities for bismuth, L_α indium, and tin (*a*) obtained by scanning the electron beam along this line at the foil surface (*b*)

случайных секущих, располагающихся на выделениях сечений ε-фазы, монотонно уменьшается с ростом номера размерной группы. Средние значения хорд, расположенных на выделениях висмута, олова и ε-фазы, равны 0,48; 0,50 и 0,59 мкм соответственно.

Таблица 2

Параметры микроструктуры быстрозатвердевшего сплава $Bi_{51}Sn_{26}In_{23}$

Table 2

Parameters of the microstructure of the rapidly solidified $Bi_{51}Sn_{26}In_{23}$ alloy

Фазы	Объемная доля фаз, %	Среднее значение хорд, мкм	Межфазные границы	Удельная поверхность, $мкм^{-1}$
Висмут	4	0,48	Bi – Sn	0,18
Олово	42	0,50	Bi – InBi	0,13
ε-фаза	54	0,59	Sn – InBi	2,9

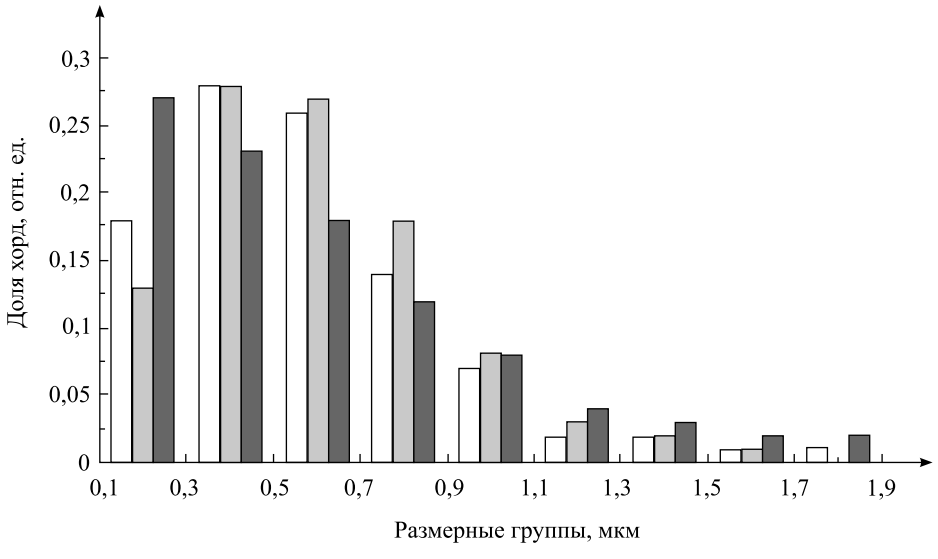


Рис. 3. Распределение средних размеров хорд для сечений висмута, олова и ε-фазы по размерным группам:
Bi; Sn; ε-фаза

Fig. 3. Distribution of the mean chord sizes for the bismuth, tin, and ε-phase sections:
Bi; Sn; ε-phase

В фольге сплава $Bi_{51}Sn_{26}In_{23}$ наблюдается микрокристаллическая структура. Фаза висмута имеет ромбоэдрическую кристаллическую решетку, а фазы олова и соединения InBi – тетрагональные. Их свойства являются анизотропными. Поэтому физические свойства текстурированного сплава в значительной степени зависят от ориентации зерен. В связи с этим проведены исследования текстуры фаз, содержащихся в сплаве, с помощью обратных полюсных фигур [15]. Полюсные плотности дифракционных линий рассчитывались методом Харриса. Значения полюсных плотностей дифракционных линий висмута, олова и соединения InBi приведены в табл. 3. Текстура исследовалась в слое *A* фольги, контактирующем с поверхностью кристаллизатора.

Впервые установлено, что в быстрозатвердевшей фольге сплава $Bi_{51}Sn_{26}In_{23}$ у всех фаз есть текстура. Максимальные значения полюсных плотностей имеют дифракционные линии $10\bar{1}\bar{2}$ и 0009 висмута, 200 – олова, 102 и 202 – ε-фазы. В висмуте образуется двойная текстура $(0001) + (10\bar{1}\bar{2})$. На данные ориентировки приходится ~0,6 его объема. В олове формируется текстура (100), на которую приходится ~0,8 объема фазы. Двойная текстура (102) + (101) образуется в соединении InBi. Формирование наблюдаемых текстур обусловлено преимущественным ростом зерен, ориентированных указанными плоскостями, характеризующимися высокой плотностью атомов, перпендикулярно направлению теплоотвода. Аналогичные текстуры наблюдались ранее в фольге чистых компонентов [16; 17], они отличаются от текстуры массивных образцов [15]. Выдержка фольги при комнатной температуре в течение 5 сут и отжиг их в течение 1,5 ч при температуре 70 °C сохраняют текстуры фаз.

Таблица 3

Полюсные плотности дифракционных линий фаз в фольге сплава $Bi_{51}Sn_{26}In_{23}$ в исходном состоянии и после отжига при 70 °С в течение 1,5 ч

Table 3

Pole densities of the diffraction lines of the phases in the alloy $Bi_{51}Sn_{26}In_{23}$ in the initial state and after annealing at 70 °C in during 1,5 h

Висмут			Олово			ε-фаза		
Дифракционные линии	Исходное состояние	Отжиг	Дифракционные линии	Исходное состояние	Отжиг	Дифракционные линии	Исходное состояние	Отжиг
$10\bar{1}\bar{2}$	2,0	1,8	200	4,6	4,1	111	1,1	1,0
$10\bar{1}4$	0,3	0,1	101	0,4	0,5	200	0,8	0,8
$11\bar{2}0$	0,4	0,4	220	0,4	0,4	002	0,6	0,6
$20\bar{2}0$	0,4	0,2	211	0,2	0,2	102	2,0	2,0
$20\bar{2}2$	0,3	0,2	301	0,2	0,4	211	0,7	0,9
$12\bar{3}0$	0,3	0,4	112	0,2	0,4	112	0,8	0,7
$12\bar{3}2$	1,1	1,1	–	–	–	220	0,5	0,7
0009	3,2	3,8	–	–	–	202	3,2	3,0
–	–	–	–	–	–	212	0,1	0,1

Микротвердость ($H\mu$) быстрозатвердевшей фольги сплава $Bi_{51}Sn_{26}In_{23}$, равная 20 МПа после их получения, меньше микротвердости (110 МПа) массивного образца, полученного при охлаждении расплава с малой скоростью, и меньше микротвердости основных компонентов висмута и олова. Выдержка фольги при комнатной температуре приводит к монотонному повышению микротвердости (рис. 4). Старение фольги в течение 50 ч изменяет $H\mu$ в три раза. Такие особенности поведения микротвердости объясняются формированием в фольге дисперсной структуры при сильнонеравновесных условиях кристаллизации. В этом случае границы зерен и фаз крайне несовершенны и являются разупрочненными зонами [18; 19]. Пластическая деформация таких сплавов при температурах выше $0{,}5T_m$ (T_m – температура плавления сплава в шкале Кельвина) обусловлена не только скольжением дислокаций внутри зерен, но и значительным зернограничным проскальзыванием [20], что и приводит к понижению их прочностных и повышению пластических характеристик. По этой причине микротвердость быстрозатвердевших фольг значительно меньше микротвердости массивного сплава.

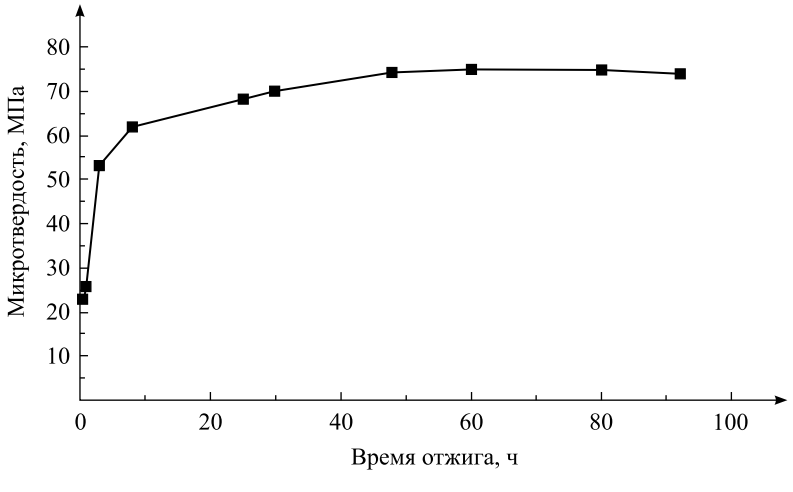


Рис. 4. Зависимость микротвердости фольги от времени отжига

Fig. 4. The foil microhardness as a function of annealing time

При комнатной температуре в легкоплавких сплавах активно протекают диффузионные процессы, стабилизирующие структуру зеренных и межфазных границ. Известно [12; 19; 21], что выдержка быстрозатвердевшей фольги легкоплавких сплавов при комнатной температуре приводит к миграции границ зерен и межфазных границ, вызывая укрупнение выделений фаз и зерен. Совершенствование границ зерен и межфазных границ, а также укрупнение структуры обусловливают уменьшение зернограничного проскальзывания, вызывая тем самым увеличение микротвердости быстрозатвердевшего сплава в процессе старения. Низкое значение микротвердости после изготовления быстрозатвердевшей фольги сплава $Bi_{51}Sn_{26}In_{23}$ может быть использовано при изготовлении изделий [21], прочность которых будет возрастать с течением времени выдержки при комнатной температуре.

Таким образом, быстрозатвердевший сплав $Bi_{51}Sn_{26}In_{23}$ состоит из дисперсных выделений олова и висмута, макроскопически однородно распределенных в соединении InBi. Фольга имеет микрокристаллическую структуру, а также текстуру: висмута – $(10\bar{1}\bar{2}) + (0001)$, олова – (100) и ε-фазы – (102) + (101), которые сохраняются при отжиге. Формирование дисперсной структуры в быстрозатвердевшей фольге приводит к уменьшению микротвердости в пять раз. Изменение структуры фольги в процессе старения при комнатной температуре вызывает увеличение микротвердости в три раза.

Библиографические ссылки

1. *Гусакова С. В., Шепелевич В. Г.* Быстрозатвердевшие сплавы олова. Минск, 2012.

2. *Пивненко В.* Актуальность перехода к сплавам, используемым в бессвинцовых процессах // Радиокомпоненты. 2006. № 3 (9). С. 8–35.

3. *Ochoa F., Williams J. J., Chawla N.* Effect of cooling rate on the microstructure and mechanical behavior of Sn – 3,5 Ag Solder // JOM. 2003. Vol. 55, № 6. P. 56–60.

4. *Hui-Wei Miao, Jenq-Gong Duh*, *Bi-Shiou Chiou.* Thermal cycling test in Sn – Bi and Sn – Bi – Cu solder joints // J. mater. sci.: mater. electron. 2000. Vol. 11, issue 8. P. 609–618.

5. *Васильев В. А., Митин Б. С., Пашков И. И. и др.* Высокоскоростное затвердевание расплавов (теория, технология и материалы) / под ред. Б. С. Митина. М., 1998.

6. *Пашков И. Н., Пикунов М. В., Таволжанский С. А. и др.* Разработка процессов получения и применения сплавов припоев в дисперсионном состоянии с микрокристаллической или аморфной структурой // Металлург. 2010. № 6. С. 43–45.

7. *Лозенко В. В., Шепелевич В. Г.* Зеренная и субзеренная структура быстрозатвердевших фольг индия его бинарных сплавов с Cd, Sn и Sb // Неорган. материалы. 2007. Т. 43, № 1. С. 22–28.

8. *Гусакова О. В., Шепелевич В. Г.* Структура и свойства быстрозатвердевших фольг сплавов Sn – Bi // Изв. Рос. акад. наук. Сер. физ. 2008. Т. 72, № 11. С. 1588–1590.

9. *Сивцова П. А., Шепелевич В. Г.* Исследование быстрозатвердевшей фольги сплава системы Al – Cr – Fe // Металловедение и терм. обраб. металлов. 2007. № 6. С. 8–11.

10. *Шепелевич В. Г., Гусакова О. В.* Структура и свойства быстрозатвердевших фольг системы Sn – Zn // Неорган. материалы. 2008. Т. 44, № 5. С. 560–564.

11. *Гусакова О. В., Шепелевич В. Г.* Распад пересыщенного твердого раствора в тонких фольгах сплавов системы Sn – Bi // Физика металлов и металловедение. 2009. Т. 108, № 3. С. 306–312.

12. *Шепелевич В. Г., Гусакова О. В., Щербаченко Л. П.* Структура и свойства быстрозатвердевшей фольги сплава Sn – 58 мас. % Bi // Неорган. материалы. 2013. Т. 49, № 7. С. 709–713.

13. *Мирошниченко И. С.* Закалка из жидкого состояния. М., 1982.

14. *Sengupta S., Sjda H., McLean A.* Microstructure and properties of bismuth-indium-tin eutectic alloy // J. mater. sci. 2002. Vol. 37, issue 9. P. 1747–1758.

15. *Вассерман Г., Гревен И.* Текстуры металлических материалов. М., 1969.

16. *Шепелевич В. Г.* Текстура быстрозатвердевших фольг висмута, сурьмы и их сплавов // Кристаллография. 1991. Т. 36, № 1. С. 238–239.

17. *Гусакова О. В., Шепелевич В. Г.* Зеренная структура и текстура быстрозатвердевших фольг олова, полученных при различных режимах сверхбыстрого охлаждения // Материалы, технологии, инструменты. 2010. Т. 15, № 2. С. 54–57.

18. *Золотухин И. В., Бермин Ю. В.* Стабильность и процессы релаксации в металлических стеклах. М., 1991.

19. *Бокштейн Б. С., Капецкий Ч. В., Швиндерман Л. С.* Термодинамика и кинетика границ зерен в металлах. М., 1986.

20. *Гусакова О. В., Шепелевич В. Г., Гусакова С. В.* Стабильность микроструктуры быстрозатвердевших фольг эвтектики Sn – Pb // Быстрозатвердевшие материалы и покрытия : материалы XIII Междунар. науч.-техн. конф. (Москва, 25–26 нояб. 2014 г.). М., 2014. С. 14–18.

21. *Грабский М. В*. Структурная сверхпластичность металлов. М., 1975.

References

1. Gusakova S. V., Shepelevich V. G. Bystrozatverdevshie splavy olova. Minsk, 2012 (in Russ.).

2. Pivnenko V. [Actuality of transition to alloys, using in lead-free solder]. *Radiokomponenty.* 2006. No. 3 (9). P. 8–35 (in Russ.).

3. Ochoa F., Williams J. J., Chawla N. Effect of cooling rate on the microstructure and mechanical behavior of Sn – 3.5 Ag Solder. *JOM.* 2003. Vol. 55, No. 6. P. 56–60. DOI: 10.1007/s11837-003-0142-7.

4. Hui-Wei Miao, Jenq-Gong Duh, Bi-Shiou Chiou. Thermal cycling test in Sn – Bi and Sn – Bi – Cu solder joints. *J. mater. sci.: mater. electron.* 2000. Vol. 11, issue 8. P. 609–618. DOI: 10.1023/A:1008928729212.

5. Vasil'ev V. A., Mitin B. S., Pashkov I. I., et al. Vysokoskorostnoe zatverdevanie rasplavov (teoriya, tekhnologiya i materialy). Moscow, 1998 (in Russ.).

6. Pashkov I. N., Pikunov M. V., Tavolzhansky S. A., et al. Development of production and use of solder alloys with microcrystalline or amorphous structure. *Metallurg.* 2010. No. 6. P. 43–45 (in Russ.).

7. Lozenko V. V., Shepelevich V. G. Grain and subgrain structure of rapidly solidified Zn, Zn – Cd, Zn – Sn, and Zn – Sb foils. *Neorg. materialy* [*Inorg. Mater.*]. 2007. Vol. 43, No. 1. P. 22–28 (in Russ.).

8. Gusakova O. V., Shepelevich V. G. Structure and properties of high hardened folgs of Sn – Bi alloyes. *Izv. Ross. akad. nauk. Ser. fiz.* 2008. Vol. 72, No. 11. P. 1588–1590 (in Russ.).

9. Sivtsova P. A., Shepelevich V. G. Study of the rapidly solidified Al – Cr – Fe foil. *Metalloved. term. obrab. met.* 2007. No. 6. P. 8–11 (in Russ.).

10. Shepelevich V. G., Gusakova O. V. Structure and properties of rapidly solidified Sn – Zn foils. *Neorg. materialy* [*Inorg. Mater.*]. 2008. Vol. 44, No. 5. P. 560–564 (in Russ.).

11. Gusakova O. V., Shepelevich V. G. Decomposition of a supersaturated solid solution in thin foils of Sn – Bi alloys. *Fiz. met. metalloved.* [*Phys. met. metallogr.*]. 2009. Vol. 108, No. 3. P. 306–312 (in Russ.).

12. Shepelevich V. G., Gusakova O. V., Shcherbachenko L. P. Structure and properties of rapidly solidified Sn – 58 wt % Bi foils. *Neorg. materialy* [*Inorg. Mater.*]. 2013. Vol. 49, No. 7. P. 709–713 (in Russ.).

13. Miroshnichenko I. S. Zakalka iz zhidkogo sostoyaniya. Moscow, 1982 (in Russ.).

14. Sengupta S., Sjda H., McLean A. Microstructure and properties of bismuth-indium-tin eutectic alloy. *J. mater. sci.* 2002. Vol. 37, issue 9. P. 1747–1758. DOI: 10.1023/A:1014969000741.

15. Vasserman G., Greven I. Tekstury metallicheskikh materialov. Moscow, 1969 (in Russ.).

16. Shepelevich V. G. [Texture of rapidly solidified of foils of bismuth, antimony and its alloys]. *Kristallografiya.* 1991. Vol. 36, No. 1. P. 238–239 (in Russ.).

17. Gusakova O. V., Shepelevich V. G. [Grain structure and texture of rapidly solidified tin foils, obtained under difference regimes of cooling]. *Mater., technol., instrum*. 2010. Vol. 15, No. 2. P. 54–57 (in Russ.).

18. Zolotukhin I. V., Bermin Y. V. Stabil'nost' i protsessy relaksatsii v metallicheskikh steklakh. Moscow, 1991 (in Russ.).

19. Bokshtein B. S., Kapetskii Ch. V., Shvinderman L. S. Termodinamika i kinetika granits zeren v metallakh. Moscow, 1986 (in Russ.).

20. Gusakova O. V., Shepelevich V. G., Gusakova S. V. Stabil'nost' mikrostruktury bystrozatverdevshikh fol'g evtektiki Sn – Pb. *Bystrozatverdevshie materialy i pokrytiya* : materialy XIII Mezhdunar. nauchn.-tekhnicheskoi konf. (Moscow, 25–26 Novemb., 2014). Moscow, 2014. P. 14–18 (in Russ.).

21. Grabskii M. V. Strukturnaya sverkhplastichnost' metallov. Moscow, 1975 (in Russ.).

Статья поступила в редколлегию 09.11.2016.
Received by editorial board 09.11.2016.

УДК 543.429.9:691.434.3

МОДИФИКАЦИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И ПОВЫШЕНИЕ ИЗНОСОСТОЙКОСТИ ПОЛУФРИТТОВОЙ ГЛАЗУРИ НАПОЛЬНОЙ КЕРАМИЧЕСКОЙ ПЛИТКИ ПУТЕМ ДОБАВЛЕНИЯ ПЛАВЛЕНОГО КОРУНДА

С. С. АНУФРИК[1)]***, Н. Н. КУРЬЯН***[1)]***,***
К. Ф. ЗНОСКО[1)]***, И. И. ЖУКОВА***[2)]

[1)]*Гродненский государственный университет им. Я. Купалы, ул. Э. Ожешко, 22, 230023, г. Гродно, Беларусь*
[2)]*ОАО «Керамин», ул. Серова, 22, 220024, г. Минск, Беларусь*

Методами рентгенофлуоресцентного и лазерно-эмиссионного спектральных анализов исследован химический состав готовой полуфриттовой глазури напольной керамической плитки и ее составляющих (красителей марок 13/400, 10/195, глазури и корунда). С помощью данных методов проведен сравнительный анализ полученных результатов. Методом лазерно-эмиссионного спектрального анализа в пигменте марки 10/195 был выявлен элементный химический состав (Si, O, Mg, C, H, N), указывающий на растительное происхождение данного красителя. В контрольном образце керамической плитки методом рентгенофлуоресцентного анализа идентифицированы 24 химических элемента, определены концентрации основных химических элементов (S, Ca, Fe, K, Ba, Zr, Ti, Cl), макропримесей (Hg, Rb, Cd) и микропримесей (Pb, V, Sn, Zn, Br, Sr, Sb, Mn, Cu, Mo, Cr, Co, As) при погрешности измерений ~1 %. Показано, что добавка корунда при оптимальной концентрации (16 %) позволяет существенно увеличить износостойкость и шероховатость полуфриттовой глазури напольной керамической плитки.

Ключевые слова: лазерно-эмиссионный спектральный анализ; рентгенофлуоресцентный спектральный анализ; напольная керамическая плитка; глазурь; шероховатость; износостойкость; корунд; красители.

Образец цитирования:
Ануфрик С. С., Курьян Н. Н., Зноско К. Ф., Жукова И. И. Модификация химического состава и повышение износостойкости полуфриттовой глазури напольной керамической плитки путем добавления плавленого корунда // Журн. Белорус. гос. ун-та. Физика. 2017. № 2. С. 83–94.

For citation:
Anufrik S. S., Kurian N. N., Znosko C. F., Zhukova I. I. Modification of the chemical structure and the wear-resistance improvement of semifritted glaze of floor ceramic tiles by addition of fused corundum. *J. Belarus. State Univ. Phys.* 2017. No. 2. P. 83–94 (in Russ.).

Авторы:
Славомир Степанович Ануфрик – доктор физико-математических наук, профессор; заведующий кафедрой лазерной физики и спектроскопии физико-технического факультета.
Николай Николаевич Курьян – преподаватель кафедры современных технологий и программирования физико-технического факультета.
Казимир Францевич Зноско – кандидат физико-математических наук; доцент кафедры лазерной физики и спектроскопии физико-технического факультета.
Ирина Ивановна Жукова – главный технолог.

Authors:
Slawomir Anufrik, doctor of science (physics and mathematics), full professor; head of the department of laser physics and spectroscopy, faculty of physics and technology.
anufrick@grsu.by
Nikolai Kurian, lecturer at the department of modern technologies and programming, faculty of physics and technology.
kurian90@mail.ru
Casimir Znosko, PhD (physics and mathematics); associate professor at the department of laser physics and spectroscopy, faculty of physics and technology.
znosko@rambler.ru
Irina Zhukova, chief technologist.
zhukovaii@keramin.com

MODIFICATION OF THE CHEMICAL STRUCTURE AND THE WEAR-RESISTANCE IMPROVEMENT OF SEMIFRITTED GLAZE OF FLOOR CERAMIC TILES BY ADDITION OF FUSED CORUNDUM

***S. S. ANUFRIK*[a], *N. N. KURIAN*[a], *C. F. ZNOSKO*[a], *I. I. ZHUKOVA*[b]**

[a]*Yanka Kupala State University of Grodno, E. Ozheshko street, 22, 230023, Grodno, Belarus*
[b]*JSC «Keramin», Serova street, 22, 220024, Minsk, Belarus*
Corresponding author: kurian90@mail.ru

Using the techniques of X-ray fluorescence (XRF) and laser emission (LIBS) spectral analysis, the chemical composition of the finished semifritted glaze for floor tiles and its components (dyes of the brands 13/400, 10/195, glazes, and corundum) have been studied. A comparative analysis of the results obtained by these methods has been performed. With the help of the LIBS technique, the element chemical composition (Si, O, Mg, C, H, N) revealing the vegetable origin of the dye 10/195 has been established. By the XRF method in the control sample of ceramic tiles 24 chemical elements were identified; the concentrations of the main chemical elements (S, Ca, Fe, K, Ba, Zr, Ti, Cl), macro- (Hg, Rb, Cd) and microimpurities (Pb, V, Sn, Zn, Br, Sr, Sb, Mn, Cu, Mo, Cr, Co, As) were determined with a measuring error of about 1 %. It has been shown that the addition of corundum in optimal concentrations (16 %) allows one to increase significantly the wear resistance and roughness of the semifritted glaze for floor ceramic tiles.

Key words: laser emission spectral analysis; X-ray fluorescence spectral analysis; floor ceramic tiles; glaze; roughness; wear resistance; corundum; dyes.

Введение

Актуальной задачей промышленности является разработка новых технологических решений в производстве напольных керамических плиток, обладающих высоким уровнем износостойкости и необходимой шероховатостью при эксплуатации.

Для определения группы износостойкости керамической плитки на производстве проводят тестирование готовых изделий. Тест на износостойкость заключается в том, что поверхность плитки обрабатывается на стенде на протяжении четырех минут (при скорости ее вращения 150; 300; 450 об/мин) специальным составом, в который входят металлическая крошка различного диаметра, корундовая пыль и дистиллированная вода. Износостойкость керамической плитки измеряется в условных единицах по шкале PEI. Всего по шкале PEI идентифицируется пять групп, или классов, плитки с различным уровнем износостойкости [1].

На практике шероховатость готовых изделий исследуется профилометром, который состоит из двух блоков – индикации и измерения. Блок измерения представлен алмазной иглой, позволяющей снимать результаты с исследуемой поверхности. В блоке индикации результаты измерений представляются в виде кривой – профилограммы и численных значений шероховатости. Обработка результатов в приборе производится автоматически, графоаналитическим методом [2].

Наиболее перспективным и эффективным методом улучшения данных характеристик керамической плитки является применение модифицированных составов глазури.

Результаты исследований, проводимых в данной области, опубликованы в [3–8]. В этих работах показано, что улучшение физико-механических и химических свойств, повышение экономичности производства керамических изделий достигались с помощью новых составов глазури, модифицированной химическими соединениями (ZnO, MgO, Al_2O_3, SiO_2) либо наночастицами.

В [3–8] изложены сведения о модификации расплава стекломассы путем использования оксидов поливалентных металлов (FeO, NiO, CoO, Cr_2O_3), с помощью которых были улучшены процессы смачивания кристаллических наполнителей, фазообразование и прочностные свойства композитов. Благодаря присутствию в составе покрытий модифицирующих оксидов кобальта микротвердость и термостойкость покрытий возросли более чем на 10 % [3; 4]. Было также установлено, что введение оксида кобальта (CoO) является неоднозначным, поскольку при смачивании расплавов с участием этих оксидов отмечено ухудшение процесса смачивания, что связано с развитием кристаллизации в исследуемой композиции. Из-за снижения показателей блеска кристаллическая составляющая покрытий возрастала, что способствовало повышению их прочностных свойств [5; 6]. В работе [7] показано, что оптимальное количество вводимых в модельные композиции глазурей отходов производства (гранитный отсев,

бой тарного стекла, бокситовые шламы) составляет 10–15 мас. %. В [8] цветные износостойкие покрытия керамики на основе системы $ZnO – MgO – Al_2O_3 – SiO_2$ модифицировались путем использования техногенного сырья.

Цель настоящей работы – модификация химического состава и повышение износостойкости полуфриттовой глазури напольной керамической плитки с помощью добавок плавленого корунда (далее – корунд).

Объекты и методы исследования

Объектами исследования были образцы красителей (пигментов) в порошкообразном состоянии марок 13/400 (красный) и 10/195 (желтый), а также образцы корунда (Al_2O_3) и готовых глазурованных напольных керамических плиток с разным содержанием добавок корунда (4; 8; 12; 16 %).

Исследование элементного химического состава проводилось с помощью методов лазерно-эмиссионного (LIBS – Laser-Induced Breakdown Spectroscopy) и рентгенофлуоресцентного анализов (РФА). Оба метода используются для изучения элементного химического состава веществ, находящихся в жидком, газообразном и твердом состояниях, при проведении определенной пробоподготовки.

Метод LIBS – один из наиболее динамично развивающихся способов прямого спектрального анализа. Он основан на изучении эмиссионного спектра излучающей плазмы, полученной методом лазерной абляции [9].

В спектрометре LIBS [8] возбуждение образцов красителей (марки 13/400, 10/195), корунда и готовых изделий осуществлялось основной частотой Nd : YAG-лазера ($\lambda_{изл}$ = 1024 нм) в двухимпульсном режиме. Первый импульс формировал лазерно-плазменный факел, а второй его дополнительно возбуждал. Лазерное излучение фокусировалось в пятно диаметром ~1 мм.

Параметры возбуждения исследуемых объектов – задержка между импульсами, частота следования лазерных импульсов, ток накачки и энергия излучения – представлены в табл. 1.

Таблица 1

**Параметры излучения,
используемые для возбуждения исследуемых объектов**

Table 1

The radiation parameters used for excitation of the investigated objects

Исследуемые объекты	Задержка между импульсами, мс	Частота следования лазерных импульсов, Гц	Ток накачки лазера, А	Энергия лазерного импульса, мДж
Краситель 13/400	8,00	8,00	17,00	16,15
Краситель 10/195	8,00	8,00	17,00	16,15
Корунд	8,00	5,00	22,00	28,00
Напольная керамическая плитка	8,00	5,00	20,00	19,00

До проведения исследований образцы красителей, корунда и керамической плитки приготавливались следующим образом. Из порошкообразных красителей и отдельно корунда на весах формировались навески массой 0,100 0 ± 0,000 1 г. Указанные навески спрессовывались в таблетку диаметром 10 мм при помощи гидравлического пресса. Поверхности образцов готовых изделий зашлифовывались от шероховатостей, неровностей и тщательно промывались этанолом.

Исследуемые образцы красителей и корунда подвергались воздействию десяти сдвоенных импульсов Nd : YAG-лазера на разные участки таблетки. Обработка полученных спектрограмм осуществлялась специализированной программой QSp Client.

Для получения дополнительных количественных данных по химическому составу красителей, корунда и напольных керамических плиток использовался рентгенофлуоресцентный спектрометр ElvaX (Украина). Данный прибор позволяет определять концентрации химических элементов от серы (S) до урана (U) [10].

Метод РФА основан на анализе спектров рентгеновской флуоресценции, возникающих при переходах электронов во внутренних оболочках атомов [11]. Источник излучения в приборе – рентгеновская трубка с золотым анодом, максимальным входным напряжением 50 кВ и силой тока 1 мА. Для разных групп элементов использовались различные значения напряжения на трубке. При исследовании легких элементов рабочее напряжение составляло 10 кВ, средних – 20…30 кВ, тяжелых – 40…50 кВ. В случае исследования легких элементов большое влияние на спектр оказывала атмосфера, поэтому камера с образцом заполнялась инертным газом (He).

Исследовались и механические свойства готовых изделий – износостойкость и шероховатость. Для определения износостойкости напольных керамических плиток применялся прибор, описанный в государственном стандарте Республики Беларусь СТБ ЕН ИСО 10545-7-2007 [12]. Испытания проводились на одиннадцати образцах размером 100 × 100 мм, полученных путем разрезания плитки таким образом, чтобы образцы включали различные цветовые оттенки. Скорость вращения на каждом этапе истирания составляла 150; 300 и 450 об/мин. В отличие от методики, изложенной в пункте «Введение», в используемой методике в качестве абразионной нагрузки применялась смесь стальных шариков разного диаметра, белой окиси алюминия F80 и воды.

После испытаний на износостойкость образцы прополаскивали, высушивали и помещали под источник света, интенсивность облучения поверхности которого равнялась 300 лк. Считается, что образец не выдержал определенной фазы испытания на износостойкость, если истирание участка, подвергшегося испытанию, четко различимо. По результатам сравнения контрастности между областью истирания и исходной поверхностью плитку относят к определенному классу износостойкости (шкала PEI).

Результаты эксперимента и их обсуждение

В качестве контрольного образца выступала глазурь марки S2/104. Для ее приготовления использовали следующие компоненты: фритту 141/А, каолин КН-83, глину ПАО «Веско», песок ВС-030-В, мел, карбоксиметилцеллюлозу (КМЦ), триполифосфат натрия (Тпф Na) и корунд (Al_2O_3), объем которого составлял 8 %. Экспериментальные глазури готовились с разными добавками корунда (4; 12; 16 %).

Все компоненты добавлялись в глазурь в определенной пропорции, обеспечивающей одинаковую плотность составов (табл. 2). Компоненты дозировались на аналитических весах, после чего смешивались в шихту, мокрый помол которой осуществлялся шаровой мельницей до получения однородного состава. Помол проводили до остатка на сите от 0,1 до 0,2 % компонентов глазури. Рассчитанные химические составы экспериментальных покрытий приведены в табл. 2.

Таблица 2

Составы готовых глазурей для керамической плитки

Table 2

Compositions of finished glazes for ceramic tiles

Содержание компонента в составе, %	Контрольный состав	Состав № 1	Состав № 2	Состав № 3
Фритта 141/А	21,0	21,0	21,0	21,0
Корунд полевошпатовый «Витрев»	8,0	4,0	12,0	16,0
Каолин КН-83	32,0	32,0	32,0	32,0
Глина «Гранитик-Веско»	13,0	16,5	8,5	4,5
Песок ВС-030-В	8,0	8,0	8,0	8,0
Мел	18,0	18,0	18,0	18,0
КМЦ	0,1	0,1	0,1	0,1
Тпф Na	0,4	0,4	0,4	0,4
Итого	98,5	94,5	102,5	106,5

Полученное керамическое покрытие наносили методом полива на предварительно обожженную плитку при температуре термообработки 1000–1050 °С и выдержке при данной температуре 10–15 мин.

После подсушивания проводили термообработку покрытия в условиях производства в селитовой печи при температуре обжига 940–1000 °С. Нарезанные квадраты керамической плитки с нанесенной на нее глазурью сначала исследовались методом LIBS.

Эмиссионные спектры лазерно-искровой плазмы глазури на керамических плитках (контрольный состав, состав № 1, состав № 2, состав № 3) представлены на рис. 1.

Анализ спектров позволяет установить наличие в образцах глазури следующих химических элементов: кальция ~25 %; алюминия ~14 %; цинка ~2 %; меди ~2 %; магния ~1 %; хрома ~3 %; серы ~0,05 %; углерода ~1 %; кремния ~47 %. Остальные ~5 % приходятся на железо. Наиболее содержательным является спектр состава № 3. Самые интенсивные (I) линии в данном спектре принадлежат кальцию: $\lambda_{Ca1} = 315{,}39$ нм – $I_{Ca1} = 54\,438{,}26$ отн. ед., $\lambda_{Ca2} = 319{,}64$ нм – $I_{Ca2} = 62\,125{,}66$ отн. ед.; затем следует алюминий: $\lambda_{Al1} = 307{,}7$ нм – $I_{Al1} = 4924{,}53$ отн. ед., $\lambda_{Al2} = 309{,}6$ нм – $I_{Al2} = 5831{,}24$ отн. ед.; цинк: $\lambda_{Zn1} = 334{,}77$ нм – $I_{Zn1} = 39\,129{,}56$ отн. ед.,

λ_{Zn2} = 330,26 нм – I_{Zn2} = 29 469,78 отн. ед.; медь: λ_{Cu} = 338,29 нм – I_{Cu} = 27 136,24 отн. ед.; магний: λ_{Mg1} = = 278,67 нм – I_{Mg1} = 30 033,21 отн. ед., λ_{Mg2} = 279,46 нм – I_{Mg2} = 21 069,78 отн. ед.; хром: λ_{Cr1} = 372,46 нм – I_{Cr1} = 47 179,41 отн. ед., λ_{Cr2} = 370,33 нм – I_{Cr2} = 34 271,36 отн. ед.; сера: λ_S = 343,61 нм – I_S = 25 435,29 отн. ед.; углерод: λ_C = 359,22 нм – I_C = 27 625,10 отн. ед.; кремний: λ_{Si} = 288,16 нм – I_{Si} = 394 437,46 отн. ед.

Для более детального исследования состава керамической плитки было изучено исходное сырье. Эмиссионный спектр лазерно-искровой плазмы корунда представлен на рис. 2.

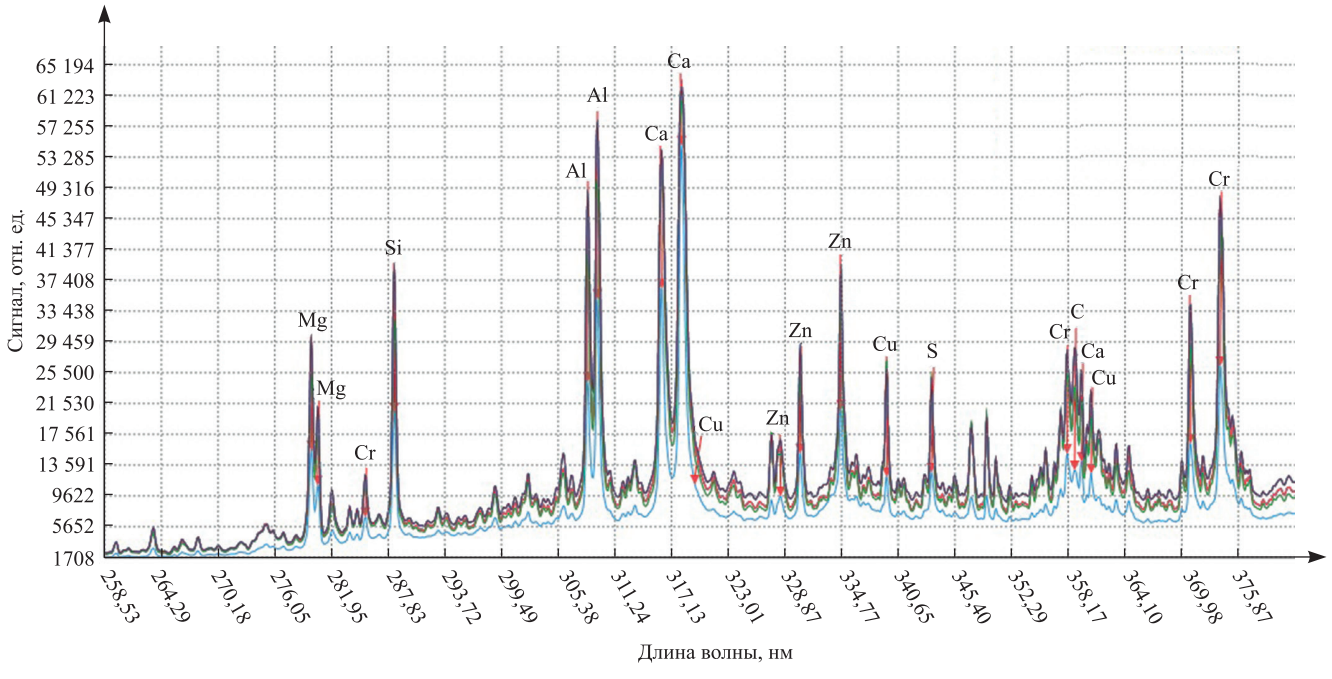


Рис. 1. Эмиссионные спектры лазерно-искровой плазмы глазурей, нанесенных на керамические плитки: контрольный состав; состав № 1; состав № 2; состав № 3

Fig. 1. Emission spectra for the laser-spark plasma of the glaze deposited on ceramic tiles: reference composition; composition No. 1; composition No. 2; composition No. 3

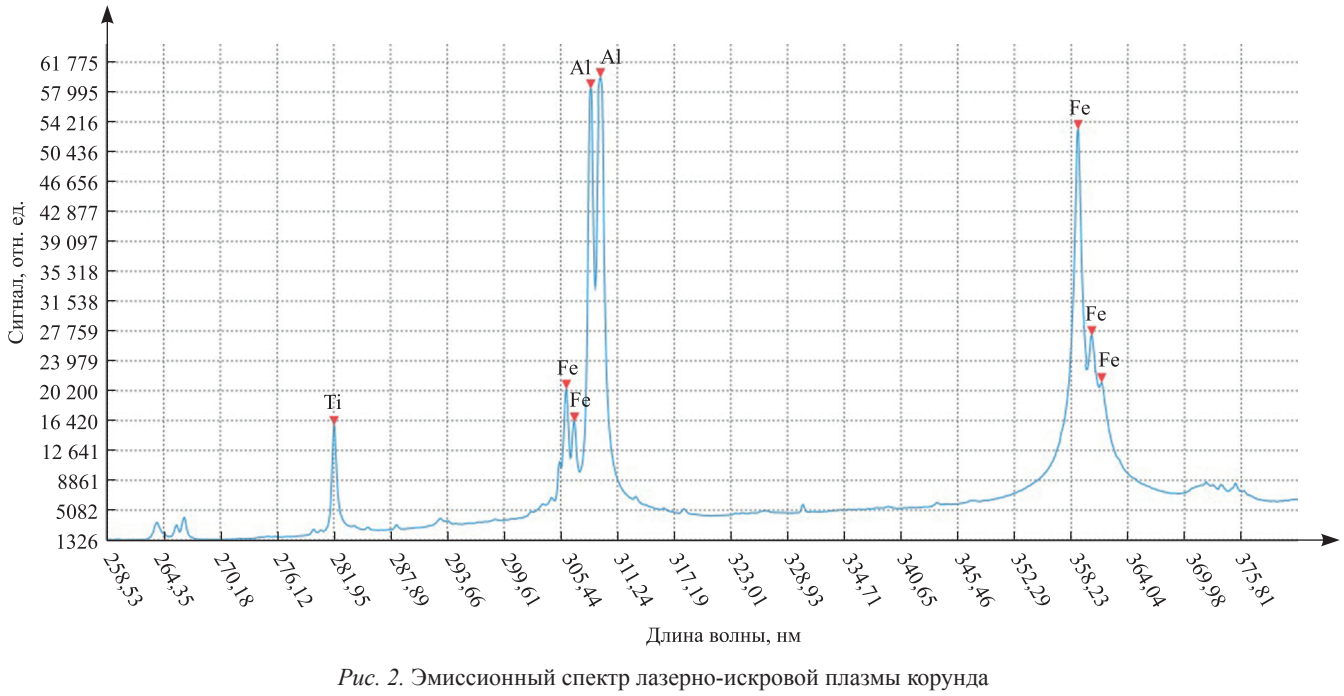


Рис. 2. Эмиссионный спектр лазерно-искровой плазмы корунда

Fig. 2. Emission spectrum for the laser-spark plasma of corundum

В диапазоне 258,53–375,82 нм в эмиссионном спектре корунда, как видно из рис. 2, содержатся две линии алюминия, четыре линии железа, одна линия титана. Наиболее интенсивными в спектре являются линии алюминия: λ_{Al1} = 307,7 нм – I_{Al1} = 58 425,11 отн. ед., λ_{Al2} = 309,6 нм – I_{Al2} = 57 536,28 отн. ед.; железа: λ_{Fe} = 359,3 нм – I_{Fe} = 53 721,25 отн. ед.; титана: λ_{Ti} = 281,20 нм – I_{Ti} = 16 420,38 отн. ед. Анализ спектра корунда позволил определить содержание данных химических элементов: алюминия ~85 %; железа ~10 %; титана ~5 %.

Исследуемые образцы керамической плитки имели коричневый цвет. Контрольный образец был светло-коричневым. Более темным коричневым цветом отличался образец плитки, покрытый составом № 3, с большим содержанием Al_2O_3 (16 %) и Fe_2O_3 (~10 %). Данные соединения при достаточно высоких концентрациях придают изделиям темные оттенки. Эмиссионный спектр лазерно-искровой плазмы красителя 13/400 представлен на рис. 3.

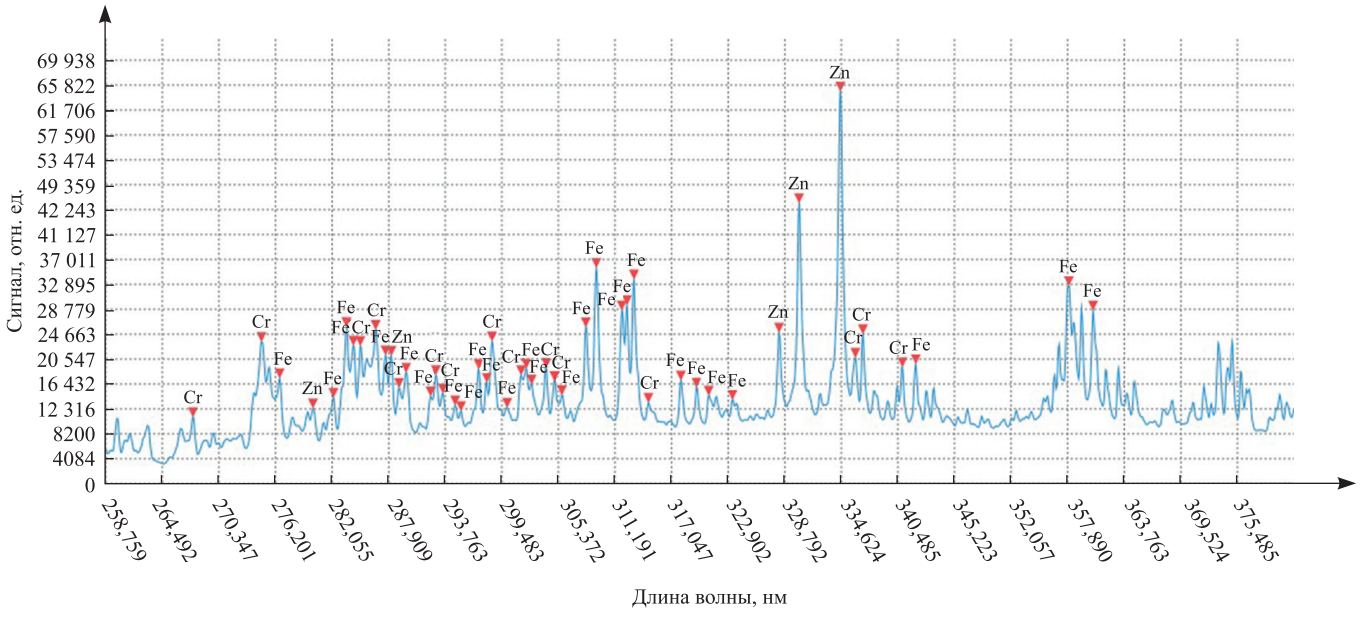


Рис. 3. Эмиссионный спектр лазерно-искровой плазмы красителя 13/400
Fig. 3. Emission spectrum for the laser-spark plasma of 13/400 dye

Анализ спектра указывает на наличие в образце красителя 13/400 следующих элементов: цинка ~55 %, железа ~35 %, хрома ~15 %. Наиболее интенсивными среди множества линий являются четыре: две линии цинка – λ_{Zn1} = 334,77 нм – I_{Zn1} = 65 337,28 отн. ед., λ_{Zn2} = 330,26 нм – I_{Zn2} = 46 272,31 отн. ед.; одна линия железа – λ_{Fe} = 359,3 нм – I_{Fe} = 28 739,41 отн. ед.; одна линия хрома – λ_{Cr} = 285,42 нм – I_{Cr} = 24 635,21 отн. ед. Эмиссионный спектр лазерно-искровой плазмы красителя 10/195 представлен на рис. 4.

В анализируемом спектре красителя 10/195 выявлены: кремний ~34 %; кислород ~15 %; магний ~8 %; углерод ~23 %; водород ~15 %; азот ~5 %. Наиболее интенсивными в спектре являются линии кремния: λ_{Si1} = 348,25 нм – I_{Si1} = 61 236,22 отн. ед., λ_{Si2} = 356,1 нм – I_{Si2} = 43 254,51 отн. ед.; кислорода: λ_{O1} = 348,12 нм – I_{O1} = 52 361,52 отн. ед., λ_{O2} = 326,27 нм – I_{O2} = 47 189,21 отн. ед.; магния: λ_{Mg} = 360,34 нм – I_{Mg} = 47 107,11 отн. ед.; углерода: λ_{C} = 316,56 нм – I_{C} = 32 273,69 отн. ед. Наличие в исследуемом красителе легких элементов – O, Mg, C, H, N – позволяет сделать заключение о его растительном происхождении. Однако данные элементы не входят в пределы обнаружения прибора ElvaX, поэтому нельзя с достаточной точностью определить их количественный химический состав.

Таким образом, при исследовании методом LIBS глазурей, нанесенных на керамическую плитку и прошедших стадию обжига, а также исходного сырья был установлен их химический состав и различия в содержании легких элементов используемых красителей.

Для получения количественных данных по составу исследуемой глазури использовался метод РФА. Элементный состав, концентрация химических элементов и среднестатистическая погрешность измерений контрольного образца глазури и корунда представлены в табл. 3.

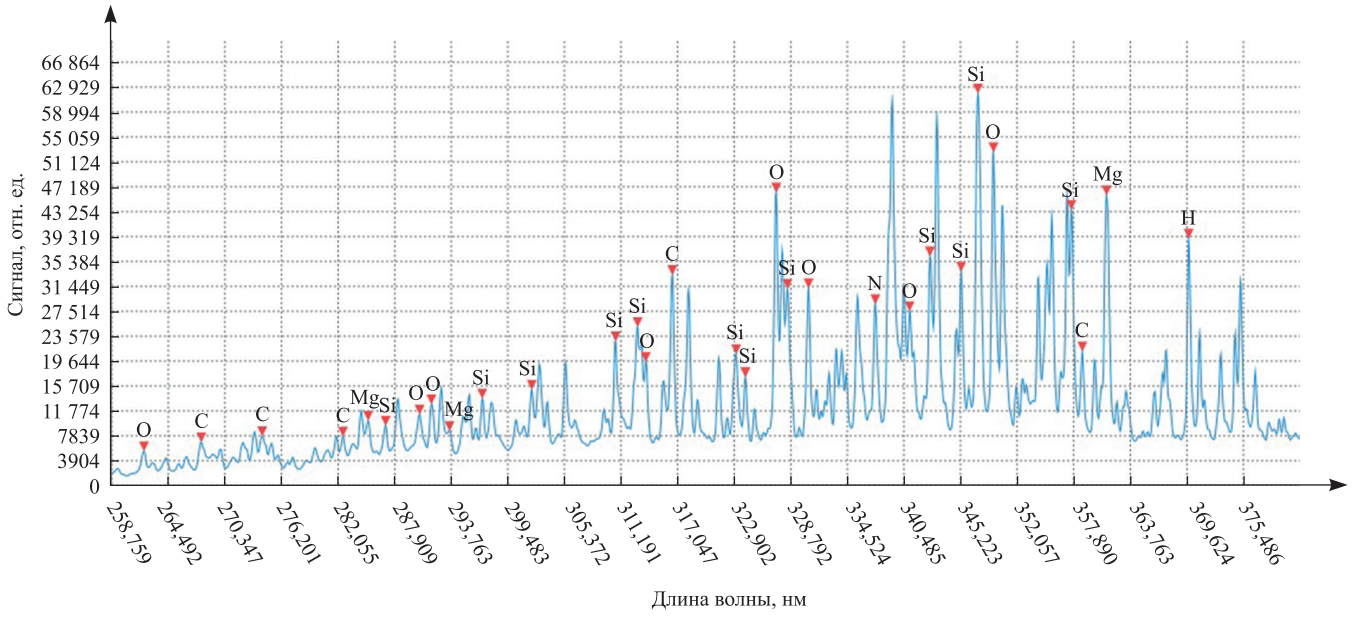


Рис. 4. Эмиссионный спектр лазерно-искровой плазмы красителя 10/195
Fig. 4. Emission spectrum for the laser-spark plasma of 10/195 dye

Таблица 3

Элементный состав, концентрация химических элементов и среднестатистическая погрешность измерений контрольного образца глазури и корунда

Table 3

The elemental composition, concentration of chemical elements, and average statistical error in measurements of the control sample of glaze and corundum

Химический элемент	Контрольный образец глазури		Корунд	
	Концентрация, мкг/г	Средняя статистическая погрешность, мкг/г	Концентрация, мкг/г	Средняя статистическая погрешность, мкг/г
S	10 835,0	8687,3	7886,4	2342,6
Cl	37 302,8	12 591,0	7832,4	1823,7
Ca	256 509,4	6525,2	689,6	107,0
Fe	3268,9	152,0	355,2	15,8
K	58 227,2	3329,2	281,1	73,1
Ba	4935,9	1044,5	188,9	64,6
Rb	471,3	51,6	63,3	6,0
V	3526,2	721,5	15,5	9,7
Sn	76,3	17,0	12,3	2,2
Zn	10 553,1	468,5	8,2	1,3
Zr	12 383,0	93,5	7,6	0,7
Br	31,2	12,5	7,4	2,0
Sr	1527,2	37,9	7,3	0,8
Sb	189,9	47,8	5,6	2,6
Mn	110,8	38,6	4,1	2,3
Hg	14,2	4,4	0,7	0,3
Cu	1321,7	86,4	0,6	0,3

Окончание табл. 3
Ending table 3

Химический элемент	Контрольный образец глазури		Корунд	
	Концентрация, мкг/г	Средняя статистическая погрешность, мкг/г	Концентрация, мкг/г	Средняя статистическая погрешность, мкг/г
Mo	667,7	58,5	0,6	0,2
Ti	1069,9	214,5	–	–
Cr	1858,7	258,3	–	–
Pb	208,5	14,0	–	–
Co	408,5	50,0	–	–
As	9,1	3,4	–	–
Cd	45,7	13,6	–	–

В контрольном образце глазури (см. табл. 3) было обнаружено 24 химических элемента:
- 8 основных химических элементов: S, Ca, Fe, K, Ba, Zr, Ti, Cl;
- 3 элемента макропримеси: Hg, Rb, Cd;
- 13 элементов микропримесей: Pb, V, Sn, Zn, Br, Sr, Sb, Mn, Cu, Mo, Cr, Co, As.

Как и следовало ожидать, из основных химических элементов в больших концентрациях содержатся: S ~ 10 834,96 мкг/г; Cl ~ 37 302,8 мкг/г; Ca ~ 256 509,4 мкг/г; Fe ~ 3268,934 мкг/г; K ~ 58 227,21 мкг/г; Ba ~ 4935,898 мкг/г. Наличие макропримесей в количестве 14,2–471,3 мкг/г может влиять как на технологические процессы, так и на свойства самой глазури; микропримеси в концентрации 9,1–208,5 мкг/г оказывают маловероятное влияние на технологический процесс производства глазури.

Элементный состав красителя 13/400, концентрация химических элементов и среднестатистическая погрешность измерений представлены в табл. 4.

Таблица 4

Элементный состав красителя 13/400, концентрация химических элементов и среднестатистическая погрешность измерений

Table 4

The elemental composition of dye 13/400, concentration of chemical elements, and average statistical error of the measurements

Химический элемент	Концентрация, мкг/г	Средняя статистическая погрешность, мкг/г
Cr	109 579,2	858,34
Fe	47 775,77	251,49
Cu	2244,168	48,752
Zn	99 939,47	199,23

Методом РФА в исследуемом образце красителя 13/400 было обнаружено четыре химических элемента – Cr, Fe, Cu, Zn. Самая большая концентрация соответствует Cr – 109 579,2 мкг/г. На основании вышеизложенного можно утверждать, что в качестве пигмента был использован оксид хрома (Cr_2O_3). Данное соединение входит в состав контрольного образца глазури.

При сравнении данных табл. 3 для контрольного образца и корунда с учетом данных табл. 4 были выявлены различия в содержании химических элементов. В контрольном образце плитки обнаружены элементы Ti, Cr, Pb, Co, As, Cd. Наличие титана объясняется тем, что данный химический элемент входит в состав глазури S2/104. Хром появился в составе глазури плитки из-за того, что он входит в состав красителя 13/400. Остальные химические элементы (Pb, Co, As, Cd) являются примесями фритты, каолина, глины, песка и мела.

Износостойкость образцов напольной керамической плитки с различным содержанием корунда в глазури исследовалась согласно методике, изложенной выше, результаты представлены на рис. 5.

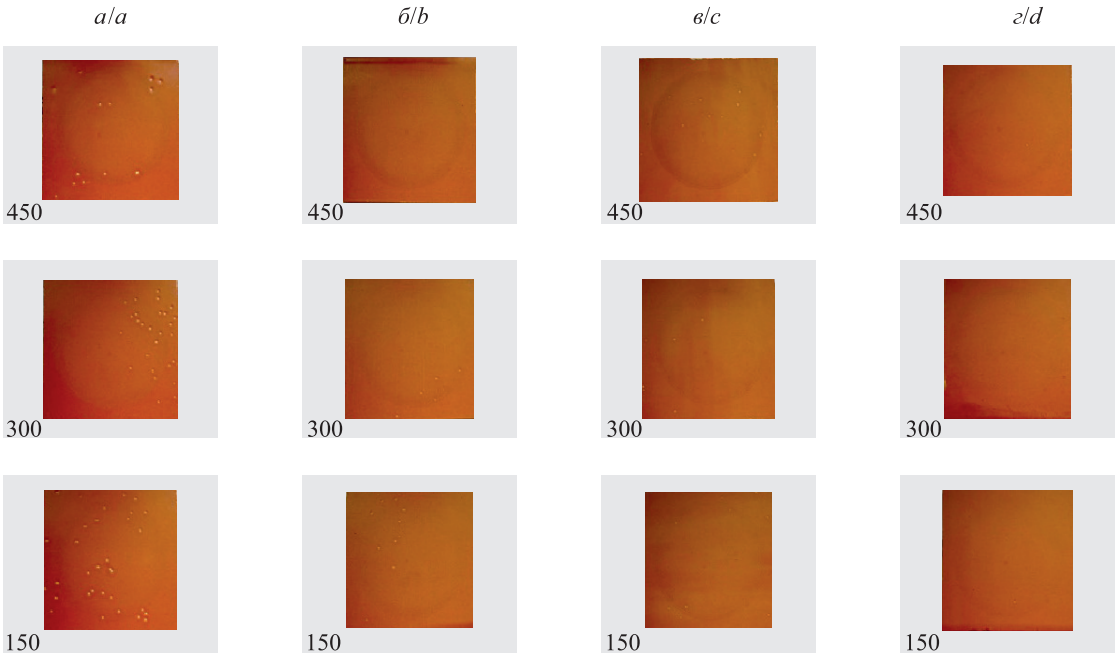


Рис. 5. Фотографии поверхностей образцов глазурованных керамических плиток, подвергнутых испытаниям на износостойкость, с добавками корунда, %: *а* – 4; *б* – 8; *в* – 12; *г* – 16; 150; 300; 450 об/мин – скорость вращения плитки

Fig. 5. The photographed surface of the samples of glazed ceramic tiles subjected to the durability testing procedure upon the addition of corundum, %: *a* – 4; *b* – 8; *c* – 12; *d* – 16; 150; 300; 450 rev/m – rotation speed of the tiles

По мере увеличения содержания корунда в образцах глазури керамической плитки, как видно из рис. 5, цвет глазури становится темнее. При увеличении числа оборотов истирание проявляется в виде кольца по периметру круга.

Наибольший износ глазурованных поверхностей с различным содержанием корунда наблюдается для всех образцов при частоте вращения 450 об/мин. Время истирания для всех образцов было одинаковым и равнялось 4 мин.

Рост концентрации корунда в глазури керамической плитки (см. рис. 5) приводит к увеличению износостойкости (кольцо истирания проявляется в меньшей степени). Наибольшая износостойкость во всех режимах истирания наблюдается при 16 % содержании корунда в глазури. Поскольку концентрация корунда в глазури более 16 % приводила к видимому увеличению шероховатости, то дальнейшее увеличение содержания добавки не производилось.

Изображения поверхностей глазурованных керамических плиток с добавками корунда, полученные на оптическом микроскопе (использовался объектив с 32х увеличением), приведены на рис. 6. На снимках видно, что увеличение концентрации корунда сопровождается изменением текстуры поверхности керамической плитки.

Для более детального изучения морфологии поверхности глазури исследовалась шероховатость, которая определялась профилометром Surftest SJ-201 (Япония). Игла перемещалась по нормали к исследуемой поверхности; длина трассы на поверхности плитки составляла ~4 мм при скорости 0,5 мм/с. Для определения шероховатости проводились пять измерений в различных точках поверхности глазурованной плитки. При этом из полученных результатов для каждой серии измерений производилась выборка максимального и минимального значений шероховатости. Погрешность измерений прибора составляла 5 %.

Профилограммы поверхностей образцов керамических плиток с указанием минимальной (1) и максимальной (2) шероховатости при различных добавках корунда представлены на рис. 7.

Из представленных профилограмм (см. рис. 7) следует, что шероховатость поверхности полуфриттовой глазури с ростом концентрации Al_2O_3 увеличивается в следующей последовательности: *а* – 0,940…1,138 мкм (4 % Al_2O_3), *б* – 0,924…1,247 мкм (8 % Al_2O_3), *в* – 1,037…1,380 мкм (12 % Al_2O_3), *г* – 1,337…1,432 мкм (16 % Al_2O_3). При этом для концентрации корунда 8 % – контрольного состава, используемого на производстве, – средняя шероховатость составила ~1 мкм, а при максимальной концентрации Al_2O_3 – 16 % – она возросла до ~1,4 мкм.

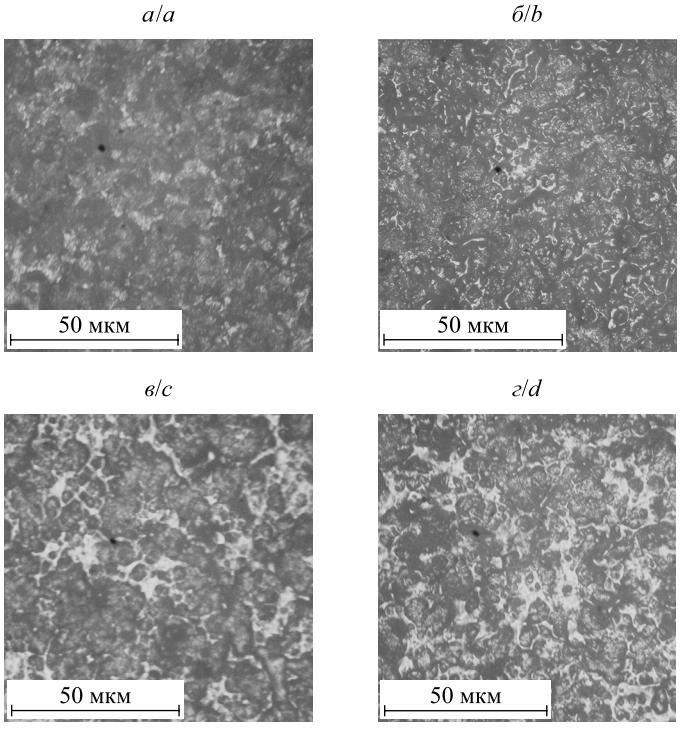


Рис. 6. Микроскопические изображения поверхностей глазурованных керамических плиток с добавками корунда, %: *а* – 4; *б* – 8; *в* – 12; *г* – 16

Fig. 6. Microscopic images of the surface of glazed ceramic tiles with the addition of corundum, %: *a* – 4; *b* – 8; *c* – 12; *d* – 16

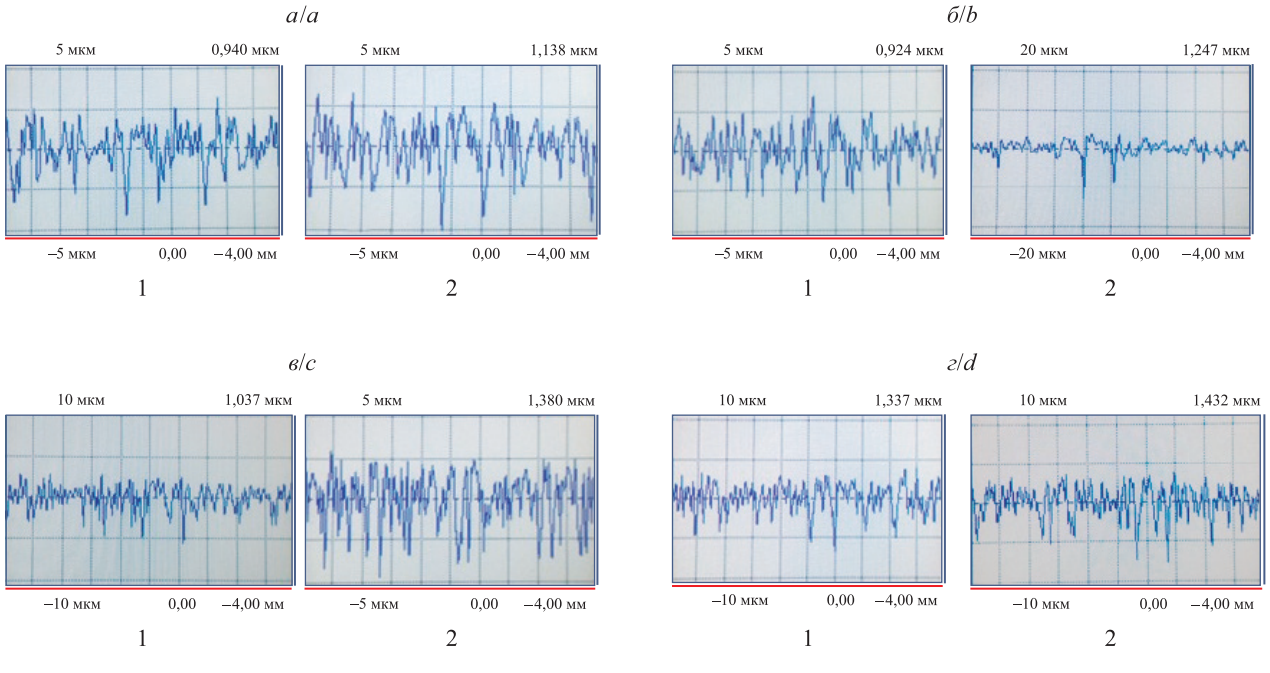


Рис. 7. Профилограммы поверхностей глазурованных керамических плиток с указанием минимальной (1) и максимальной (2) шероховатости при различных добавках корунда, %: *а* – 4; *б* – 8; *в* – 12; *г* – 16

Fig. 7. Profilograms of the surfaces of glazed ceramic tiles with indication of a minimum (1) and maximum (2) roughness for different percentages of the added corundum, %: *a* – 4; *b* – 8; *c* – 12; *d* – 16

В соответствии с международной классификацией степени износостойкости (PEI) все исследованные образцы глазурованной плитки с добавками корунда (4; 8; 12; 16 %) можно отнести к третьей группе износостойкости. Плитка данной группы износостойкости может применяться в качестве покрытия полов помещений, для которых характерна средняя интенсивность движения (помещения квартир, жилых домов, небольших офисов). Не рекомендуется класть керамическую плитку данной группы в помещениях с высокой интенсивностью движения (вестибюли, большие офисы, лестницы многоквартирных домов). Следует отметить, что на поверхности образцов с добавкой 4 % корунда видны множественные поры, ухудшающие качество и внешний вид керамической плитки. Учитывая вышеизложенное, оптимальным составом глазури, применяемым для покрытия напольной плитки, является состав с добавкой 16 % корунда.

Выводы

Исследован элементный химический состав полуфриттовой глазури напольной керамической плитки методами лазерно-эмиссионного и рентгенофлуоресцентного анализов. На спектрометре LIBS определены количественный состав корунда, глазурей с добавками Al_2O_3, легкие (Si, O, Mg, C, H, N) и тяжелые (Zn, Fe, Cr) элементы, входящие в состав используемых красителей.

Методом РФА установлены концентрации 8 основных элементов, 3 макро- и 13 микропримесей в контрольном образце глазури. Показано, что увеличение содержания корунда в глазури керамической плитки приводит к возрастанию ее износостойкости, росту шероховатости и изменению цвета. Предложен новый состав полуфриттовой глазури напольной керамической плитки, обладающий повышенной износостойкостью и максимальной шероховатостью 1,432 мкм. Оптимальная концентрация корунда для данной глазури составляет 16 %.

Библиографические ссылки

1. Износостойкость керамической напольной плитки по шкале PEI [Электронный ресурс]. 2016. URL: http://kit.by/articles/iznosostoykost-keramicheskoy-napolnoy-plitki-po-shkale-pei/ (дата обращения: 04.08.2016).

2. Средства измерений шероховатости поверхности профильным методом. Профилографы-профилометры контактные. Типы и основные параметры : ГОСТ 19300-86. М. : Государственный комитет СССР по стандартам, 1987. 12 с.

3. *Питак И. В.* Основы теории и расчета деталей роторного аппарата // Вост.-Европ. журн. передовых технологий. Харьков, 2012. Т. 4, № 7 (58). С. 14–18.

4. *Рыщенко М. И., Лисачук Г. В.* Повышение эксплуатационных свойств керамики : монография. Харьков, 1987.

5. *Аниилов М. А.* Нефриттованные глазури с повышенным содержанием кристаллической фазы и улучшенными физико-механическими свойствами : автореф. дис. … канд. техн. наук : 05.17.11. М., 1986.

6. *Питак О. Я., Курочка С. В., Гринева Н. А.* Об использовании отходов производства катализаторов для окрашивания глазури // Сучасные проблемы хіміі : материалы V Всеукр. конф. студентов и аспирантов (Киев, 14–17 марта 2004 г.). Киев, 2004. С. 39.

7. *Бек Ю. М.* Железосовместимые глушеные глазури на основе отходов производства : автореф. дис. … канд. техн. наук : 05.17.11. Львов, 1997.

8. *Питак О. Я.* Цветные износостойкие покрытия керамики на основе системы $ZnO – MgO – Al_2O_3 – SiO_2$ с использованием техногенного сырья : автореф. дис. … канд. техн. наук : 05.17.14. Харьков, 2006.

9. *Бельков М. В., Райков С. Н.* Мобильные лазерные спектральные анализаторы // Наука и инновации. 2013. № 3. С. 17–18.

10. *Ануфрик С. С., Зноско К. Ф., Курьян Н. Н.* Спектральный анализ элементного состава древесно-волокнистой плиты // Весн. Гродзен. дзярж. ун-та імя Янкі Купалы. Сер. 2, Матэматыка. Фізіка. Інфарматыка, вылічальная тэхніка і кіраванне. 2015. № 3 (199). С. 83–92.

11. Рентгеновский спектральный анализ [Электронный ресурс]. 2015. URL: http://allencyclopedia.ru/72541 (дата обращения: 23.09.2015).

12. Определение поверхностной износостойкости глазурованного материала : ГОСТ СТБ ЕН ИСО 10545-7-2007. Минск : Изд-во стандартов, 2007. 9 с.

References

1. [Wear resistance of ceramic floor tiles on the PEI scale]. 2016. URL: http://kit.by/articles/iznosostoykost-keramicheskoy-napolnoy-plitki-po-shkale-pei/ (date of access: 04.08.2016) (in Russ.).

2. [Instruments for measurement of surface roughness by the profile method. Contact profilographs and profilometers. Types and main parameters] : GOST 19300-86. Moscow : State Committee on Standards USSR, 1987. 12 p.

3. Pitak I. V. Theory and calculation details sive laboratory staff. *East.-Eur. J. Enterp. Technologies.* Kharkiv, 2012. Vol. 4, No. 7 (58). P. 14–18 (in Russ.).

4. Ryschenko M. I., Lisachuk G. V. [Increase of operational properties of ceramics] : monograph. Kharkiv, 1987 (in Russ.).

5. Aniilov M. A. [Nonfrit glaze with high crystalline phase content and improved physical and mechanical properties] : avtoref. diss. … kandidata tekh. nauk : 05.17.11. Moscow, 1986 (in Russ.).

6. Pitak O. J., Kurochka S. V., Grineva N. A. [The use of catalysts for the production of waste for coloring glazes] // Suchasnye problemы himii : materialy V Vseukr. konf. stud. i aspir. (Kiev, 14–17 March, 2004). Kiev, 2004. P. 39 (in Russ.).

7. Bek Ju. M. Zhelezosovmestimye glushenye glazuri na osnove othodov proizvodstva : avtoref. diss. … kandidata tekh. nauk : 05.17.11. Lviv, 1997 (in Russ.).

8. Pitak O. J. [Color wear-resistant coatings based on ceramic but ZnO – MgO – Al_2O_3 – SiO_2 system using man-made materials] : avtoref. diss. … kandidata tekh. nauk : 05.17.14. Kharkiv, 2006 (in Russ.).

9. Bel'kov M. V., Raykov S. N. [Mobile Laser spectrum analyzers]. *Nauka innov.* 2013. No. 3. P. 17–18 (in Russ.).

10. Anufrik S. S., Znosko K. F., Kurian N. N. [The study of the elemental composition wooden fiber board]. *Vesnik Grodzenskaga dzyarzhaunaga universiteta imya Yanki Kupaly. Ser. 2, Matjematyka. Fizika. Infarmatyka, vylichal'naja tjehnika i kiravanne.* 2015. No. 3 (199). P. 83–92 (in Russ.).

11. [The X-ray spectral analysis]. 2015. URL: http://allencyclopedia.ru/72541 (date of access: 23.09.2015) (in Russ.).

12. [Determination of surface abrasion resistance of glazed material] : GOST STB EN ISO 10545-7-2007. Minsk : Izd. stand., 2007. 9 p. (in Russ.).

Статья поступила в редколлегию 25.10.2016.
Received by editorial board 25.10.2016.

УДК 536.42:[678.046.9:621.3.035.221.642]

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ФАЗОВЫХ НЕСТАБИЛЬНОСТЕЙ СИСТЕМЫ ПЕНТАПЛАСТ – AgI

Г. В. РОКИЦКАЯ [1)]***, Н. И. ШУТ*** [1)]***, М. А. РОКИЦКИЙ*** [1)]

[1)]*Национальный педагогический университет им. М. П. Драгоманова, ул. Пирогова, 9, 02000, г. Киев, Украина*

Отмечено, что изучение закономерностей взаимодействия компонентов полимерных композиционных материалов – одна из фундаментальных и комплексных задач физики полимеров. Перспективными для оценки внутренних напряжений между компонентами полимерных композиционных материалов являются системы с дисперсными наполнителями, которым свойственны фазовые переходы и аномальное дилатометрическое поведение. Установлено, что один из наполнителей с такими свойствами – иодид серебра (AgI). Проведены исследования температурных зависимостей удельной теплоемкости системы пентапласт – AgI. Выполнено разделение бимодальных зависимостей $c_p = f(T)$ в области фазовых нестабильностей компонентов композитов на составляющие. Определены параметры эндотермических процессов, а также проведена оценка величины физического взаимодействия компонентов системы.

Ключевые слова: теплоемкость; композит; полимер; суперионик; взаимодействие.

DETERMINATION OF THE PHASE INSTABILITY PARAMETERS FOR PENTON – AgI SYSTEM

G. V. ROKITSKAYA [a]***, N. I. SHUT*** [a]***, M. A. ROKITSKIY*** [a]

[a]*National Pedagogical Dragomanov University, Pirogov street, 9, 02000, Kiev, Ukraine*
Corresponding author: galinadarla@gmail.com

The studying of interaction between the components of polymer composite materials (PCM) – is one of the fundamental complex and multifaceted problems of polymer physics. Perspective to identify internal stresses between PCM components are the systems with dispersed fillers which are characterized by phase transitions and abnormal dilatometric behavior. A good representative of fillers with such properties is silver iodide. In this research the temperature dependences of the specific heat of penton – silver iodide (AgI) system have been studied. The bimodal $c_p = f(T)$ dependences in the phase instability region of the composite components have been subdivided into their constituents. The parameters of endothermic processes have been determined; the physical interaction magnitude of the system components has been estimated.

Key words: heat capacity; composite; polymer; superionic; interaction.

Образец цитирования:
Рокицкая Г. В., Шут Н. И., Рокицкий М. А. Определение параметров фазовых нестабильностей системы пентапласт – AgI // Журн. Белорус. гос. ун-та. Физика. 2017. № 2. С. 95–101.

For citation:
Rokitskaya G. V., Shut N. I., Rokitskiy M. A. Determination of the phase instability parameters for penton – AgI system. *J. Belarus. State Univ. Phys.* 2017. No. 2. P. 95–101 (in Russ.).

Авторы:
Галина Васильевна Рокицкая – аспирантка кафедры общей и прикладной физики физико-математического факультета. Научный руководитель – Н. И. Шут.
Николай Иванович Шут – академик Национальной академии педагогических наук Украины, доктор физико-математических наук; профессор кафедры общей и прикладной физики физико-математического факультета.
Максим Александрович Рокицкий – кандидат физико-математических наук; доцент кафедры общей и прикладной физики физико-математического факультета.

Authors:
Galina Rokitskaya, postgraduate student at the department of general and applied physics, faculty physics and mathematics.
galinadarla@gmail.com
Nikolay Shut, academician of the National Academy of Educational Sciences of Ukraine, doctor of science (physics and mathematics); professor at the department of general and applied physics, faculty physics and mathematics.
mishut1@ukr.net
Maksim Rokitskiy, PhD (physics and mathematics); associate professor at the department of general and applied physics, faculty physics and mathematics.
maksal@bigmir.net

Развитие науки и техники, в частности космической, требует непрерывного совершенствования и миниатюризации используемого оборудования. В связи с этим возникает потребность в изучении и использовании конструкционных материалов с совершенно новыми свойствами. К таким материалам, которые широко применяются и интенсивно исследуются, относятся твердые электролиты – суперионные проводники (суперионики). Среди твердых электролитов особое внимание привлекает иодид серебра – AgI [1], который, кроме фазового перехода диэлектрик – суперионик, характеризуется аномальным дилатометрическим поведением, приводящим к скачкообразному изменению его объема [2].

Несмотря на многие положительные свойства твердых электролитов, в большинстве случаев их нельзя использовать в сложных погодных условиях и агрессивных средах. В связи с этим актуальной является разработка новых, устойчивых к воздействию внешней среды и не теряющих свойства суперионной проводимости материалов. Таковыми могут стать полимерные композиционные материалы (ПКМ), в которых в качестве дисперсного наполнителя используются твердые электролиты, а полимерной матрицей являются химически стойкие полимеры.

Особый интерес представляют исследования полимерных композиционных материалов, содержащих дисперсные наполнители, которые характеризуются фазовыми нестабильностями в окрестности температур фазовых превращений полимерной матрицы. Такая особенность наполнителей позволяет фиксировать и оценивать влияние не только дисперсной составляющей ПКМ на свойства и структуру полимерной матрицы, но и полимера на наполнитель, а также дает возможность говорить о качественной и количественной оценках взаимодействия компонентов систем такого рода.

В качестве полимерной матрицы для изучения систем с активно взаимодействующими компонентами целесообразно использовать полимеры, которые могут кристаллизоваться и имеют в своем составе полярные группы, например пентапласт [3]. Такие композиционные системы выгодно отличаются наличием в исследуемом температурном интервале двух фазовых нестабильностей – плавления и стеклования аморфной составляющей полимерной матрицы [4], что в перспективе позволит получить более полную и глубокую информацию о взаимовлиянии компонент подобных систем.

Цель исследования – установление закономерностей взаимовлияния компонентов ПКМ – пентапласта и иодида серебра, а также получение количественной оценки величины этого взаимодействия.

Для изготовления образцов использовался порошкообразный пентапласт промышленного производства марки БП. Исходный порошок диспергировали механическим способом с последующим фракционированием с помощью лабораторных сит марки УКС-СЛ-200 с диаметром ячеек 50 и 40 мкм. Перед прессованием порошок пентапласта был выдержан в вакуумном шкафу в течение 24 ч при 323 К для удаления летучих низкомолекулярных примесей.

Дисперсный наполнитель – иодид серебра – синтезировали из особо чистых KI и $AgNO_3$. Раствор KI вливали при постоянном перемешивании в раствор $AgNO_3$. Смешивание растворов и промывку осадка AgI проводили в темноте. Остаток переносили на фильтровальную бумагу и сушили при 383 К. Размер частиц контролировали с помощью оптического микроскопа ПМТ-3 (Украина). Дисперсный AgI преимущественно характеризовался наличием частиц размерами 2–8 мкм, форма которых подобна прямоугольному параллелепипеду с соотношением сторон 1 : 1 : 3 и 1 : 1 : 2. Поскольку иодид серебра проявлял определенную способность к агрегации в околосферические образования (диаметр 40–60 мкм), непосредственно перед изготовлением образцов его дополнительно механически диспергировали. Контроль чистоты исходного AgI осуществляли методом рентгенофазового анализа.

В целях выбора лучшего режима формирования образцы после предварительного механического смешивания готовили в следующем $p - T - t$-режиме: нагрев – со скоростью 3,5 К/мин, выдержка – при 483 К в течение 15 мин под давлением 20 МПа, охлаждение из расплава – со скоростью 0,5 К/мин, что соответствует оптимальным технологическим условиям переработки композита с учетом свойств как наполнителя, так и полимерной матрицы.

Исследование удельной теплоемкости в интервале температур 74–493 К проведено с помощью дифференциального сканирующего калориметра Кальве [5], модифицированного для определения теплофизических и релаксационных параметров полимерных материалов. Плотность и пористость определены методом гидростатического взвешивания [6].

Выше температуры стеклования пентапласта зависимость удельной теплоемкости композитов системы пентапласт – AgI от температуры $(c_p = f(T))$ практически линейная. Процессы предплавления для исходного пентапласта начинаются после 393 К, а для диспергированного – при 383 К (рис. 1), что наиболее вероятно объясняется менее совершенной структурой кристаллической составляющей полимера. Процессу плавления соответствует эндотермический пик на температурной зависимости теплоемкости с максимумом при 454 К для исходного пентапласта (что хорошо согласуется с данными [3]) и при 445 К – для диспергированного.

В ряде работ исследовалось влияние изотермического отжига, пластификации [3; 7] и наполнения различными материалами [8] на структуру и теплофизические свойства пентапласта. Проведенные авторами работ [3; 7; 8] исследования позволили установить эффективное действие модификаторов на пентапласт, но практически не дали никакой информации о взаимодействии полимера и наполнителя.

Как известно [9], в основе физико-химического взаимодействия компонентов ПКМ лежит комплекс явлений, связанных с адгезией и являющихся результатом межмолекулярного взаимодействия, ионных или металлических связей на поверхности раздела адгезив – субстрат и интенсивно (по кубическому закону $\sim 1/r^3$) уменьшающихся с увеличением расстояния. Вследствие длинноцепочечного строения высокомолекулярных соединений и формирования различного рода надмолекулярных образований такие силы проявляются в полимерах на расстояниях, ориентировочно равных 100–150 нм.

Наряду с силами адгезионного происхождения было обнаружено появление в ПКМ значительных внутренних напряжений, возникновение которых вызвано значительно большим в сравнении с наполнителем коэффициентом термического сжатия полимерной матрицы при охлаждении композита из расплава. Вследствие охлаждения частицы наполнителя и полимера находятся под действием радиальных напряжений взаимного сжатия, что приводит к появлению внутренних напряжений. Существование активного взаимодействия между дисперсным наполнителем и полимером фиксируется методом инфракрасной (ИК) спектроскопии, но провести количественную оценку такого взаимодействия с использованием стандартных методов и объектов исследования не представляется возможным.

Как было отмечено ранее, в окрестности температуры $T = 420$ К у иодида серебра происходит фазовое превращение, сопровождающееся значительным эндотермическим эффектом, что было подтверждено исследованиями температурной зависимости теплоемкости (см. рис. 1). Кроме того, AgI обнаруживает еще одно уникальное свойство – аномальное поведение теплового расширения в широком температурном интервале (120–420 К). Особенно интересно то, что в окрестности температуры фазового перехода при охлаждении изменения структуры пентапласта сопровождаются значительным увеличением объема (до 5,4 %).

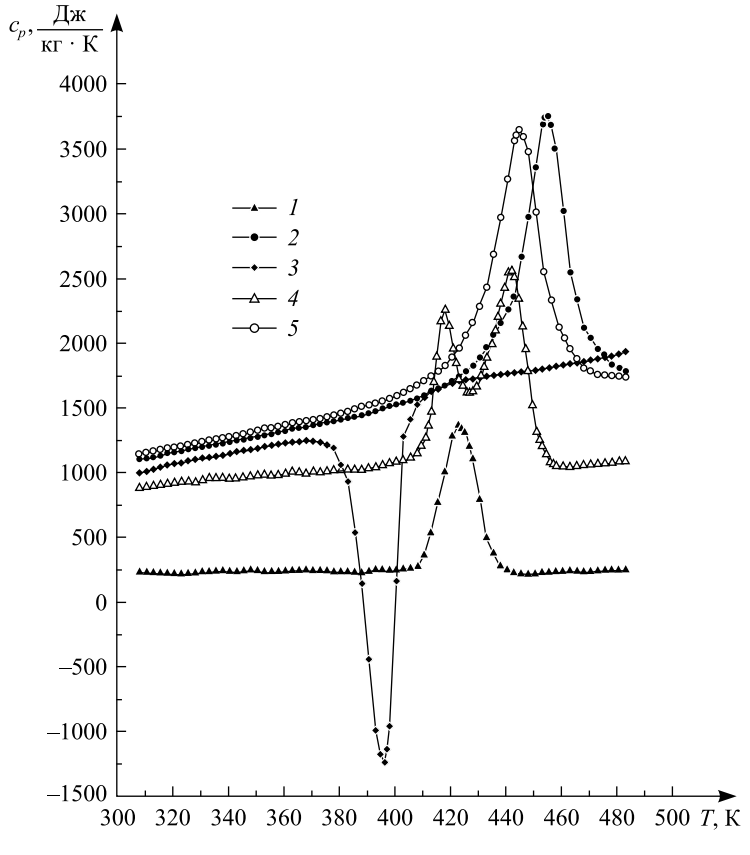


Рис. 1. Температурные зависимости удельной теплоемкости AgI (*1*); исходного пентапласта (*2*); экзотермы кристаллизации диспергированного пентапласта (*3*); композита системы пентапласт – AgI (φ = 14 %) (*4*); диспергированного пентапласта (*5*)

Fig. 1. Temperature dependences of heat capacity AgI (*1*); initial penton (*2*); crystallization exotherms of dispersed penton (*3*); composite of penton – AgI system (φ = 14 %) (*4*); dispersed penton (*5*)

При указанных условиях на границе раздела полимер – дисперсный наполнитель в граничных слоях полимера и наполнителя проявляется эффект изменения величины радиальных напряжений взаимного сжатия. Возникновение значительных внутренних напряжений или, наоборот, их уменьшение в граничных слоях наполнителя может активно влиять на его свойства, в частности на теплофизические. Так, в работе [10] при исследовании системы полихлортрифторэтилен – AgI было зафиксировано понижение температуры фазового $\beta \rightarrow \alpha$-превращения иодида серебра на 2–4 К и сделаны выводы относительно соразмерности величин радиальных напряжений и значений сил адгезионного происхождения.

Зная из фазовой диаграммы иодида серебра [11] и уравнения Клапейрона – Клаузиуса, насколько изменяется температура фазового перехода, можно оценить изменение значения давления, возникающего на границе раздела полимер – наполнитель:

$$\Delta p = \frac{q \cdot \Delta T_c}{T_c \cdot \Delta V},$$

где Δp – изменение давления; T_c – равновесная температура фазового перехода; ΔT_c – изменение температуры фазового перехода; q – удельная теплота фазового перехода; ΔV – изменение объема наполнителя при фазовом переходе.

Определение температуры и теплоты фазового превращения композитов пентапласт – AgI проведено на основе анализа зависимостей удельной теплоемкости от температуры. Для данной системы температурная зависимость характеризуется кривыми, вид которых показан на примере композита с концентрацией иодида серебра 14 % (см. рис. 1).

Как можно видеть, вследствие близости температур фазовых переходов пентапласта и иодида серебра на зависимостях $c_p = f(T)$ наблюдается наложение максимумов, которое вызывает трудности при определении удельной теплоты переходов. Для определения теплоты переходов нами использована методика разделения максимумов на зависимостях $c_p = f(T)$ путем разделения суммарного профиля на составляющие, описывающиеся нормальным распределением Гаусса или распределением Коши:

$$y = y_0 + \frac{A}{\omega\sqrt{\frac{\pi}{2}}} e^{\left[-2\left(\frac{x - x_c}{\omega}\right)^2\right]} \text{ и } y = y_0 + \frac{2A}{\pi}\left(\frac{\omega}{4\left(x - x_c\right)^2 + \omega^2}\right),$$

где y_0 – начальное значение y; A – площадь пика; ω – ширина пика на половине высоты ($\omega = 2\sigma$); x_c – положение максимума, или мода.

Результат разделения кривой температурной зависимости удельной теплоемкости композита системы пентапласт – AgI с концентрацией 58 % приведен на рис. 2, *а*.

После разделения эндотермических максимумов были проведены расчеты площадей низкотемпературного «плеча» обоих пиков с последующим определением теплоты фазовых переходов.

Кристаллизация пентапласта из расплава происходит ниже уровня температуры фазового превращения иодида серебра с экзотермическим максимумом при 396 К, поэтому по характеру изменения температуры и теплоты фазового перехода пентапласта (в зависимости от концентрации дисперсного наполнителя) можно делать выводы о влиянии AgI на формирование структуры и свойства полимера. Так, при нагревании композитов исследуемой полимерной системы фазовое превращение иодида серебра происходит под влиянием еще нерасплавленного пентапласта с сохранением радиальных напряжений на границе раздела полимер – наполнитель. Это дает возможность проводить оценку влияния полимерной матрицы на наполнитель в процессе кристаллизации по изменениям температуры и теплоты фазового перехода иодида серебра.

Результаты экспериментального определения температуры и теплоты фазовых переходов пентапласта и иодида серебра в составе системы пентапласт – AgI представлены на рис. 2, *б*.

Анализ экспериментальных зависимостей температуры и теплоты фазовых переходов $T(\varphi)$ и $q(\varphi)$ пентапласта и AgI свидетельствует о высоком уровне физического взаимодействия компонентов системы на границе раздела фаз и о сложном характере зависимости свойств композитов от содержания дисперсного наполнителя. Так, повышение температуры $\beta \leftrightarrow \alpha$-перехода AgI на 6 К при увеличении концентрации наполнителя до 6 %, согласно фазовой диаграмме зависимости температуры фазового перехода от давления $T = f(p)$ [11] и уравнению Клапейрона – Клаузиуса, соответствует понижению внутреннего давления на $290 \cdot 10^5$ Па. Понижение этой температуры на 9 К при увеличении

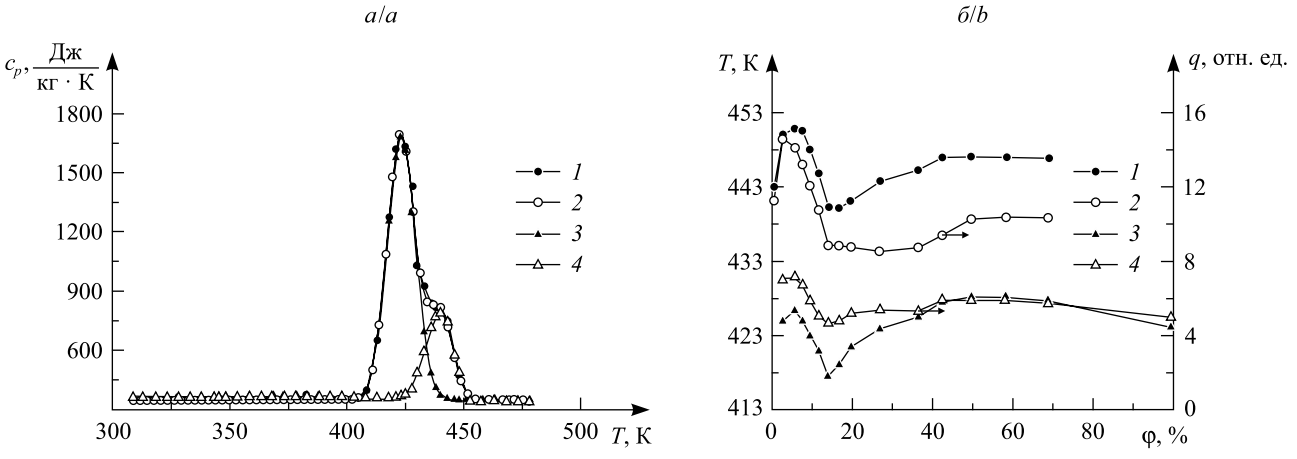


Рис. 2. Схема разделения кривой температурной зависимости удельной теплоемкости композита системы пентапласт – AgI (φ = 58 %) (*а*): экспериментальная кривая (*1*), расчетная кривая (*2*), расчетная кривая для AgI (*3*), расчетная кривая для пентапласта (*4*); концентрационные зависимости температуры фазового перехода (*б*): пентапласта (*1*), AgI (*2*); теплота фазового перехода для пентапласта (*3*), AgI (*4*)

Fig. 2. The scheme for subdividing the curve of the temperature dependence of the specific heat of composite of penton – AgI system (φ = 58 %) (*a*): experimental curve (*1*), calculated curve (*2*), calculated curve for AgI (*3*), calculated curve for penton (*4*); concentration dependences of phase transition temperature (*b*): penton (*1*), AgI (*2*); phase transition heat for penton (*3*), AgI (*4*)

концентрации наполнителя до 6–14 % соответствует повышению внутреннего давления на $380 \cdot 10^5$ Па. Последующее же повышение этой температуры на 8 К соответствует понижению внутреннего давления на $430 \cdot 10^5$ Па. При охлаждении ПКМ до температуры эксплуатации значения внутренних напряжений ожидаются более существенными.

По нашему мнению, повышение температуры и теплоты фазового перехода пентапласта при содержании дисперсного наполнителя 3–6 % может быть объяснено, в частности, как результат ориентирующего действия частиц иодида серебра по отношению к макромолекулам пентапласта. Подобные результаты отмечались и ранее – так называемый микроконцентрационный эффект проявлялся в повышении удельной теплоемкости композитов при модифицировании пентапласта легирующими примесями углеродного волокна «Грален-2» [12].

Существенное (на 10 К) понижение температуры и теплоты фазового перехода полимерной матрицы при содержании чистого иодида серебра $6 < \varphi \le 14$ % вызвано значительной (на 4 %) аморфизацией пентапласта. Это сопровождается уменьшением размеров структурных неоднородностей. По всей видимости, такое изменение характеристик фазового перехода объясняется перекрытием поверхностных слоев пентапласта и пребыванием частиц AgI в сплошной матрице пентапласта в состоянии граничных слоев, которое хорошо согласуется с результатами исследований скорости, поглощения и скачка поглощения ультразвука [13]. В этой концентрационной области данные по содержанию наполнителя ПКМ получены в менее благоприятных термодинамических и кинетических условиях кристаллизации полимера, так как в процессе охлаждения композитов из расплава $T_{\text{крист}} < T_{\text{max крист}}$ ($T_{\text{max крист}} = 396$ К) кристаллизация значительно усложняется в связи с интенсивным ростом напряжений взаимного сжатия полимера и наполнителя. Такие напряжения эквивалентны эффекту закалки полимерной матрицы при быстром охлаждении. Рост напряжений связан со значительным увеличением объема AgI в окрестности температуры фазового перехода и с одновременным сжатием полимерной матрицы в результате охлаждения и кристаллизации. На аморфизацию полимера указывают также результаты рентгеноструктурного исследования степени кристалличности пентапласта в составе ПКМ [14].

В области концентрации от 14 до 50 %, выступая в роли зародышей структурообразования, частицы AgI одновременно ограничивают подвижность отдельных звеньев макромолекул вблизи своей поверхности и способствуют повышению степени кристалличности пентапласта, который, как показывают акустические исследования [13], все еще находится в состоянии граничных слоев. Более упорядоченное структурирование макромолекул приводит к повышению температуры и теплоты фазового перехода пентапласта на 7 К и 1,4 отн. ед. соответственно.

Как показывают исследования теплового расширения и скорости распространения ультразвука и его поглощения, при концентрациях $\varphi > 50$ % полимер переходит в состояние пристенного граничного

слоя с более совершенной структурой и более высокой степенью кристалличности. Очевидно, что при таких концентрациях происходит образование непрерывного перколяционного кластера наполнителя, которое сопровождается ростом скорости распространения ультразвука и понижением температурного коэффициента линейного расширения ПКМ, а также увеличением поглощения ультразвука при практически неизменных температуре и теплоте фазового перехода.

Анализ поведения параметров ПКМ выявил значительную зависимость температуры и теплоты $\beta \leftrightarrow \alpha$ фазового перехода дисперсного наполнителя от надмолекулярной структуры пентапласта. Концентрационные изменения температур $T(\varphi)$ и теплоты фазовых переходов $q(\varphi)$ AgI в композитах происходят согласованно с изменениями аналогичных параметров в пентапласте.

Таким образом, понижение теплоты плавления в композитах, содержащих 6–14 % наполнителя, свидетельствует об уменьшении степени кристалличности полимера, а понижение температуры плавления – о снижении уровня упорядоченности полимера в кристаллических областях.

Повышение температуры плавления полимерной матрицы композитов, содержащих $14 < \varphi \leq 50$ %, на 7 К, в сравнении с температурой плавления полимера в объеме, свидетельствует о том, что кристаллизация в системе прошла с образованием более термодинамически устойчивых кристаллических структур и что степень кристалличности в объеме композита сравнительно высока. Повышенная термодинамическая устойчивость кристаллитов обусловливает их меньшую способность к изменениям объема и, следовательно, к уменьшению значений напряжений взаимного сжатия полимерной матрицы и наполнителя.

При концентрациях AgI более 50 % полимер переходит в состояние пристенного граничного слоя. Поэтому с последующим ростом концентрации, т. е. числа частиц наполнителя, толщина пристенного граничного слоя уменьшается. В свою очередь, это приводит к возникновению полимерных слоев, содержащих различные дефекты, и уменьшению их влияния на наполнитель, которое проявляется в понижении температуры перехода иодида серебра до значений, присущих ему при отсутствии внешних воздействий.

Библиографические ссылки

1. *Гуревич Ю. Я.* Твердые электролиты. М., 1986.
2. *Новикова С. И.* Тепловое расширение твердых тел. М., 1974.
3. *Мулин Ю. А., Ярцев И. К.* Пентапласт. Л., 1975.
4. *Shut M. I., Rokitskiy M. A., Shut A. M., et al.* Determination of relaxation characteristics complex for penton – AgI matrix – disperse system // Funct. Mater. 2013. Vol. 20, № 2. P. 221–226.
5. *Шут Н. И., Сичкарь Т. Г., Янчевский Л. К. и др.* Калориметр для определения релаксационных параметров полимеров // Проблемы промышленной теплотехники : материалы IV Междунар. конф. (Киев, 26–30 сент. 2005 г.). Киев, 2005. С. 368.
6. *Rokits'kyi M. A., Gorbyk P. P., Levandovs'kyi V. V., et al.* Electrophysical properties of polymer composites penton – silver iodide system in SF-region // Funct. Mater. 2007. Vol. 14, № 1. P. 125–129.
7. *Мулин Ю. А., Ярцев И. К., Алтунян К. О. и др.* Пластифицированный пентапласт // Пласт. массы. 1974. № 8. С. 44–47.
8. *Мулин Ю. А., Ярцев И. К., Пекур А. Х. и др.* Наполненный пентапласт // Пласт. массы. 1972. № 2. С. 63–67.
9. *Липатов Ю. С.* Физическая химия наполненных полимеров. М., 1974.
10. *Левандовський В. В., Горбик П. П., Гаркуша О. М.* Термодинамічний спосіб кількісної оцінки взаємодії компонентів полімерних композиційних матеріалів з дисперсними наповнювачами, що мають фазові нестабільності // Композиционные материалы : тез. доп. II Междунар. науч.-техн. конф. (Киев, 21–25 мая 2001 г.). Киев, 2001. С. 90.
11. *Mellander B. E., Bowling J. E., Baranowski B.* Phase diagram of silver iodide in the pressure range 2.5–10 kbar and the temperature range 4–330 °C // Phys. Scr. 1980. Vol. 22. P. 541–544.
12. *Барановский В. М., Горностаева Ю. А., Рахманкулов А. А. и др.* Проявление микроконцентрационного эффекта при исследовании теплофизических свойств пентапласта, наполненного углеродным волокном грален-2 // Узб. физ. журн. 1995. № 6. С. 62–66.
13. *Шут М. І., Рокицький М. О., Рокицька Г. В. и др.* Фізико-механічні властивості полімерних композиційних матеріалів на основі пентапласту та дисперсного иодиду срібла // Физика аэродисперсных систем. 2013. Вып. 50. С. 23–32.
14. *Шут М. І., Рокицька Г. В., Рокицький М. О. та ін.* Рентгенографічні дослідження матрично-дисперсної системи на основі пентапласту та иодиду срібла // Наук. часоп. НПУ ім. М. П. Драгоманова. Сер. 1, Фізико-математичні науки. Київ, 2011. № 12. С. 6–12.

References

1. Hurevych Y. Y. [Solid electrolytes]. Moscow, 1986 (in Russ.).
2. Novikova S. I. [Thermal expansion of solids]. Moscow, 1974 (in Russ.).
3. Mulin Y. A., Yartsev I. K. [Penton]. Leningrad, 1975 (in Russ.).
4. Shut M. I., Rokitskiy M. A., Shut A. M., et al. Determination of relaxation characteristics complex for penton – AgI matrix – disperse system. *Funct. Mater.* 2013. Vol. 20, No. 2. P. 221–226.
5. Shut N. I., Sichkar T. G., Yanchevskiy L. K., et al. [Calorimeter for determining the relaxation parameters of polymers]. *Problemy promyshlennoi teplotekhniki* : materialy IV Mezhdunar. konf. (Kiev, 26–30 Sept., 2005). Kiev, 2005. P. 368 (in Russ.).

6. Rokits'kyi M. A., Gorbyk P. P., Levandovs'kyi V. V., et al. Electrophysical properties of polymer composites penton – silver iodide system in SF-region. *Funct. Mater.* 2007. Vol. 14, No. 1. P. 125–129.

7. Mulin Y. A., Yartsev I. K., Altunyan K. O., et al. [The plasticized Penton]. *Plast. massy.* 1974. No. 8. P. 44–47 (in Russ.).

8. Mulin Y. A., Yartsev I. K., Pekur A. Kh., et al. [Filled Penton]. *Plast. massy*. 1972. No. 2. P. 63–67 (in Russ.).

9. Lipatov Y. S. [Physical chemistry of filled polymers]. Moscow, 1974 (in Russ.).

10. Levandovskyi V. V., Horbyk P. P., Harkusha O. M. [Thermodynamic way of quantify the interaction between the components of polymer composites with dispersed fillers with phase instability]. *Kompozitsionnye materialy* : tezy dopovidej II Mezhdunarodnoj nauchno-tehnycheskoj konferencyy (Kiev, 21–25 May, 2001). Kiev, 2001. P. 90 (in Russ.).

11. Mellander B. E., Bowling J. E., Baranowski B. Phase diagram of silver iodide in the pressure range 2.5–10 kbar and the temperature range 4–330 °C. *Phys. Scr.* 1980. Vol. 22. P. 541–544.

12. Baranovskiy V. M., Gornostaeva Y. A., Rakhmankulov A. A., et al. [Manifestation of micro concentration effect in the study of thermal properties Penton filled with carbon fiber Gralen-2]. *Uzb. fiz. zh.* 1995. No. 6. P. 62–66 (in Russ.).

13. Shut M. I., Rokytskyi M. O., Rokytska H. V., et al. [Physical and mechanical properties of polymer composites based penton and dispersed silver iodide]. *Fiz. aerodispersnykh sist.* 2013. Issue 50. P. 23–32 (in Ukrainian).

14. Shut M. I., Rokytska H. V., Rokytskyi M. O., et al. [X-ray study of matrix-dispersed systems based on silver iodide and penton]. *Naukovyj chasopys NPU imeni M. P. Dragomanova. Serija 1, Fizyko-matematychni nauky.* Kiev, 2011. No. 12. P. 6–12 (in Ukrainian).

Статья поступила в редколлегию 05.01.2017.
Received by editorial board 05.01.2017.

УДК 539.21

СТРУКТУРА И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ СТАЛИ У9, ЛЕГИРОВАННОГО АТОМАМИ ХРОМА ПОД ДЕЙСТВИЕМ КОМПРЕССИОННЫХ ПЛАЗМЕННЫХ ПОТОКОВ

Н. Н. ЧЕРЕНДА [1)]***, А. А. МАЛАШЕВИЧ*** [1)]***,***
В. В. УГЛОВ [1)]***, В. М. АСТАШИНСКИЙ*** [2)]***, А. М. КУЗЬМИЦКИЙ*** [2)]

[1)]*Белорусский государственный университет,*
пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь
[2)]*Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси,*
ул. П. Бровки, 15, 220072, г. Минск, Беларусь

Исследованы элементный и фазовый составы, а также механические свойства поверхностного слоя инструментальной стали У9, легированного атомами хрома под действием компрессионных плазменных потоков, генерируемых магнитоплазменным компрессором компактной геометрии. Для изучения структуры и свойств модифицированного слоя использовались рентгеноструктурный анализ, растровая электронная микроскопия, энергодисперсионный микроанализ и измерение микротвердости. Установлено, что увеличение плотности энергии приводит к росту толщины легированного слоя, повышению интенсивности эрозии материала поверхности и, как следствие, к снижению концентрации хрома в данном слое. Результаты рентгеноструктурного анализа показали, что легированный слой содержит метастабильную фазу γ-Fe, концентрация которой зависит от режимов воздействия. Присутствие метастабильной фазы связывается с ее стабилизацией атомами азота, диффундирующими из остаточной атмосферы вакуумной камеры. Формирование дисперсной структуры поверхностного слоя обусловливает увеличение его микротвердости более чем в два раза.

Ключевые слова: компрессионные плазменные потоки; структурно-фазовые изменения; легирование; инструментальная сталь.

Образец цитирования:
Черенда Н. Н., Малашевич А. А., Углов В. В., Асташинский В. М., Кузьмицкий А. М. Структура и фазовый состав поверхностного слоя стали У9, легированного атомами хрома под действием компрессионных плазменных потоков // Журн. Белорус. гос. ун-та. Физика. 2017. № 2. С. 102–107.

For citation:
Cherenda N. N., Malashevich A. A., Uglov V. V., Astashynski V. M., Kuzmitski A. M. The structure and phase composition of the U9 steel surface layer alloyed with chromium atoms under the action of compression plasma flows. *J. Belarus. State Univ. Phys.* 2017. No. 2. P. 102–107 (in Russ.).

Авторы:
Николай Николаевич Черенда – кандидат физико-математических наук; доцент кафедры физики твердого тела физического факультета.
Александр Анатольевич Малашевич – магистрант кафедры физики твердого тела физического факультета. Научный руководитель – Н. Н. Черенда.
Владимир Васильевич Углов – доктор физико-математических наук, профессор; заведующий кафедрой физики твердого тела физического факультета.
Валентин Миронович Асташинский – доктор физико-математических наук; заместитель директора по научной работе.
Антон Михайлович Кузьмицкий – старший научный сотрудник.

Authors:
Nikolai Cherenda, PhD (physics and mathematics); associate professor at the department of solid state physics, faculty of physics.
cherenda@bsu.by
Alexander Malashevich, master's degree student at the department of solid state physics, faculty of physics.
alexandermalashevich@gmail.com
Vladimir Uglov, doctor of science (physics and mathematics), full professor; head of the department of solid state physics, faculty of physics.
uglov@bsu.by
Valentin Astashynski, doctor of science (physics and mathematics); deputy director for research.
ast@hmti.ac.by
Anton Kuzmitski, senior researcher.
antey@hmti.ac.by

THE STRUCTURE AND PHASE COMPOSITION OF THE U9 STEEL SURFACE LAYER ALLOYED WITH CHROMIUM ATOMS UNDER THE ACTION OF COMPRESSION PLASMA FLOWS

***N. N. CHERENDA*[a], *A. A. MALASHEVICH*[a],**
***V. V. UGLOV*[a], *V. M. ASTASHYNSKI*[b], *A. M. KUZMITSKI*[b]**

[a]*Belarusian State University, Nezavisimosti avenue, 4, 220030, Minsk, Belarus*
[b]*A. V. Luikov heat and mass transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus, P. Brovka street, 15, 220072, Minsk, Belarus*

Corresponding author: cherenda@bsu.by

In this work, the elemental and phase compositions as well as mechanical properties of the instrumental U9 steel surface layer alloyed with chromium atoms under the action of compression plasma flows, generated by the magnetoplasma compressor of compact geometry, were investigated. X-ray diffraction analysis, scanning electron microscopy, energy dispersion microanalysis, and microhardness measurements were used to study the modified layer structure and properties. The findings show that an increase of the energy density absorbed by the surface leads to growth of the alloyed layer thickness and to the increased surface erosion intensity and hence results in a decrease of the chromium concentration in this layer. X-ray diffraction analysis reveals the presence of the metastable γ-Fe phase in the alloyed layer. Existence of the metastable phase can be explained by its stabilization with the nitrogen atoms diffused from the residual atmosphere of the vacuum chamber. The concentration of this phase is depending on the treatment parameters. The formation of the surface layer dispersed structure leads to increase of the microhardness by a factor of two and more.

Key words: compression plasma flows; structural and phase changes; alloying; instrumental steel.

Введение

Модификация структуры и фазового состава поверхностных слоев различных материалов в целях улучшения их физико-механических свойств является актуальным направлением современного материаловедения и физики конденсированного состояния. Для модификации поверхностного слоя материалов широко используются пучки заряженных частиц (ионы и электроны), а также плазменные потоки. Такое воздействие позволяет передавать поверхностному слою материала высокую плотность энергии (1–100 Дж/см^2) за относительно короткие промежутки времени (0,1–100,0 мкс), что в условиях последующего быстрого охлаждения приводит к формированию неравновесных структурно-фазовых состояний, недостижимых при традиционных методах обработки [1].

Особый интерес в этом отношении представляют компрессионные плазменные потоки (КПП), генерируемые квазистационарными плазменными ускорителями, а также сильноточные электронные пучки, длительность импульса которых достигает 10^2 мкс. Воздействие таких потоков плазмы и электронных пучков на поверхность приводит к формированию расплава с большим временем существования, повышая при этом роль процесса массопереноса в жидкой фазе при формировании структурно-фазового состояния закристаллизовавшегося слоя, что позволяет использовать их в качестве эффективного инструмента поверхностного легирования материалов [2].

Комбинированный способ модификации, заключающийся в предварительном нанесении на поверхность мишени металлического покрытия и последующем воздействии КПП на систему покрытие – подложка, приводит к легированию поверхностного слоя обрабатываемого материала элементом покрытия. При таком подходе компрессионные плазменные потоки могут быть использованы, например, для существенного улучшения механических и коррозионных свойств поверхностных слоев инструментальных сталей, которые широко используются в различных отраслях промышленности. Проведенные ранее исследования показали положительное влияние на свойства сталей использования таких легирующих добавок, как хром [2]. Цель настоящей работы – исследование структуры, элементного и фазового составов поверхностного слоя стали У9, легированного атомами хрома под действием компрессионных плазменных потоков, и изучение влияния режимов обработки на формирование конечной структуры модифицированного слоя.

Методика эксперимента

Объектом исследований являлась сталь У9 (Fe – 97 %, C – 0,85…0,94 %, Si – 0,17…0,33 %, Mn – 0,17…0,33 %, S – до 0,028 %, Ni – до 0,25 %, Cr – до 0,2 %, Cu – 0,25 %) с ферритно-перлитной структурой. Перед обработкой КПП на поверхность образцов наносилось покрытие Cr толщиной 2 мкм

методом вакуумно-дугового осаждения (ток горения дуги – 100 А, напряжение смещения – 120 В, время нанесения – 10 мин). Обработку системы покрытие – подложка тремя импульсами компрессионной плазмы осуществляли в газоразрядном магнитоплазменном компрессоре (МПК) с плотностью энергии 9–19 Дж/см^2. Эксперименты проводили в режиме «остаточного газа», при котором предварительно откачанную вакуумную камеру МПК заполняли рабочим газом – азотом – до давления 400 Па.

Микроструктура поперечных шлифов образцов изучалась с использованием растрового электронного микроскопа LEO-1455 VP (Германия) (ускоряющее напряжение – 20 кВ, ток зонда – 5×10^{-7} А). Элементный состав образцов исследовался с помощью энергодисперсионного микроанализатора Oxford Instruments, сопряженного с растровым электронным микроскопом LEO-1455 VP. Относительная погрешность определения концентрации элементов не превышала 10 %.

Фазовый состав исследовался методом рентгеноструктурного анализа с помощью дифрактометра Rigaku Ultima IV (Япония) в излучении CuK_α в фокусировке параллельных пучков.

Измерения микротвердости, по Виккерсу, проводили на микротвердомере MDV-402 Wolpert Wilson Instruments (Великобритания) при нагрузке 0,49 Н, время выдержки под нагрузкой составило 10 с.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Легирование инструментальной стали У9 атомами хрома под действием КПП происходит в результате плавления покрытия и поверхностного слоя подложки и последующего жидкофазного перемешивания. После окончания действия плазмы идет этап быстрого охлаждения (со скоростью до 10^7 К/с) за счет теплоотвода на массу образца, обусловливающий формирование дисперсной структуры модифицированного слоя (рис. 1).

Исследование распределения элементного состава по глубине (см. рис. 1) показало, что толщина легированного хромом слоя составляет 5 и 10 мкм для исследуемых образцов, обработанных с плотностью энергии 9 и 19 Дж/см^2 соответственно.

Увеличение плотности поглощенной энергии, как видно из рис. 1, приводит к росту толщины модифицированного слоя, который можно разделить на две области: 1 – переплавленная область, которая характеризуется однородной дисперсной структурой, формирующейся в результате охлаждения расплава с высокой скоростью, и содержит атомы легирующего элемента – хрома; 2 – область термического воздействия, возникающая в результате структурно-фазовых превращений, проходящих в твердой фазе.

При обработке КПП с плотностью поглощенной энергии 9 Дж/см^2 средняя концентрация хрома в легированном слое составила около 6,5 вес. %. Увеличение плотности поглощенной энергии до 19 Дж/см^2 приводит к уменьшению концентрации хрома до 3,2 вес. %. Этот эффект может быть связан с увеличением толщины расплава и перераспределением легирующего элемента по большему объему расплава, а также с частичной эрозией хрома в результате высокотемпературного воздействия КПП.

Наличие эрозии поверхности при воздействии КПП подтверждается результатами измерения массы образцов до воздействия КПП и после него. Зависимость удаленной массы с единицы площади от плотности поглощенной энергии представлена на рис. 2, из которого следует, что в рассматриваемом диапазоне режимов она имеет линейный характер, а это согласуется с ранее полученными результатами на другом типе стали [3].

В работе [3] описан механизм эрозии поверхности при воздействии компрессионных плазменных потоков. Согласно этому механизму в области воздействия плазменного потока происходит вытеснение расплава за счет давления, которое оказывает ударно-сжатый слой на мишень. Если геометрические размеры мишени меньше диаметра плазменного потока, то ванна расплава будет вытесняться за пределы мишени. Увеличение плотности поглощенной энергии, вероятнее всего, сопровождается ростом давления, которое оказывает ударно-сжатый слой на поверхность расплава, что приводит к увеличению массы расплава, удаленной с поверхности обрабатываемой мишени [3].

Плавление поверхностного слоя исследуемой системы и последующее быстрое охлаждение приводят к изменению его фазового состава. Дифрактограммы образцов до обработки КПП и после нее представлены на рис. 3.

В результате воздействия КПП, как видно из рис. 3, происходит формирование высокотемпературной фазы аустенита (γ-Fe) с гранецентрированной кубической решеткой. Присутствие высокотемпературной γ-фазы при комнатной температуре может быть обусловлено ее стабилизацией различными примесями. Проведенные ранее исследования показали, что обработка компрессионными плазменными потоками, генерируемыми в атмосфере азота, сопровождается диффузией атомов азота в поверхностный слой преимущественно на этапе охлаждения [4]. Известно, что азот расширяет γ-область и относится к аустенитстабилизирующим примесям [4]. Следует отметить, что увеличение плотности поглощенной энергии сопровождается уменьшением интенсивности дифракционной линии аустенитной фазы

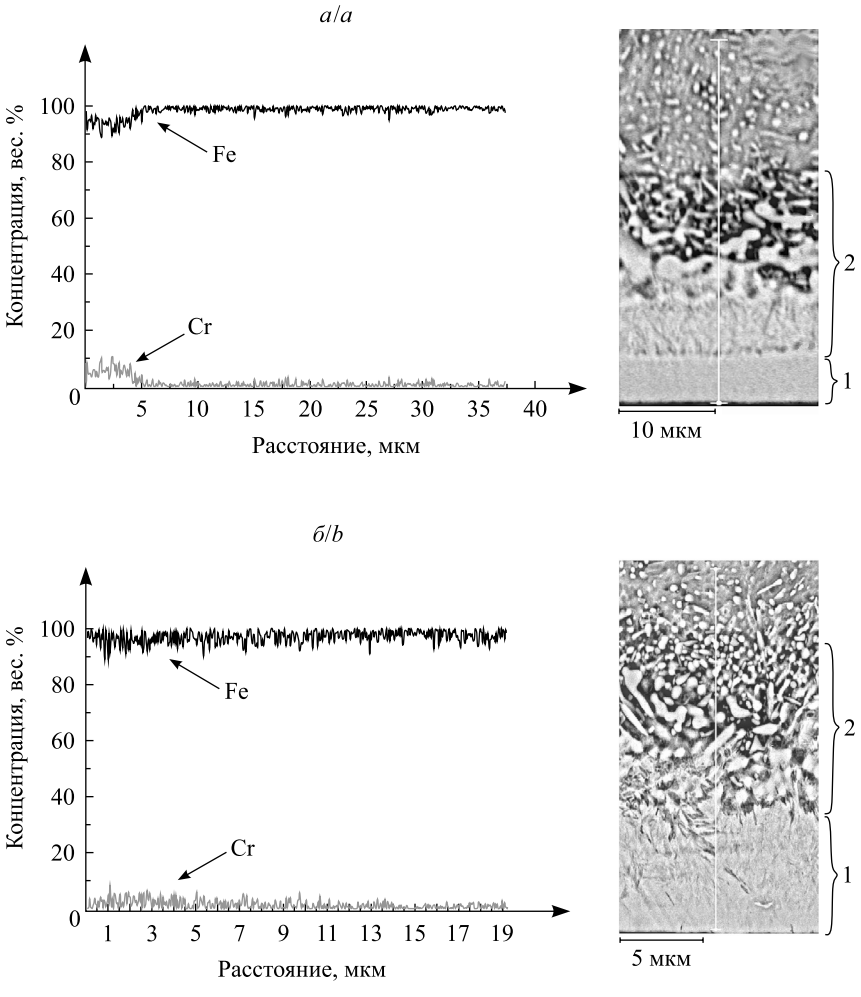


Рис. 1. Распределение характеристического рентгеновского излучения хрома и железа по линии и микроструктура поперечного шлифа образца, обработанного КПП, с плотностью поглощенной энергии 9 Дж/см^2 (*а*), 19 Дж/см^2 (*б*); 1 – переплавленная область, 2 – зона термического воздействия

Fig. 1. The distribution of characteristic X-ray radiation for Cr and Fe lines, and the cross-sectional microstructure of the sample treated with compression plasma flows at the absorbed energy density 9 J/cm^2 (*a*), 19 J/cm^2 (*b*); 1 – melted layer, 2 – heat affected zone

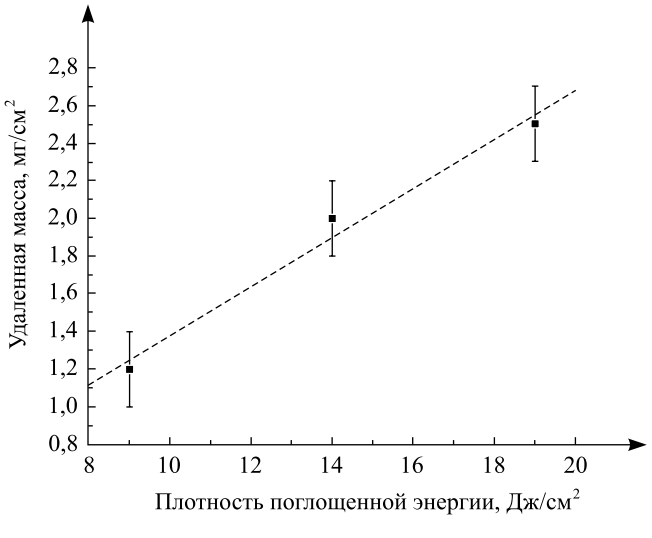


Рис. 2. Зависимость массы, удаленной с единицы площади поверхности, от плотности поглощенной энергии

Fig. 2. The weight loss per unit of area as a function of the surface absorbed energy

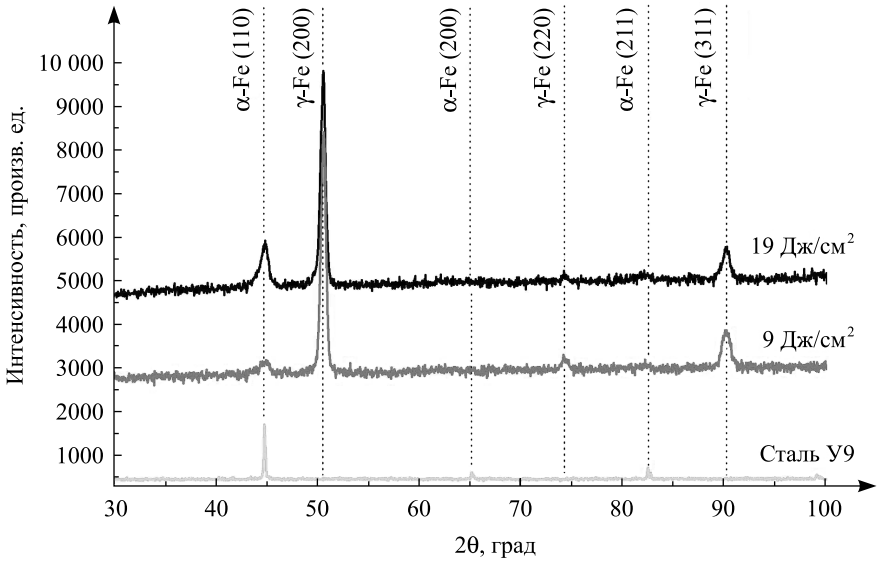


Рис. 3. Дифрактограммы исходного образца стали и образцов системы Cr – У9 после обработки КПП

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of the initial steel sample and of the Cr – U9 system samples after the treatment with compression plasma flows

γ-Fe (200), что говорит об уменьшении объемной доли аустенита в исследуемом слое. Согласно данным работы [4] увеличение плотности поглощенной энергии приводит к уменьшению содержания азота в поверхностном слое, что обусловлено экранирующим действием ударно-сжатого слоя у поверхности образца, формирующегося при воздействии КПП. Такое поведение азота коррелирует с уменьшением концентрации γ-Fe в данном эксперименте и позволяет предположить, что основной причиной стабилизации высокотемпературной фазы является присутствие атомов азота.

Рентгеноструктурный анализ показал, что зерна γ-Fe имеют текстуру (100). Известно, что в условиях большого термического и концентрационного переохлаждения, например при лазерном воздействии, возможно формирование текстуры роста при кристаллизации из расплава. В металлах с гранецентрированной кубической (ГЦК) кристаллической структурой рост кристаллов, как правило, происходит в направлении <100>, которое совпадает или близко ориентировано в направлении теплоотвода. Это вызвано термодинамическим условием, при котором выступающие в расплаве элементы поверхности кристаллов должны иметь максимальную скорость роста. Такое условие реализуется в ГЦК-металлах, если ось кристалла совпадает с направлением ребра куба, являющегося осью пирамиды, образованной четырьмя плотноупакованными плоскостями {111}, т. е. с направлением типа <100> [5; 6].

Согласно равновесной диаграмме Fe – Cr эти элементы образуют непрерывный ряд твердых растворов [7]. Таким образом, можно предположить, что хром, содержащийся в легированном слое, растворен в α-Fe и не вносит существенных изменений в дифракционную картину в связи с тем, что железо и хром имеют близкие по величине атомные радиусы.

Изменение структуры поверхностного слоя стали приводит к увеличению его микротвердости. Микротвердость поверхностного слоя стали при обработке КПП с плотностью поглощенной энергии 9 Дж/см^2 увеличивается до значения 5,3 ± 0,4 ГПа, при обработке с плотностью поглощенной энергии 19 Дж/см^2 возрастает до значения 5,9 ± 0,4 ГПа, что в 2,3 и 2,6 раза больше микротвердости исходной стали соответственно. Основной причиной упрочнения может являться диспергирование структуры в результате скоростной закалки из расплава.

Заключение

Установлено, что обработка компрессионными плазменными потоками системы Cr – сталь У9 приводит к формированию поверхностного слоя стали, легированного атомами хрома толщиной до 10 мкм. Увеличение плотности поглощенной энергии от 9 до 19 Дж/см^2 обусловливает уменьшение концентрации хрома в легированном слое от 6,5 до 3,2 вес. %, что связано с увеличением толщины расплава и эрозией материала покрытия при обработке.

В поверхностном слое обнаружено формирование высокотемпературной фазы аустенита (γ-Fe), объемная доля которой уменьшается с увеличением плотности поглощенной энергии. Присутствие фазы γ-Fe при комнатной температуре может быть связано с ее стабилизацией атомами азота, диффундирующими из остаточной атмосферы вакуумной камеры.

Воздействие компрессионных плазменных потоков приводит к увеличению микротвердости поверхностного слоя стали в 2,6 раза. Основной причиной упрочнения может являться диспергирование структуры в результате скоростной закалки из расплава.

Библиографические ссылки

1. *Углов В. В., Черенда Н. Н., Анищик В. М. и др.* Модификация материалов компрессионными плазменными потоками. Минск, 2013. С. 125–127.

2. *Жукешов А. М.* Состояние и перспективы исследований по модификации поверхности материалов импульсными плазменными потоками // Изв. НАН Респ. Казахстан. Сер. физ.-матем. 2006. Т. 6, № 6. С. 35–38.

3. *Лейви А. Я., Черенда Н. Н., Углов В. В. и др.* Влияние ударно-сжатого слоя на массоперенос при обработке компрессионными плазменными потоками // Взаимодействие излучений с твердым телом : сб. тр. XI Междунар. конф. (Минск, 23–25 сент. 2015 г.). Минск, 2015. Т. 11. С. 70–72.

4. *Cherenda N. N., Shimanskii V. I., Uglov V. V., et al.* Nitriding of steel and titanium surface layers under the action of compression plasma flows // J. Surf. Investig. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 2012. Vol. 6, issue 2. P. 319–325.

5. *Вайнгард У.* Введение в физику кристаллизации металлов : пер. с англ. М., 1967. С. 90–92.

6. Физическое металловедение : в 3 т. / под ред. Р. У. Кана. М., 1968. Т. 2 : Фазовые превращения. Металлография.

7. *Лякишев Н. П.* Диаграммы состояния двойных металлических систем. М., 1996.

References

1. Uglov V. V., Cherenda N. N., Anishchik V. M., et al. [Modification of materials by compression plasma flows]. Minsk, 2013. P. 125–127 (in Russ.).

2. Zhukeshov A. M. [Status and prospects of surface modification of materials studies by pulsed plasma flows]. *News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Ser. phys.-math.* 2006. Vol. 6, No. 6. P. 35–38 (in Russ.).

3. Leyvi A. Y., Cherenda N. N., Uglov V. V., et al. [Influence of shock-compressed layer on the mass transfer in the processing of compression plasma flows]. *Vzaimodeistvie izluchenii s tverdym telom* : sb. tr. XI Mezhdunar. konf. (Minsk, 23–25 Sept., 2015). Minsk, 2015. Vol. 11. P. 70–72 (in Russ.).

4. Cherenda N. N., Shimanskii V. I., Uglov V. V., et al. Nitriding of steel and titanium surface layers under the action of compression plasma flows. *J. Surf. Investig. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques.* 2012. Vol. 6, issue 2. P. 319–325. DOI: 10.1134/S1027451012040088.

5. Winegard W. C. [An introduction to the solidification of metals]. Moscow, 1967. P. 90–92 (in Russ.).

6. Cahn R. W. (ed.). [Physical Metallurgy]. Moscow, 1968. Vol. 2 : [Phase transformations. Metallography] (in Russ.).

7. Liakishev N. P. [Diagrams of binary metallic systems]. Moscow, 1996 (in Russ.).

Статья поступила в редколлегию 03.03.2017.
Received by editorial board 03.03.2017.

УДК (539.25+548.74+539.533):669

МИКРОСТРУКТУРА БЫСТРОЗАТВЕРДЕВШЕГО СПЛАВА $Bi_{34}Sn_{63}Ag_3$

***О. В. ГУСАКОВА*[1)], *В. Г. ШЕПЕЛЕВИЧ*[2)], *С. В. ГУСАКОВА*[2)]**

[1)]*Международный государственный экологический институт им. А. Д. Сахарова БГУ, ул. Долгобродская, 23, 220070, г. Минск, Беларусь*
[2)]*Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь*

Представлены результаты исследований микроструктуры, фазового состава, зеренной структуры и текстуры, а также микротвердости фольги сплава $Bi_{34}Sn_{63}Ag_3$, полученной методом сверхбыстрой закалки из расплава при скоростях охлаждения расплава $5 \cdot 10^5$ К/с. Обнаружено, что сверхбыстрая закалка из расплава приводит к формированию наноразмерных выделений фаз висмута и олова. Изложены результаты анализа среднего размера хорд на сечениях выделений и удельной поверхности межфазных границ. Исследования зеренной структуры показали, что сверхбыстрая закалка из расплава приводит к образованию микрокристаллической структуры фольги. Обнаружено, что в фольге формируется четко выраженная текстура, постепенно ослабевающая от стороны, прилегающей к кристаллизатору, к свободно затвердевающей стороне. Обсуждаются причины формирования текстуры зарождения. Приведены данные по изменению микроструктуры и микротвердости фольги в процессе старения при комнатной температуре. Обнаруженное уменьшение микротвердости обусловлено распадом пересыщенных твердых растворов и укрупнением частиц сплава при старении.

Ключевые слова: эвтектические сплавы; скорость охлаждения; старение; микроструктура; фазовый состав; текстура.

MICROSTRUCTURE OF THE RAPIDLY SOLIDIFIED ALLOY $Bi_{34}Sn_{63}Ag_3$

***O. V. GUSAKOVA*[a], *V. G. SHEPELEVICH*[b], *S. V. GUSAKOVA*[b]**

[a]*International Sakharov Environmental Institute of the Belarusian State University, Dolgobrodskaya street, 23, 220070, Minsk, Belarus*
[b]*Belarusian State University, Nezavisimosti avenue, 4, 220030, Minsk, Belarus*
Corresponding author: husakova@bsu.by

The results of investigation into the microstructure, phase composition, grain structure, and texture as well as microhardness of $Bi_{34}Sn_{63}Ag_3$ foils obtained by ultrafast quenching from the melt at the melt cooling rate $5 \cdot 10^5$ K/s are presented. It is shown that ultrafast quenching from the melt leads to the formation of the nanosized phase precipitations of bismuth and tin. The results obtained during analysis of the inclusion chords average sizes and of the specific surface

Образец цитирования:
Гусакова О. В., Шепелевич В. Г., Гусакова С. В. Микроструктура быстрозатвердевшего сплава $Bi_{34}Sn_{63}Ag_3$ // Журн. Белорус. гос. ун-та. Физика. 2017. № 2. С. 108–113.

For citation:
Gusakova O. V., Shepelevich V. G., Gusakova S. V. Microstructure of the rapidly solidified alloy $Bi_{34}Sn_{63}Ag_3$. *J. Belarus. State Univ. Phys.* 2017. No. 2. P. 108–113 (in Russ.).

Авторы:
Ольга Вадимовна Гусакова – кандидат физико-математических наук, доцент; доцент кафедры ядерной и радиационной безопасности факультета мониторинга окружающей среды.
Василий Григорьевич Шепелевич – доктор физико-математических наук; профессор кафедры физики твердого тела физического факультета.
София Викторовна Гусакова – кандидат физико-математических наук; ведущий инженер радиационной и вакуумной аппаратуры кафедры физики твердого тела физического факультета.

Authors:
Olga Gusakova, PhD (physics and mathematics), docent; associate professor at the department of nuclear and radiation safety, faculty of environmental monitoring.
ol.gusakova@gmail.com
Vasiliy Shepelevich, doctor of science (physics and mathematics); professor at the department of solid-state physics, faculty of physics.
shepelevich@bsu.by
Sofia Gusakova, PhD (physics and mathematics); leading engineer of radiation and vacuum equipment at the department of solid-state physics, faculty of physics.
husakova@bsu.by

for the interphase boundaries are considered. As demonstrated by studies of the grain structure, ultrafast quenching from the melt causes the formation of a microcrystalline structure of the foils. It has been found that in the foils the formed pronounced texture is gradually weakening from the side adjacent to the mold to the free solidified side. The nucleation texture formation is discussed. The changes in the foil microstructure and microhardness during aging at room temperature are illustrated. The observed decrease in microhardness is attributed to the decomposition of supersaturated solid solutions and to enlargement of the alloy particles during aging.

Key words: eutectic alloys; cooling rate; aging; microstructure; phase composition; texture.

Ограничения на использование легкоплавких припоев, содержащих опасные для человека и окружающей среды свинец, кадмий и другие компоненты, обусловили актуальность проведения исследований по разработке новых припоев, к которым относятся и эвтектические сплавы систем Sn – Bi, Sn – In, а также сплавы, составы которых незначительно отличаются от эвтектического [1, с. 96–112; 2]. Качество пайки при использовании указанных припоев можно улучшить путем дополнительного легирования третьим компонентом. Компоненты, заменяющие свинец в припоях, значительно дороже, что повышает себестоимость новых припоев. В связи с этим при изготовлении бессвинцовых припоев целесообразно применение ресурсо- и энергосберегающих технологий, к которым относится и сверхбыстрое охлаждение жидкой фазы со скоростью не менее 10^5 К/с [3, с. 53–55; 4, с. 84–86]. Быстрозатвердевшие сплавы могут быть получены в виде фольги толщиной несколько десятков микрон, что позволяет расширять область применения припоев, а также автоматизировать процесс пайки [5]. В настоящей работе представлены результаты исследования микроструктуры быстрозатвердевшей фольги сплава системы висмут – олово, дополнительно легированного серебром.

Исходный образец $Bi_{34}Sn_{63}Ag_3$ (числа при компонентах указывают на их содержание в атомных процентах) получен сплавлением компонентов в кварцевой ампуле. Капля расплава массой ~0,2 г выплескивалась на внутреннюю полированную поверхность быстровращающегося медного цилиндра [4, с. 84–86]. При затвердевании получалась фольга длиной до 15 см и шириной до 10 мм. Для исследования использовалась фольга толщиной 30–70 мкм. Средняя скорость охлаждения расплава, как показал расчет [3, с. 53–55], выше 10^5 К/с.

Изучение микроструктуры быстрозатвердевших сплавов проведено на растровом электронном микроскопе LEO-1455 VP (Германия) с рентгеноспектральным микроанализатором Aztec Energy Advanced X-Max80 (Германия), позволяющим определять элементный состав и распределение компонентов, а также с дифракционной приставкой фазового анализа HKL EBSD Premium System Channel5 (Великобритания), с помощью которой исследовались зеренные структура и текстура. Фазовый состав фольги и ее текстура изучались методом рентгеноструктурного анализа на дифрактометре ДРОН-4 (Россия).

Полюсная плотность дифракционных линий рассчитывалась по результатам рентгеноструктурного анализа методом Харриса [6, 203–206]. Исследование микроструктуры проводилось со стороны *A*, контактирующей с кристаллизатором, и с ее противоположной стороны *B*. Для исследования микроструктуры внутри фольги приготавливались шлифы их поперечного сечения. Шлифовка и полировка осуществлялись на установке TegaPol25 по методике фирмы *Struers* (Дания). При обработке фотографий микроструктуры применялся метод случайных секущих [7, с. 114–117].

Изображения микроструктуры поперечных сечений быстрозатвердевшей фольги сплава $Bi_{34}Sn_{63}Ag_3$, полученные через 1 и 70 ч после ее изготовления, приведены на рис. 1. Методом рентгеноспектрального микроанализа установлено, что белые зоны соответствуют висмуту, черные – олову, а серые – соединению олова и серебра. Согласно диаграмме состояния [8, с. 992] и данным рентгеноструктурного анализа указанное соединение – это Sn_3Ag, называемое ε-фазой. Расположение частиц ε-фазы хаотично, а их средний размер составляет 0,36 мкм.

Гистограмма распределения по размерным группам хорд случайных секущих, расположенных на сечениях висмута фольги сплава $Bi_{34}Sn_{63}Ag_3$, представлена на рис. 2. Максимальная доля хорд приходится на размерную группу 0,45–0,85 мкм. Длина хорд случайных секущих не превышает 6 мкм. Средние размеры хорд на сечениях выделений висмута и олова $d_{Bi} = 1{,}2$ мкм, $d_{Sn} = 1{,}3$ мкм соответственно. Удельная поверхность межфазной границы $S = 1{,}5$ мкм$^{-1}$.

Из-за большой скорости охлаждения жидкой фазы происходит ее значительное переохлаждение до начала кристаллизации [3, с. 28], вызывающее формирование устойчивых кластеров, которые имеют структуру, близкую к структуре кристаллических фаз данной системы [9, с. 13]. Создаются условия для значительного увеличения скорости образования зародышей, что и приводит к формированию дисперсной структуры.

Изображения зеренных структур висмута и олова на поверхности *A* фольги сплава $Bi_{34}Sn_{63}Ag_3$, полученных через 72 ч после изготовления, приведены на рис. 3.

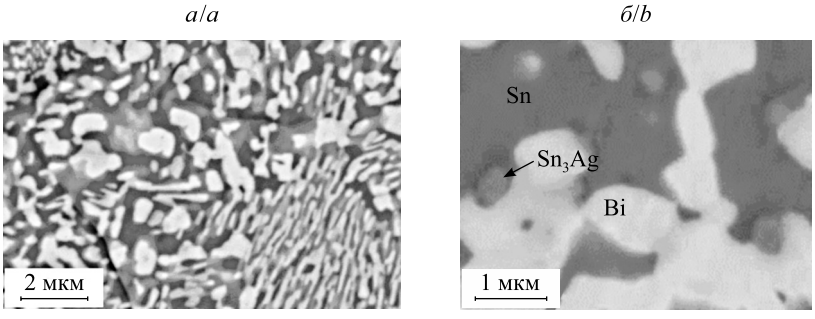


Рис. 1. Изображение микроструктуры фольги сплава $Bi_{34}Sn_{63}Ag_3$:
а – сторона *А* через 1 ч после изготовления; *б* – сторона *А* через 70 ч после изготовления

Fig. 1. Microstructure of the $Bi_{34}Sn_{63}Ag_3$ alloy foil:
a – side *A* in an hour after its formation; *b* – side *A* in 70 h after the formation

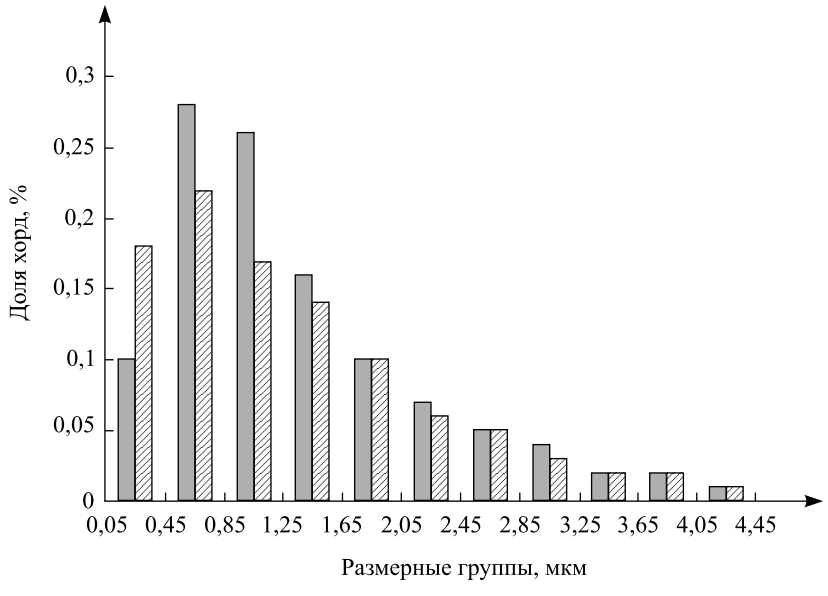


Рис. 2. Распределение длин хорд случайных секущих, расположенных на сечениях висмута и олова фольги сплава $Bi_{34}Sn_{63}Ag_3$, по размерным группам: Bi; Sn

Fig. 2. Distribution of the chord lengths to size groups at the sections of bismuth and tin for the $Bi_{34}Sn_{63}Ag_3$-alloy foil: Bi; Sn

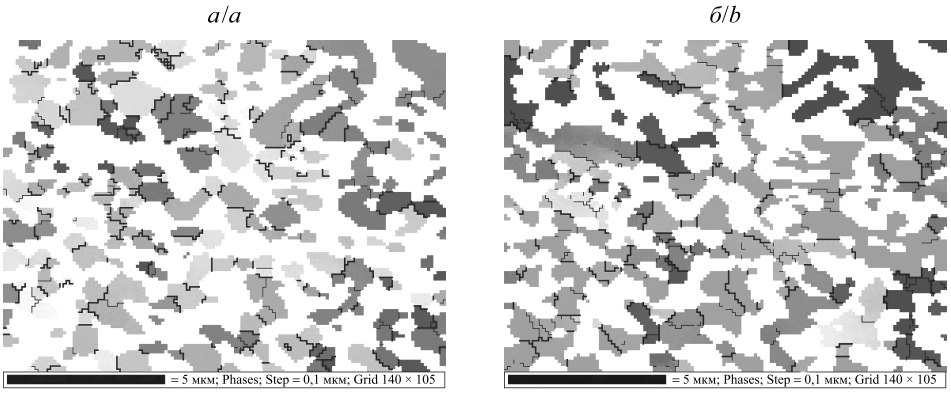


Рис. 3. Зеренная структура фольги быстрозатвердевшего сплава $Bi_{34}Sn_{63}Ag_3$:
а – фазы Bi; *б* – фазы β-Sn

Fig. 3. Grain structure of the rapidly solidified $Bi_{34}Sn_{63}Ag_3$-alloy foil:
a – Bi phases; *b* – β-Sn phases

Разделяющие жирные линии (см. рис. 2) соответствуют высокоугловым границам (ВУГ) зерен, тонкие линии – малоугловым границам (МУГ). Отдельные выделения висмута и олова могут содержать несколько зерен. Средние длины хорд случайных секущих на сечениях зерен Bi и Sn $d_{Bi} = 0{,}56$ мкм и $d_{Sn} = 0{,}62$ мкм соответственно. Удельная поверхность высокоугловых границ зерен типа грани $S^{Bi}_{ВУГ} = 0{,}60$ мкм$^{-1}$ и $S^{Sn}_{ВУГ} = 0{,}46$ мкм$^{-1}$ соответственно. Таким образом, быстрозатвердевшая фольга сплавов $Bi_{34}Sn_{63}Ag_3$ является микрокристаллической. Удельная поверхность малоугловых границ в висмуте $S^{Bi}_{МУГ} = 0{,}13$ мкм$^{-1}$ и олове $S^{Sn}_{МУГ} = 0{,}21$ мкм$^{-1}$.

Сплав $Bi_{34}Sn_{63}Ag_3$ состоит из фаз, кристаллические решетки которых имеют среднюю симметрию и характеризуются анизотропией физических свойств, поэтому физические свойства быстрозатвердевшей фольги зависят в значительной мере от ориентации зерен. В связи с этим проведено исследование текстуры висмута и олова с помощью прямых полюсных фигур (рис. 4).

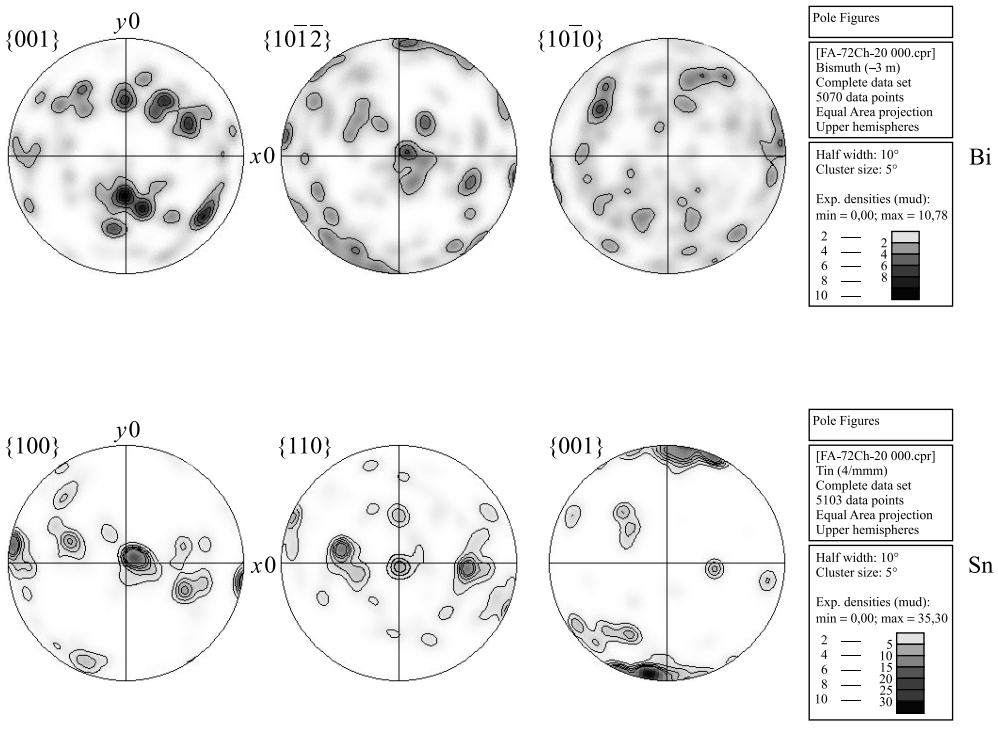


Рис. 4. Прямые полюсные фигуры висмута и олова для стороны *A* быстрозатвердевшей фольги сплава $Bi_{34}Sn_{63}Ag_3$

Fig. 4. Pole figures of bismuth and tin for side *A* of the rapidly solidified foil of $Bi_{34}Sn_{63}Ag_3$ alloy

В центре круга (см. рис. 4) располагается проекция нормали к поверхности *A* фольги. Максимальная плотность проекций, расположенных вблизи от центра круга, приходится на отражение от плоскостей $(10\bar{1}\bar{2})$ висмута и (100) олова.

Текстура фольги исследовалась также по результатам рентгеноструктурного анализа. Полюсная плотность рассчитывалась по методу Харриса и на основе анализа площади дифракционных максимумов фаз определялась для двух сторон фольги. При этом анализировалось изменение текстуры у свободно затвердевающей стороны фольги различной толщины *d*, равной 40 и 80 мкм. Результаты исследования приведены в таблице.

Полюсная плотность дифракционных линий висмута и олова
Pole density of the diffraction lines for bismuth and tin

Bi				Sn			
Дифракционные максимумы	Сторона *A*	Сторона *B*		Дифракционные максимумы	Сторона *A*	Сторона *B*	
		$d \approx 40$ мкм	$d \approx 80$ мкм			$d \approx 40$ мкм	$d \approx 80$ мкм
$10\bar{1}\bar{2}$	4,9	3,9	2,5	200	5,4	5,1	2,5
$10\bar{1}2$	0,3	1,4	1,2	101	0,1	0,3	0,6

Окончание таблицы
Ending table

Bi				Sn			
Дифракционные максимумы	Сторона *A*	Сторона *B*		Дифракционные максимумы	Сторона *A*	Сторона *B*	
		$d \approx 40$ мкм	$d \approx 80$ мкм			$d \approx 40$ мкм	$d \approx 80$ мкм
$11\bar{2}0$	0,2	0,8	1,1	220	0,2	0,2	0,7
$20\bar{2}0$	0,2	0,5	1,3	210	0,1	0,1	0,6
$20\bar{2}2$	0,1	0,3	0,7	301	0,2	0,3	0,6
$21\bar{3}0$	1,8	0,6	0,3	112	0,0	0,0	0,9
$12\bar{3}0$	0,3	0,1	0,1	–	–	–	–
0009	0,1	0,4	0,9	–	–	–	–

Наибольшим значением полюсной плотности характеризуются линия $10\bar{1}\bar{2}$ висмута и линия 200 олова, что указывает на формирование текстур $(10\bar{1}\bar{2})$ и (100) в рассматриваемых фазах в слое фольги, прилегающем к стороне *A*, контактирующей с кристаллизатором. В этом слое площадь зерен висмута, у которых плоскость $(10\bar{1}\bar{2})$ параллельна поверхности фольги, составляет около 60 % от всей площади зерен висмута, а площадь зерен олова с ориентировкой плоскости (100), параллельной стороне *A*, достигает 90 % от всей площади зерен олова. В условиях сильного переохлаждения зерна с ориентировкой $(10\bar{1}\bar{2})$ Bi и (100) Sn растут с наибольшей скоростью в направлении теплоотвода, формируя тем самым соответствующую текстуру в фольге [4, с. 68–70]. По мере перемещения фронта кристаллизации уменьшается тепловой поток, что вызывает ослабление текстуры. Поэтому текстура фаз в слое, прилегающем к стороне *B*, выражена менее четко и уменьшается с толщиной фольги.

Исследование микротвердости фольги $Bi_{34}Sn_{63}Ag_3$ в зависимости от времени выдержки при комнатной температуре показало ее уменьшение, что обусловлено распадом пересыщенных твердых растворов и укрупнением частиц сплава при старении (рис. 5).

Таким образом, при сверхбыстрой закалке из расплава фольга околоэвтектического сплава $Bi_{34}Sn_{63}Ag_3$ затвердевает с образованием чередующихся пластин висмута и олова, средний диаметр которых составляет не более 1 мкм, а толщина не превышает 200 нм. Высокая поверхностная энергия такой системы обусловливает интенсивное изменение микроструктуры, которое выражается в изменении формы частиц с пластинчатой на равноосную. В быстрозатвердевшей фольге укрупнение структурных составляющих и изменение их формы происходит в два этапа, протекающих с различными скоростями. На первом этапе в течение первых 20–30 ч после изготовления фольги увеличение размера средней хорды случайных секущих при старении обеспечивается в основном двумя процессами. Во-первых, это

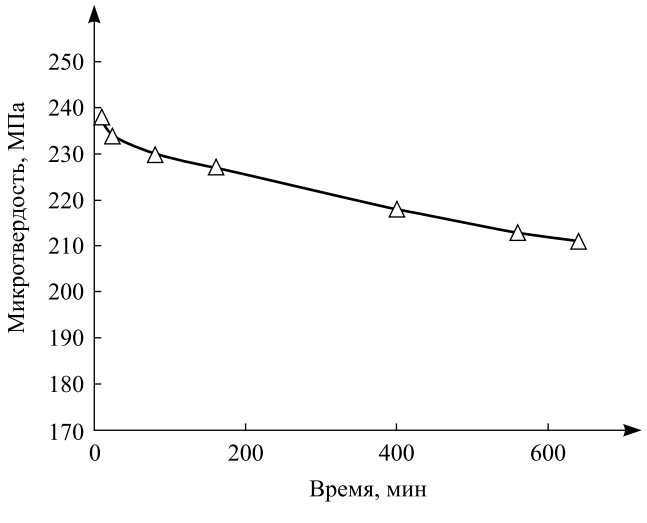


Рис. 5. Зависимость микротвердости быстрозатвердевшей фольги сплава $Bi_{34}Sn_{63}Ag_3$ от времени выдержки при комнатной температуре

Fig. 5. Microhardness of the rapidly solidified $Bi_{34}Sn_{63}Ag_3$-alloy foil as a function of time at room temperature

увеличение обусловлено объемной диффузией вещества от частиц с меньшим радиусом закругления поверхности, вокруг которых концентрация растворенного компонента выше, к частицам с большим радиусом. Во-вторых, при небольших расстояниях между частицами наблюдается образование мостиков от одних частиц к другим, при этом увеличение размера частиц может обеспечиваться поверхностной диффузией, скорость которой, как известно, превышает скорость объемной диффузии [10, с. 45–48]. Действие этих двух процессов осуществляется в течение нескольких первых суток старения материала. На втором этапе наблюдается увеличение размеров равноосных частиц висмута и олова, что приводит к понижению поверхностной энергии фольги, а скорость этого процесса контролируется объемными диффузионными процессами. Сравнение полученных результатов с данными по старению эвтектического сплава Sn – Bi показывает, что размер частиц Bi и Sn в фольге, содержащей серебро, в течение первых 24 ч увеличивается в 5–6 раз, тогда как в сплаве Sn – Bi возрастает в 10–12 раз [11]. Стабилизирующее действие серебра на микроструктуру быстрозатвердевшей фольги сплава $Bi_{34}Sn_{63}Ag_3$ может быть обусловлено тем, что в исходной фольге размер частиц несколько выше, чем в эвтектике Sn – Bi.

Таким образом, быстрозатвердевшая фольга сплава состоит из трех фаз: Bi, Sn и Sn_3Ag. Средние значения длины хорд секущих на сечениях этих фаз не превышают 1 мкм, а удельная поверхность межфазной границы достигает 1,5 мкм$^{-1}$. Фольга имеет микрокристаллическую структуру и текстуру $(10\bar{1}\bar{2})$ висмута и (100) олова.

Библиографические ссылки

1. *Гусакова О. В., Шепелевич В. Г.* Быстрозатвердевшие сплавы олова. Минск, 2012.
2. *Morris Jr. J. W., Freer Goldstein J. L., Mei Z.* Microstructure and mechanical properties of Sn – In and Sn – Bi solders // JOM. 1993. Vol. 45, issue 7. P. 25–27.
3. *Мирошниченко И. С.* Закалка из жидкого состояния. М., 1982.
4. *Шепелевич В. Г.* Быстрозатвердевшие легкоплавкие сплавы. Минск, 2015.
5. *Пашков И. Н., Пикунов М. В., Таволжанский С. А. и др.* Разработка процессов получения и применения сплавов припоев в дисперсионном состоянии с микрокристаллической или аморфной структурой // Металлург. 2010. № 6. С. 43–45.
6. *Вассерман Т., Гревен Н.* Текстура металлических материалов. М., 1969.
7. *Салтыков С. А.* Стереометрическая металлография. М., 1976.
8. Диаграмма состояния двойных металлических систем : справочник : в 3 т. / под ред. Н. П. Лякишева. М., 1996. Т. 3, кн. 1.
9. *Баум Е. А.* Металлические жидкости. М., 1979.
10. *Бокштейн Б. С.* Диффузия в металлах. М., 1978.
11. *Гусакова О. В., Шепелевич В. Г., Щербаченко Л. П.* Старение быстрозатвердевших эвтектических сплавов Sn – Bi, Sn – Pb и Bi – Cd // Перспект. материалы. 2016. № 5. С. 25–32.

References

1. Gusakova O. V., Shepelevich V. G. [Rapidly solidified tin alloys]. Minsk, 2012 (in Russ.).
2. Morris Jr. J. W., Freer Goldstein J. L., Mei Z. Microstructure and mechanical properties of Sn – In and Sn – Bi solders. *JOM*. 1993. Vol. 45, issue 7. P. 25–27. DOI: 10.1007/BF03222376.
3. Miroshnichenko I. S. [Quenching from the liquid state]. Moscow, 1982 (in Russ.).
4. Shepelevich V. G. [Rapidly solidified fusible alloys]. Minsk, 2015 (in Russ.).
5. Pashkov I. N., Pikunov M. V., Tavolzhansky S. A., et al. Development of production and use of solder alloys with microcrystalline or amorphous structure. *Metallurg*. 2010. No. 6. P. 43–45 (in Russ.).
6. Vasserman T., Greven N. [Textures of metal materials]. Moscow, 1969 (in Russ.).
7. Saltukov S. A. [Stereometric metallography]. Moscow, 1976 (in Russ.).
8. Lyakishev N. P. (ed.). [The state diagrams of binary metallic systems] : handbook : in 3 vol. Moscow, 1996. Vol. 3, book 1 (in Russ.).
9. Baum E. A. [Metallic liquids]. Moscow, 1979 (in Russ.).
10. Bokshtein B. S. [Diffusion in metals]. Moscow, 1978 (in Russ.).
11. Gusakova O. V., Shepelevich V. G., Scherbachenko L. P. [Aging of rapidly solidified eutectic alloys Sn – Bi, Sn – Pb, and Bi – Cd]. *Perspekt. Materialy*. 2016. No. 5. P. 25–32 (in Russ.).

Статья поступила в редколлегию 20.02.2017.
Received by editorial board 20.02.2017.

Наши юбиляры

Our jubilee

Сергей Николаевич ЧЕРЕНКЕВИЧ

Sergey Nikolaevich CHERENKEVICH

Исполнилось 75 лет академику Национальной академии наук Беларуси, доктору биологических наук профессору кафедры биофизики физического факультета БГУ Сергею Николаевичу Черенкевичу.

С. Н. Черенкевич родился 20 апреля 1942 г. в д. Поленичицы Барановичского района Брестской области. В 1964 г. окончил физический факультет БГУ. С 1965 г. он – аспирант, ассистент, старший преподаватель, доцент, заведующий кафедрой биофизики (с 1980 г.) в БГУ.

В 1969 г. С. Н. Черенкевич защитил диссертацию на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности «Оптика» на тему «Исследование люминесценции ДНК и ДНП». В 1970 г. ему присвоено ученое звание доцента. В 1989 г. Сергей Николаевич защитил докторскую диссертацию на соискание ученой степени доктора биологических наук по специальности «Биофизика» на тему «Физико-химические реакции клеток на стимулирующие и экстремальные воздействия». В 1990 г. ему присвоено ученое звание профессора. В 2000 г. С. Н. Черенкевич стал лауреатом Государственной премии Республики Беларусь в области науки и техники за цикл работ «Биофизические механизмы функционального отклика клеток». В 2009 г. избран академиком НАН Беларуси.

Сергей Николаевич Черенкевич – известный ученый в области биофизики, клеточной инженерии, клеточной информатики, нейроинформатики, медицинской биофизики. Его научные интересы относятся к биофизике клетки, трансдукции сигнала в клетках, молекулярно-клеточным основам заболеваний, редокс-регуляции клеточного гомеостаза, разработке биосенсоров и нейрочипов, исследованию законов обучения нейронных сетей и направлены на выяснение физических основ функционирования клеток в норме и при патологиях, разработке новых диагностических методов и устройств для клеточных технологий.

С. Н. Черенкевич совместно с профессором Г. Г. Мартиновичем предложил и доказал новую научную концепцию об участии внутриклеточных редокс-факторов в поддержании гомеостаза клетки. Ими теоретически и экспериментально обоснованы новые параметры количественного описания окислительно-восстановительного состояния клетки – эффективный редокс-потенциал и редокс-буферная емкость.

Сергей Николаевич внес значительный вклад в науку:

- установил новые свойства углеводных детерминант клеток и новые явления с участием углеводов и углеводсвязывающих белков;

• сформулировал и обосновал ряд новых научных положений клеточной информатики, в том числе положение о сигнальной роли пероксида водорода;

• разработал ряд принципов создания новых вычислительных устройств типа нейропроцессоров с использованием ансамблей живых нейронов и полупроводниковых электронных устройств;

• установил новые закономерности обучения биологических нейронных сетей;

• впервые обнаружил люминесценцию азотистых оснований, нуклеиновых кислот и продуктов перекисного окисления липидов и установил ее механизмы;

• исследовал механизмы функционирования клеток в изменяющихся физико-химических условиях, в том числе и при экстремальных условиях среды;

• разработал ряд методов диагностики заболеваний и тестирования фармакологических препаратов;

• предложил и разработал ряд оригинальных новых биомедицинских технологий, основанных на изучении процессов, связанных с генерацией, регуляцией и утилизацией активных форм кислорода и азота клетками в норме и при ряде патологических состояний, являющихся информативными как для диагностики, так и для терапии заболеваний, связанных с нарушениями иммунитета.

В последние годы С. Н. Черенкевич успешно развивает новые научные направления, в том числе разрабатывает принципы создания новых вычислительных устройств типа нейрочипов и нейропроцессоров на основе сопряжения живых нейронов и полупроводниковых электронных устройств, а также изучает законы обучения и механизмы формирования памяти в нейронных сетях мозга.

С. Н. Черенкевич многое сделал для формирования новых научных направлений и создал в БГУ научную школу в области клеточной и медицинской биофизики и клеточных технологий. Он подготовил 29 кандидатов и 3 докторов наук. С. Н. Черенкевич является автором более 700 публикаций, в том числе 440 основных научных работ, и имеет 5 монографий и 5 учебных пособий (в соавторстве), 48 авторских свидетельств и патентов.

Сергей Николаевич в настоящее время читает лекционные курсы «Физика биосистем», «Физика мембранных систем», «Биофизика клетки», «Физические основы структурной и системной биологии», «Современные проблемы биофизики» для студентов физического факультета. Руководит научной работой студентов и аспирантов.

С. Н. Черенкевич является сопредседателем Белорусского общественного объединения фотобиологов и биофизиков, членом Президиума Научно-методического совета Министерства образования Республики Беларусь, членом редколлегий журналов «Известия Национальной академии наук Беларуси. Серия биологических наук», «Новости медико-биологических наук», «Вестник Гродненского университета», членом ученого совета физического факультета и ученого совета БГУ, членом совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Института биофизики и клеточной инженерии НАН Беларуси, а также соруководителем республиканских научных программ.

За заслуги в развитии высшего образования и многолетний добросовестный труд С. Н. Черенкевич награжден нагрудным знаком «Отличник образования Республики Беларусь» (1999), медалью «За трудовые заслуги» (2011), Почетной грамотой Совета Министров Республики Беларусь (2016). Он награждался почетными грамотами Министерства образования Республики Беларусь, Национальной академии наук Беларуси и Белорусского государственного университета. Ему присвоено звание «Заслуженный работник БГУ».

Преподаватели, сотрудники и студенты физического факультета и коллектив кафедры биофизики, редколлегия журнала Белорусского государственного университета «Физика» сердечно поздравляют Сергея Николаевича с юбилеем, желают ему крепкого здоровья и новых творческих успехов.

Василий Григорьевич ШЕПЕЛЕВИЧ

Vasili Grigorievich SHEPELEVICH

Исполнилось 70 лет известному белорусскому физику, доктору физико-математических наук профессору кафедры физики твердого тела физического факультета БГУ Василию Григорьевичу Шепелевичу.

В. Г. Шепелевич родился 19 января 1947 г. в д. Блужа Минской области. После окончания школы при МГУ в 1965 г. он поступил на физический факультет БГУ, который с отличием окончил в 1970 г., и приступил к работе на кафедре физики твердого тела. С 1972 по 1976 г. В. Г. Шепелевич обучался в аспирантуре, а в 1976 г. успешно защитил диссертацию на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности «Физика твердого тела» на тему «Исследование процессов переноса в висмуте и его сплавах при пластической деформации». В 1992 г. им защищена диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук на тему «Модифицирование структуры и свойств полуметаллов и их сплавов сверхбыстрой закалкой из расплава». В 1984 г. В. Г. Шепелевичу присвоено ученое звание доцента, а в 1994 г. – ученое звание профессора. В 1994 г. он избран действительным членом Нью-Йоркской академии наук.

Область научных интересов профессора В. Г. Шепелевича связана с получением материалов в сильнонеравновесных условиях, исследованием их структуры, физических свойств и стабильности, а также изготовлением на их основе технически важных устройств.

В. Г. Шепелевич внес весомый вклад в науку:

- впервые исследовал влияние пластической деформации на параметры носителей заряда висмута и его сплавов с сурьмой и другими легирующими элементами;
- провел исследования структуры и физических свойств широкого круга материалов, полученных высокоскоростной кристаллизацией;
- методом высокоскоростного затвердевания создал новые алюминиевые сплавы, характеризующиеся повышенной жаропрочностью, которые защищены патентами;
- на основе полученных результатов по исследованию свойств полуметаллов создал устройства на основе миниатюрных преобразователей Холла;
- разработал и запатентовал магнитные системы для датчиков механических величин.

Многолетний опыт сотрудничества В. Г. Шепелевича с Институтом космических исследований РАН (Россия) дал возможность определить высокую отдачу использования эффекта Холла для создания прецизионных механоэлектрических преобразователей. Под руководством В. Г. Шепелевича для организации НПО «Прометей» были разработаны магнитные системы датчиков механических величин на основе миниатюрных преобразователей Холла, изготовлена, аттестована на уровне ГОСТа и внедрена партия из 50 сенсоров, в том числе комплекс разработанных и произведенных сенсоров промышленных роботов, который был отмечен дипломом 1-й степени ВДНХ Беларуси. К настоящему времени различные варианты созданных комплексов миниатюрных сенсоров и электронных наносистем, функционирующих на основе эффекта Холла, защищены 12 патентами, внедрены и используются в различных организациях Беларуси, России и Украины. Профессор В. Г. Шепелевич является научным руководителем работ по ряду хозяйственных договоров, заданий, выполняемых в рамках ГПНИ. По результатам научно-исследовательской работы им издано 10 монографий, опубликовано более 500 научных работ, получено 18 патентов.

Василий Григорьевич активно участвует в учебном процессе по подготовке специалистов в области материаловедения. Им разработаны учебные программы к специальным курсам «Фононные и электронные процессы в кристаллах», «Фазовые превращения в металлах», «Физическое металловедение», «Физика неравновесных процессов в металлах», 16 новых лабораторных работ и комплекты

задач и тестов к специальным курсам, издано 6 учебных пособий, опубликовано более 40 учебно-методических разработок и научно-методических статей.

В. Г. Шепелевич большое внимание уделяет участию студентов в научно-исследовательской работе. Под его руководством студентами подготовлено более 40 научных докладов для международных и республиканских конференций, совместно со студентами опубликовано 20 научных работ, многие из которых отмечены дипломами республиканских конкурсов. В. Г. Шепелевич ведет активную работу по популяризации знаний среди школьников, неоднократно участвовал в проведении студенческих и школьных олимпиад, проводил занятия в школах юных физиков, оказывал помощь школьникам в подготовке к участию в творческих мероприятиях для юных физиков, в которых его ученики становились победителями. Для школьников издано 5 учебных пособий.

Профессор В. Г. Шепелевич ведет большую работу по подготовке специалистов высшей квалификации. Под его научным руководством защищено 13 кандидатских диссертаций. В. Г. Шепелевич входил в советы по защите диссертаций БГУ, БГПУ имени Максима Танка. В настоящее время он входит в состав советов по защите диссертаций в Институте физики твердого тела и полупроводников и Институте прикладной физики НАН Беларуси.

Высокая научная квалификация, организованность и настойчивость в достижении поставленных целей, активная жизненная позиция, внимание к людям и бескорыстная помощь своим ученикам снискали Василию Григорьевичу заслуженный авторитет и глубокое уважение коллег и научных кругов страны.

Коллектив кафедры физики твердого тела от всей души поздравляет Василия Григорьевича Шепелевича с юбилеем и желает ему крепкого здоровья, счастья, новых творческих успехов на научно-педагогической ниве.

СОДЕРЖАНИЕ

ОПТИКА И СПЕКТРОСКОПИЯ

Гончаренко И. А., Кабанова О. С., Мельникова Е. А., Романов О. Г., Рушнова И. И., Толстик А. Л. Электрически контролируемые анизотропные жидкокристаллические волноводы 4

Воропай Е. С., Самцов М. П., Ляшенко Л. С., Бутвиловский А. В., Гайфуллина В. Р., Бобкова М. В. Лазерно-индуцированная флуоресцентная диагностика кариеса зубов 10

Булойчик Ж. И., Маслова Г. Т., Корзюк В. В., Сергей М. А., Мавричев А. С., Державец Л. А. Применение атомно-эмиссионной спектрометрии высохших капель плазмы крови в диагностике и лечении опухолей мозга 17

Патапович М. П., Булойчик Ж. И., Пашковская И. Д., Нечипуренко Н. И., Зажогин А. П. Оценка динамики метаболизма кальция в организме пациентов с ишемией мозга методом атомно-эмиссионной спектрометрии волос 27

Авласевич Н. Т., Буть А. И., Ляликов А. М. Голографический интерферометр для контроля прозрачных подложек дифракционных оптических элементов 34

ФИЗИКА ЯДРА И ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ЧАСТИЦ

Шёлковый Д. В., Леонов А. В., Феранчук И. Д., Анищик В. М., Понарядов В. В., Евтухович П. Г. Моделирование трекера на основе строу-трубок для эксперимента COMET 41

ФИЗИКА ЛАЗЕРОВ

Буров Л. И., Горбацевич А. С., Лобацевич П. М. Роль спонтанного испускания в формировании поляризованного излучения VCSEL 50

Горбацевич А. С., Новицкая Р. И., Сташкевич И. В. Разгрузка резонатора посредством генерации второй гармоники 57

ФИЗИКА И ТЕХНИКА ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Анищик В. М., Горушко В. А., Пилипенко В. А., Понарядов В. В., Солодуха В. А. Применение быстрой термической обработки для отжига ионно-легированных слоев в поликремнии 63

Акобирова А. Т., Головчук В. И., Лукашевич М. Г., Султонов Н. С., Хамрокулов Р. Б. Морфология поверхности пленок теллурида кадмия, полученных методом вакуумного напыления на подложках из кремния и теллурида кадмия 69

ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

Шепелевич В. Г. Микроструктура и микротвердость быстрозатвердевшего сплава $Bi_{51}Sn_{26}In_{23}$ 76

Ануфрик С. С., Курьян Н. Н., Зноско К. Ф., Жукова И. И. Модификация химического состава и повышение износостойкости полуфриттовой глазури напольной керамической плитки путем добавления плавленого корунда 83

Рокицкая Г. В., Шут Н. И., Рокицкий М. А. Определение параметров фазовых нестабильностей системы пентапласт – AgI 95

Черенда Н. Н., Малашевич А. А., Углов В. В., Асташинский В. М., Кузьмицкий А. М. Структура и фазовый состав поверхностного слоя стали У9, легированного атомами хрома под действием компрессионных плазменных потоков 102

Гусакова О. В., Шепелевич В. Г., Гусакова С. В. Микроструктура быстрозатвердевшего сплава $Bi_{34}Sn_{63}Ag_3$ ... 108

НАШИ ЮБИЛЯРЫ

Сергей Николаевич Черенкевич 114

Василий Григорьевич Шепелевич 116

CONTENTS

OPTICS AND SPECTROSCOPY

Goncharenko I. A., Kabanova O. S., Melnikova E. A., Romanov O. G., Rushnova I. I., Tolstik A. L. Electrically controlled anisotropic liquid crystal waveguides 4

Voropay E. S., Samtsov M. P., Lyashenko L. S., Butvilovsky A. V., Haifulina V. R., Bobkova M. V. Laser-induced fluorescent diagnostics of dental caries 10

Buloichik J. I., Maslova G. T., Korzyuk V. V., Sergei M. A., Mavrichev A. S., Derzhavets L. A. Using of atomic-emission spectrometry of the dried blood plasma drops in diagnosis and treatment of brain tumors 17

Patapovich M. P., Buloichik J. I., Pashkovskaya I. D., Nechipurenko N. I., Zajogin A. P. Estimation of the calcium metabolism dynamics for brain ischemic patients using atomic-emission spectrometry of human hair ... 27

Avlasevich N. T., Buts A. I., Lialikau A. M. Holographic interferometer for controlling transparent substrates of diffractive optical elements 34

ATOMIC NUCLEUS AND ELEMENTARY PARTICLE PHYSICS

Shoukavy D. V., Leonau A. U., Feranchuk I. D., Anishchik V. M., Ponariadov V. V., Evtoukhovitch P. G. Modeling of the straw tube tracker for the COMET experiment 41

LASER PHYSICS

Burov L. I., Gorbatsevich A. S., Lobatsevich P. M. The effect of spontaneous emission on the VCSEL laser output polarization 50

Gorbatsevich A. S., Navitskaya R. I., Stashkevich I. V. Cavity dumping by the second harmonic generation 57

SEMICONDUCTOR PHYSICS AND ENGINEERING

Anishchik V. M., Harushka V. A., Pilipenka U. A., Ponariadov V. V., Saladukha V. A. Application of the rapid thermal treatment for annealing the ion-doped layers of polysilicon 63

Akobirova A. T., Halauchyk V. I., Lukashevich M. G., Sultonov N. S., Hamroqulov R. B. Surface morphology of cadmium telluride films prepared by vacuum sputtering on the silicon and cadmium telluride substrates 69

CONDENSED STATE PHYSICS

Shepelevich V. G. Microstructure and microhardness of rapidly solidified $Bi_{51}Sn_{26}In_{23}$ alloy 76

Anufrik S. S., Kurian N. N., Znosko C. F., Zhukova I. I. Modification of the chemical structure and the wear-resistance improvement of semifritted glaze of floor ceramic tiles by addition of fused corundum 83

Rokitskaya G. V., Shut N. I., Rokitskiy M. A. Determination of the phase instability parameters for penton – AgI system 95

Cherenda N. N., Malashevich A. A., Uglov V. V., Astashynski V. M., Kuzmitski A. M. The structure and phase composition of the U9 steel surface layer alloyed with chromium atoms under the action of compression plasma flows 102

Gusakova O. V., Shepelevich V. G., Gusakova S. V. Microstructure of the rapidly solidified alloy $Bi_{34}Sn_{63}Ag_3$ ... 108

OUR JUBILEE

Sergey Nikolaevich Cherenkevich 114

Vasili Grigorievich Shepelevich 116

Журнал включен Высшей аттестационной комиссией Республики Беларусь в Перечень научных изданий для опубликования результатов диссертационных исследований по физико-математическим наукам (в области теоретической, экспериментальной и прикладной физики).

Журнал включен в библиографическую базу данных научных публикаций «Российский индекс научного цитирования» (РИНЦ).

Журнал Белорусского государственного университета. Физика. № 2. 2017

Учредитель:
Белорусский государственный университет

Юридический адрес: пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск.
Почтовый адрес: ул. Кальварийская, 9, каб. 636, 637, 220004, г. Минск.
Тел. 259-70-74, 259-70-75.
E-mail: vestnikbsu@mail.ru
vestnikbsu@bsu.by

«Журнал Белорусского государственного университета. Физика» издается с января 1969 г. До 2017 г. выходил под названием «Вестник БГУ. Серия 1, Физика. Математика. Информатика» (ISSN 1561-834X).

Редактор *Е. В. Павлова*
Технический редактор *В. В. Кильдишева*
Корректор *Л. А. Меркуль*

Подписано в печать 02.06.2017.
Тираж 150 экз. Заказ 333.

Республиканское унитарное предприятие «Издательский центр Белорусского государственного университета».
ЛП № 02330/117 от 14.04.2014.
Ул. Красноармейская, 6, 220030, Минск.

© БГУ, 2017

Journal of the Belarusian State University. Physics. No. 2. 2017

Founder:
Belarusian State University

Registered address: Nezavisimosti ave., 4, 220030, Minsk.
Correspondence address: Kal'variiskaya str., 9, office 636, 637, 220004, Minsk.
Tel. 259-70-74, 259-70-75.
E-mail: vestnikbsu@mail.ru
vestnikbsu@bsu.by

«Journal of the Belarusian State University. Physics» published since January, 1969.
Until 2017 named «Vestnik BGU. Seriya 1, Fizika. Matematika. Informatika» (ISSN 1561-834X).

Editor *E. V. Pavlova*
Technical editor *V. V. Kil'disheva*
Proofreader *L. A. Merkul'*

Signed print 02.06.2017.
Edition 150 copies. Order number 333.

Publishing Center of BSU.
License for publishing No. 02330/117, 14 April, 2014.
Krasnoarmeiskaya str., 6, 220030, Minsk.

© BSU, 2017