

Правительство Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
(СПбГУ)

Индекс УДК 535.33/34
Рег. № НИОКТР АААА-А19-119082790069-6

УТВЕРЖДАЮ
Проректор по научной работе

_____ С. В. Микушев
« ____ » _____ 2024 г.

ОТЧЕТ
О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ
РАЗРАБОТКА МЕТОДИК ИССЛЕДОВАНИЯ, МОДИФИКАЦИИ СВОЙСТВ И
СОЗДАНИЯ ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ
(заключительный)

Руководитель работы:
директор РЦ «Оптические и лазерные
методы исследования вещества», к.ф.-м.н.

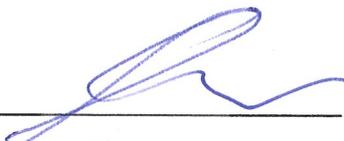


А. В. Курочкин

Санкт-Петербург 2024

СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

Руководитель работы,
Директор РЦ ОЛМИВ



«22» ноября 2024

А. В. Курочкин
(Введение, заключение)

Заместитель директора
РЦ ОЛМИВ



«22» ноября 2024

А. В. Поволоцкая
(Введение, заключение,
реферат, разделы 1.9, 2.17)

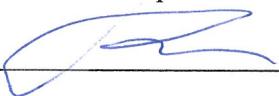
Ведущий специалист РЦ
ОЛМИВ



«22» ноября 2024

А. А. Шимко
(раздел 2.13)

Ведущий специалист РЦ
ОЛМИВ



«22» ноября 2024

Е.Н. Борисов
(раздел 2.16)

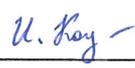
Специалист РЦ ОЛМИВ



«22» ноября 2024

Е. В. Борисов
(раздел 2.14)

Специалист РЦ ОЛМИВ



«22» ноября 2024

И. Е. Колесников
(разделы 1.1, 1.15-1.19, 1.25,
2.15)

Специалист РЦ ОЛМИВ



«22» ноября 2024

С. Ю. Капуткина
(раздел 2.17)

Специалист РЦ ОЛМИВ



«22» ноября 2024

А. А. Михайлова
(раздел 2.13)

Специалист РЦ ОЛМИВ



«22» ноября 2024

Д. В. Панькин
(разделы 1.8, 1.9, 1.21-1.23,
1.26, 2.17)

Специалист РЦ ОЛМИВ



«22» ноября 2024

Г. И. Бикбаева
(раздел 2.14)

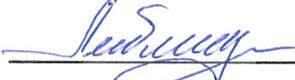
Инженер РЦ ОЛМИВ



«22» ноября 2024

А. А. Калинин
(разделы 1.5, 1.20, 2.16)

Директор РЦ ФМИП



«22» ноября 2024

С. В. Лебедев
(раздел 2.4)

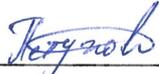
Заместитель директора
РЦ ФМИП



«22» ноября 2024

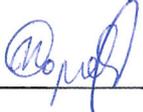
Е. В. Жижин
(разделы 1.2, 1.3, 1.5, 1.6,
1.11- 1.14, 1.27, 2.5)

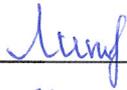
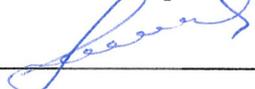
Ведущий специалист РЦ
ФМИП

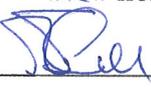


«22» ноября 2024

А. Е. Петухов
(раздел 2.4)

Инженер-исследователь РЦ ФМИП	 _____	А.В. Королева (разделы 1.2,1.3, 1.5, 1.6, 1.11- 1.13, 2.5)
Инженер-исследователь РЦ ФМИП	«22» ноября 2024	Д. А. Пудиков (разделы 1.14, 1.27, 2.4)
Инженер-исследователь РЦ ФМИП	 _____	Убович Милош (раздел 2.5)
Инженер-исследователь РЦ ФМИП	«22» ноября 2024	Е. А. Дубов (разделы 1.14, 2.5)
Инженер РЦ ФМИП	 _____	П. Ю. Сердобинцев (раздел 2.4)
Ведущий специалист РЦ ТИКМИ	«22» ноября 2024	В. А. Новаковский (разделы 2.7-2.10)
Ведущий инженер РЦ ТИКМИ	 _____	М. В. Числов (разделы 2.10, 2.11)
Инженер РЦ ТИКМИ	«22» ноября 2024	Ю. А. Ануфриков (разделы 1.10,1.24, 2.6)
Инженер РЦ ТИКМИ	 _____	Т. Г. Степанова (раздел 2.9)
Инженер РЦ ТИКМИ	«22» ноября 2024	М. С. Мышенков (раздел 1.10)
Инженер РЦ ТИКМИ	 _____	Т. Д. Мышковская (раздел 2.7)
Инженер РЦ ТИКМИ	«22» ноября 2024	А. Ю. Шашерина (разделы 1.10, 2.12)
Ведущий специалист РЦ НФМ	 _____	Б. В. Строганов (разделы 2.2, 2.3)
Ведущий специалист РЦ НФМ	«22» ноября 2024	Ю. П. Ефимов (раздел 2.1)
Ведущий специалист РЦ НФМ	 _____	С. А. Елисеев (раздел 2.1)
	«22» ноября 2024	

Ведущий специалист РЦ НФМ	 _____	В. А. Ловцюс (раздел 2.1)
	«22» ноября 2024	
Специалист РЦ НФМ	 _____	М. С. Ложкин (раздел 2.1)
	«22» ноября 2024	
Заместитель директора Научного Парка	 _____	Е. Н. Мосягина (раздел 2.1)
	«22» ноября 2024	
Ведущий специалист Службы обеспечения	 _____	А. Ф. Иванов (раздел 2.3)
	«22» ноября 2024	
Инженер РОЦ Физика	 _____	И. А. Шипицина (раздел 2.3)
	«22» ноября 2024	
Инженер РОЦ Физика	 _____	А. О. Петрова (раздел 2.4)
	«22» ноября 2024	
Специалист РОЦ Физика	 _____	К. П. Дьяченко (раздел 2.5)
	«22» ноября 2024	
Специалист РОЦ Физика	 _____	Л. А. Литвинов (раздел 2.6)
	«22» ноября 2024	
Специалист РОЦ Физика	 _____	Д. Д. Решетников (раздел 2.7)
	«22» ноября 2024	
Специалист Криогенный отдел	 _____	Н. П. Мишенькина (раздел 2.8)
	«22» ноября 2024	
Специалист	 _____	В. А. Медведев (раздел 2.10)
	«22» ноября 2024	
Специалист	 _____	А. В. Баева (раздел 2.11)
	«22» ноября 2024	
Инженер	 _____	С. М. Дёмин (раздел 2.12)
	«22» ноября 2024	
Специалист	 _____	Э. Р. Зинатуллин (раздел 2.13)
	«22» ноября 2024	
Инженер	 _____	В. М. Кузнецов (раздел 2.14)
	«22» ноября 2024	

Инженер	 _____	А. В. Назаренко (раздел 2.15)
	«22» ноября 2024	
Ведущий инженер	 _____	А. Ю. Скобло (раздел 2.16)
	«22» ноября 2024	
Заместитель директора	 _____	А. Г. Смирнов (раздел 2.17)
	«22» ноября 2024	
Специалист	 _____	В. С. Тютюков (раздел 2.1)
	«22» ноября 2024	
Нормоконтроль	_____	А. М. Буруруев
	« » ноября 2024	

РЕФЕРАТ

Отчет 203 с., 135 рис., 9 табл., 113 источников.

УГЛЕРОДНЫЕ ТОЧКИ, МАГНЕТРОННОЕ РАСПЫЛЕНИЕ, ЛИТИЙ-ИОННЫЕ АККУМУЛЯТОРЫ, СТЕКЛОКЕРАМИКА, ИЗОТЕРМИЧЕСКАЯ КАЛОРИМЕТРИЯ, ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ, ЛЮМИНЕСЦЕНТНАЯ ТЕРМОМЕТРИЯ, БОЛЬЦМАНОВСКАЯ ТЕРМОМЕТРИЯ, ХЕМОСЕНСОРЫ, ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ: углеродные точки, легированные N,O, функционализированные L-цистеином; пленки NiO, выращенных методом магнетронного распыления на постоянном токе; углеродные точки на основе ацетилацетона; боргидрид натрия; цинк; легированные азотом углеродные квантовые точки, полученные из лимонной кислоты и l-фенилаланина; стеклокерамика $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{GeO}_2$; модифицированный портландцемент; смешанные галогенидные перовскитные нанокристаллы; композитные пленки $\text{In}_2\text{O}_3\text{Ga}_2\text{O}_3$; углеродные точки, обогащенные азотом; ультратонкие пленки фуран-фениленового СО-олигомера; кремний; оксид цинка; комплексы марганца(II) на основе пиридил- и хинолилсодержащих диалкилфосфиноксидов; люминесцентные комплексы с различными ядрами Cu_4I_4 на основе пиридилфеноксарсинов; моноклинные наночастицы Y_2O_3 и $\text{Y}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$, легированные Eu^{3+} ; модифицированные 2,3-бис(тиенил)хиноксалиновые флуорофоры; безводный ацетат лантана; объемный и монослой g- C_3N_4 и гетероструктуры g- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{MoS}_2$; флуоресцентный гидрогель с квантовыми точками углерода; люминофор $\text{Na}_2\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$: Eu^{2+} , Mn^{2+} ; Fe-Mn; квантовые точки на основе GaAs/AlGaAs; тонкие плёнки титаната бария; пленки металлов, полученные методом магнетронного распыления; гетероструктуры ZnTe/CdTe; нанокристаллические частицы $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, Tb^{3+} ; стекла системы Ga-Ge-S.

МЕТОДОЛОГИЯ ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТЫ: метод магнетронного распыления на постоянном токе; каталитический гидролиз; спектроскопические методы; структурный анализ; рентгенофлуоресцентные методы исследования; метод изотермической калориметрии; катодолюминесцентная термометрия; Больцмановская термометрия; метод заполнения нанопор; техника регистрации оптически стимулированного электронного парамагнитного резонанса; регистрация ядерного магнитного резонанса методом фарадеевского вращения в условиях оптической ориентации; метод магнетронного распыления; методика калориметрического исследования систем с фазовой неоднородностью; модулированная дифференциальная сканирующая калориметрия; метод квадрупольной масс-спектрометрии; прецизионный термический анализ; спектроскопия

диффузного отражения; метод спектроскопии комбинационного рассеяния света; метод экситонного отражения.

ЦЕЛЬ РАБОТЫ: комплексное решение проблем фундаментальной и прикладной физики, химии и биологии, а также решение междисциплинарных задач. Разработка методик, направленных на исследование, модификацию функциональных свойств и создание новых и ранее известных веществ и материалов, способных обеспечить широкие перспективы в модернизации и развитии современных технологий.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ: В результате выполнения шестого этапа проекта опубликовано 26 статей в периодических изданиях, индексируемые в WoS и Scopus, 1 патент и 17 методических статей.

За весь период выполнения проекта с 2019 по 2024 годы опубликовано 162 статьи в периодических изданиях, индексируемые в WoS и Scopus, 10 патентов и 107 методических статей.

Описана одна из методик создания массива квантовых точек в установке молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ), использующая эффект травления GaAs каплями Ga в присутствии As, известный, как травление, локализованное в капле (local droplet etching). При травлении на поверхности образуется массив нанопор (nanoholes), который зарастается последовательными слоями AlGaAs/GaAs/AlGaAs, в результате чего формируются квантовые точки.

Разработан вариант техники получения спектров оптически стимулированного электронного парамагнитного резонанса ЭПР (далее ОСЭПР), в котором сигнал прецессии стимулируется поляризационной модуляцией пучка, длина которого настроена близко к резонансу (зоне поглощения) исследуемого парамагнетика.

Экспериментально разработана и апробирована техника регистрации ядерного магнитного резонанса методом фарадеевского вращения в условиях оптической ориентации. Техника отличается способом детектирования от развитого метода оптического детектирования ядерного магнитного резонанса. Примечательно, что лазерный луч, который используется для оптической ориентации, является и способом детектирования.

Разработана и апробирована методика подготовки поверхности высокочистых ориентированных тонких плёнок титаната бария в условиях сверхвысокого вакуума.

Продемонстрированы преимущества перемещения в разреженной среде пленок металлов, полученных методом магнетронного распыления.

Разработаны методики калориметрического исследования систем с фазовой неоднородностью, методика термического анализа смазочно-охлаждающих жидкостей и

методика калориметрического определения функциональных свойств текстильных материалов.

Исследовано влияние ионов неодима на светочувствительность фототерморелаксационного стекла, влияние температуры отжига на физические свойства тонких пленок NiO, выращенных методом магнетронного распыления на постоянном токе. Исследован механизм действия атранорина как ингибитора АКТ-киназы.

Синтезированы зеленые и красные эмиссионные хиральные углеродные точки, легированные N, O, функционализированные L-цистеином, амфифильные углеродные точки на основе ацетилацетона, легированные азотом углеродные квантовые точки, а также полученные из лимонной кислоты и l-фенилаланина, комплексы марганца(II) на основе пиридил- и хинолилсодержащих диалкилфосфиноксидов.

Проведено исследование образцов с железомарганцевых образований, широко распространенных в водной среде Земли. В качестве конкретных образцов в данной работе изучены Fe-Mn корки гидротермальных полей вблизи подводного вулкана Пюи-де-Фоль (рифтовая долина Срединно-Атлантического хребта). Было проведено комплексное исследование химического и минералогического состава с привлечением таких методов анализа как: оптическая и электронная микроскопия с энергодисперсионными анализом, рентгеновская порошковая дифракция, рентгенофлуоресцентный анализ, спектроскопия комбинационного рассеяния света и спектроскопия ИК поглощения с Фурье-преобразованием, газовая хроматография-масс-спектрометрия (ГХ-МС)) и методы изучения магнитных свойств (статические и резонансные методы, в том числе при криогенных температурах) образцов.

Исследованы динамически стабильные объемные и монослойные g-C₃N₄ и гетероструктуры g-C₃N₄/MoS₂. Обнаружено, что объемный g-C₃N₄ является непрямозонным полупроводником, демонстрирующим переход из непрямой запрещенной зоны в прямую при уменьшении размерности. В случае гетероструктуры анализ парциальной плотности состояний показал перенос заряда от ионов азота в g-C₃N₄ к слою MoS₂.

Разработано многослойное термоэмиссионное защитное покрытие для детали из жаропрочного сплава. Изобретение относится к покрытию детали из жаропрочного сплава и может быть использовано при изготовлении деталей газовой турбины газотурбинных установок (ГТУ) и газотурбинных двигателей (ГД), в частности турбинных лопаток или теплозащитных экранов, или других объектов, испытывающих нагрев со стороны обтекающего их высокотемпературного потока газа.

Представлены результаты методических разработок следующих ресурсных центров Научного парка СПбГУ: «Оптические и лазерные методы исследования вещества», «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования», «Физические методы исследования поверхности» и «Наноконструирование фотоактивных материалов».

ОСНОВНЫЕ КОНСТРУКТИВНЫЕ, ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ И ТЕХНИКО-ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ: Легирование неодимом фототерморефрактивного (ФТР) стекла приводит к быстрой безызлучательной депопуляции возбужденных состояний ионов церия, которые ответственны за фоточувствительность стекла. Установлено, что при увеличении концентрации Nd_2O_3 от 0 до 2 мол.%, среднее время жизни ионов церия уменьшается с 44,5 до 28 нс, а эффективность переноса энергии достигает 37 %. Также было обнаружено, что резонансный перенос энергии Ферстера может конкурировать с другими механизмами релаксации и Ферстеровское расстояние для пары $\text{Ce}^{3+}\text{-Nd}^{3+}$ в стекле ФТР составляет $\sim 0,33$ нм.

После модификации молекулами L-цистеина обработанные хиральные углеродные точки демонстрируют интенсивный хиральный сигнал в области 200–300 нм с фактором диссимметрии до $2,3 \times 10^{-4}$ и высокими квантовыми выходами фотолюминесценции 19% и 15% для зеленых и красных эмиссионных полос соответственно.

Осажденные пленки NiO имеют поликристаллическую структуру с предпочтительной ориентацией (200) для режима низкой мощности разряда и (111) для режима высокой мощности разряда. Полученные пленки NiO демонстрируют улучшение кристалличности после отжига. Обнаружено наличие как степеней окисления Ni^{2+} , так и Ni^{3+} в осажденных пленках. Кроме того, показано, что относительную концентрацию носителей (соотношение площадей пиков $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$) можно контролировать выбором режима приготовления пленки NiO. Осажденные пленки полупрозрачны, а расчетная оптическая ширина запрещенной зоны NiO находится в диапазоне от 3,50 до 3,74 эВ.

Каталитический гидролиз, проведенный в интервале температур 80–120°C при исходных мольных соотношениях $\text{H}_2\text{O}:\text{NaBH}_4 = 3$ и 2,7 и атмосферном давлении, демонстрирует выход водорода 8,3 мас.% и конверсию NaBH_4 96 % при всего лишь 2,3 мас.% CoCl_2 в качестве катализатора. Поскольку полученный конечный состав боратов близок к $[\text{NaVO}_2 \cdot 0,66\text{H}_2\text{O}]$, потенциальный массовый выход водорода в этом процессе может достигать 9,3 мас.%.

При изменении молярного соотношения бензойной кислоты и этилендиамина для амфифильных углеродных точек достигается самый высокий квантовый выход, зарегистрированный до сих пор, 36% в изопропанол. В качестве демонстрации использования разработанных амфифильных углеродных точек в светодиодах были

изготовлены излучающие зеленый свет устройства с инъекцией заряда с широкой полосой излучения с центром на 515 нм, максимальной яркостью 1716 кд/м^{-2} и ССТ 5627 К.

Литий-цинк-германатные стеклокерамики, легированные ионами марганца (Mn), были синтезированы методом объемной кристаллизации. Максимальный квантовый выход для люминесценции в красной области спектра составляет 61%, в зеленой — 23%.

В результате исследований хиральные коллоидные перовскитные нанокристаллы демонстрируют циркулярно поляризованную люминесценцию с факторами диссимметрии до $3,4 \times 10^{-2}$ и квантовым выходом фотолюминесценции до 98 %.

Исследованы фотоэлектрические и структурные свойства композитных пленок $\text{In}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3$, осажденных методом галогенидной газовой эпитаксии на сапфировые подложки. Максимальные внешняя квантовая эффективность и чувствительность композитных пленок $\text{In}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3$, достигнутые при воздействии излучения с длиной волны 214 нм и напряженностью электрического поля 1 кВ/см, составили $3,8 \times 105 \%$ и 660 А/Вт соответственно.

Перовскитные солнечные элементы, обработанные раствором, продемонстрировали огромный рост эффективности преобразования энергии. При оптимизированной концентрации углеродных точек максимальный КПД увеличился на 34% за счет улучшенного тока короткого замыкания и коэффициента заполнения, а устройство сохраняет 87% своей первоначальной эффективности после 6 дней хранения в условиях окружающей среды.

Методом спектроскопии полного тока исследовано формирование пленки соолигомера толщиной 8–10 нм; проанализирован диапазон энергий от 5 до 20 эВ выше EF. Пленки соолигомера фуран-фенилена на поверхности $(\text{SiO}_2)_n\text{-Si}$ имеют доменную структуру с характерным размером доменов $\sim 1 \times 1$ мкм и шероховатостью поверхности внутри домена не более 1 нм. Пленки на поверхности ZnO имеют зернистую структуру с высотой зерен 40–50 нм.

Показано, что непокрытые $m\text{-Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ и наночастицы архитектуры ядро-оболочка $m\text{-Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2$ были успешно использованы в качестве ратиометрических термодатчиков в диапазоне 298–873 К. Покрытие SiO_2 значительно увеличивает интенсивность излучения и время жизни люминесценции, но не оказывает заметного влияния на тепловую чувствительность. Образец $m\text{-Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ имеет лучшие термометрические характеристики $S_T = 0,96 \%$ K^{-1} при 373К и $\delta T = 0,5$ К.

Синтезирован гидрогель полимера полиакриламид с добавкой углеродных квантовых точек (0,1 вес.%). Обнаружено уменьшение интенсивности флуоресценции с

увеличением концентрации Fe^{3+} до ее полного тушения при максимальной концентрации $[\text{Fe}^{3+}] = 6000$ мкМ. Предел обнаружения ионов Fe^{3+} составил 0,124 мкМ.

ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ: Большой интерес к возможностям создания полупроводниковых квантовых точек с заданными свойствами вызван исключительным многообразием их применения: одиночные квантовые представляют собой практическую реализацию атомоподобных систем с дискретным энергетическим спектром, которая является прекрасной моделью для исследования фундаментальных свойств вещества, в то время, как массивы КТ используются в качестве активной среды полупроводниковых лазеров, а также могут рассматриваться как основа для создания кубитов с возможностью дальнейшего применения для решения задач реализации квантовых вычислений в твердотельных системах.

Хиральность играет важную роль в естественном мире и также привлекает большое научное внимание в нанотехнологиях, в частности, спинтронике и биоприложениях. Хиральные углеродные точки являются перспективными наночастицами для зондирования и биовизуализации, поскольку они биосовместимы, экологичны и не содержат токсичных элементов.

Продолжающееся развитие углеродных точек для различных применений требует исследования новых методов их синтеза и поверхностной функционализации. Для изготовления фотонных устройств, помимо очевидного требования яркой люминесценции, углеродные точки также должны быть растворимы в неполярных растворителях, используемых для чернильной печати их функциональных слоев.

Обработанные перовскитные солнечные элементы продемонстрировали огромный рост эффективности преобразования энергии. Высококачественный, бездефектный активный слой на основе перовскита является ключевым моментом для повышения производительности PSC. Введение добавок и промежуточных слоев оказалось эффективным инструментом для пассивации дефектов поверхности, контроля роста кристаллов и повышения стабильности PSC. Антисольвентная инженерия недавно появилась как новый подход, который направлен на корректировку свойств перовскитного слоя и повышение PCE и стабильности устройств PSC. Здесь мы демонстрируем, что углеродные точки могут служить перспективной добавкой для антисольвентной инженерии.

Активные оптические материалы с собственной хиральностью, в частности, циркулярно поляризованная люминесценция, крайне востребованы для использования в обработке данных, биовизуализации и фотокаталитическом асимметричном синтезе. Для изготовления CPL-активных материалов были предложены кристаллическая структурная

инженерия, хиральная сборка и импринтинг хиральности хиральными лигандами. Первый подход применим к коллоидным перовскитным нанокристаллам, которые привлекают значительное внимание благодаря своим выдающимся оптическим свойствам и высокой настраиваемости. Однако вопросы стабильности хиральных перовскитных NC, контроля запрещенной зоны и достижения высокого квантового выхода фотолюминесценции и фактора диссимметрии излучения одновременно остаются нерешенными.

Оксид никеля является перспективным материалом для применения в прозрачной электронике. Этот полупроводник демонстрирует возможность модификации своих физических свойств в зависимости от способа выращивания и последующей обработки.

Литий-ионные аккумуляторы широко используются в портативных устройствах и электромобилях, и их производство постоянно растет. Старение является основной причиной вывода аккумуляторов из эксплуатации, что приводит к значительному образованию отходов и может потенциально привести к загрязнению воды или почвы. Восстановление емкости старых ячеек может стать прекрасной альтернативой их переработке.

Катодолуминесцентная термометрия для точных измерений температуры *in situ* в просвечивающем электронном микроскопе может быть успешно использован для определения температуры с точностью ~ 5 К, что превосходит многие другие методы измерения температуры *in situ* с помощью просвечивающей электронной микроскопии.

СОДЕРЖАНИЕ

ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ	16
ВВЕДЕНИЕ	17
1 Публикации по тематике проекта	19
1.1 Влияние ионов неодима на светочувствительность фототерморефрактивного стекла	19
1.2 Зеленые и красные эмиссионные хиральные углеродные точки, легированные N,O, функционализированные L-цистеином	20
1.3 Влияние температуры отжига на физические свойства тонких пленок NiO, выращенных методом магнетронного распыления на постоянном токе	21
1.4 Реакция NaBH_4 и NaB(OH)_4 как способ увеличения выхода водорода при каталитическом гидролизе боргидрида натрия водой	22
1.5 Амфифильные углеродные точки на основе ацетилацетона	23
1.6 Коррозия диффузионных цинковых покрытий в нейтральных хлоридных растворах	24
1.7 Заправка электролитом как способ восстановления емкости старых литий-ионных аккумуляторов	25
1.8 Легированные азотом углеродные квантовые точки, полученные из лимонной кислоты и l-фенилаланина	26
1.9 Преобразование валентного состояния марганцевых ионов в стеклокерамике $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{GeO}_2$. Исследование спектроскопическими, структурными, ЭПР и рентгенофлуоресцентными методами	27
1.10 Характеризация сорбционных процессов в модифицированных портландцементных методом изотермической калориметрии	28
1.11 Мильная циркулярно поляризованная фотолюминесценция от смешанных галогенидных перовскитных нанокристаллов, вызванная анионным хиральностью импринтинга	29
1.12 УФ-детекторы на основе композитных пленок $\text{In}_2\text{O}_3\text{Ga}_2\text{O}_3$	30
1.13 Углеродные точки, обогащенные азотом, как антирастворяющая добавка для фотоэлектрических устройств на основе перовскита	31
1.14 Электронные состояния зоны проводимости ультратонких пленок фуран-фениленового СО-олигомера на поверхности окисленного кремния и послойно выращенного оксида цинка	32

1.15 Является ли двойная эмиссия металлических комплексов подгруппы меди d10 необходимым и достаточным условием для ратиометрической люминесцентной термометрии?	33
1.16 Комплексы марганца(II) на основе пиридил- и хинолилсодержащих диалкилфосфиноксидов	34
1.17 Катодолюминесцентная термометрия для точных измерений температуры in situ в просвечивающем электронном микроскопе	35
1.18 Дизайн люминесцентных комплексов с различными ядрами Cu ₄ I ₄ на основе пиридилфеноксарсинов.....	36
1.19 Больцмановская термометрия: моноклинные наночастицы Y ₂ O ₃ и Y ₂ O ₃ @SiO ₂ , легированные Eu ³⁺	37
1.20 Модифицированные 2,3-бис(тиенил)хиноксалиновые флуорофоры как потенциальные хемосенсоры	38
1.21 Синтез безводного ацетата лантана. Анализ его структурных, термических и электронных свойств.....	39
1.22 Электронные переходы и колебательные свойства объемного и монослоя g-C ₃ N ₄ и гетероструктуры g-C ₃ N ₄ /MoS ₂ при исследовании в рамках теории функционала плотности	41
1.23 Флуоресцентный гидрогель с квантовыми точками углерода для обнаружения ионов Fe ³⁺	42
1.24 Исследование механизма действия атранорина как ингибитора АКТ-киназы....	43
1.25 Термостойкий узкополосный зеленый люминофор Na ₂ MgAl ₁₀ O ₁₇ : Eu ²⁺ , Mn ²⁺ для применения в светодиодах NUV-диапазона	44
1.26 Биогенное происхождение Fe-Mn корок из гидротермальных полей срединно-атлантического хребта, район вулкана Пюи-де-Фоль	45
1.27 Многослойное термоэмиссионное защитное покрытие для детали из жаропрочного сплава	47
2. Разработанные методики	48
2.1 Создание квантовых точек на основе GaAs/AlGaAs методом заполнения нанопор	48
2.2 Техника регистрации оптически стимулированного электронного парамагнитного резонанса	53
2.3 Регистрация ядерного магнитного резонанса методом фарадеевского вращения в условиях оптической ориентации.....	63

2.4 Подготовка поверхности высокочистых ориентированных тонких плёнок титаната бария в условиях сверхвысокого вакуума.....	68
2.5 Преимущество перемещения в разреженной среде пленок металлов, полученных методом магнетронного распыления.....	74
2.6 Методика калориметрического исследования систем с фазовой неоднородностью	85
2.7 Анализ комплексных физико-химических процессов с помощью модулированной дифференциальной сканирующей калориметрии	92
2.8 Идентификация газообразных продуктов термодеструкции материалов методом квадрупольной масс-спектрометрии	104
2.9 Прецизионный термический анализ полимерных и композиционных материалов	115
2.10 Методика термического анализа смазочно-охлаждающих жидкостей	123
2.11 Рекомендации по подбору условий переходных этапов температурной программы для достижения высокой воспроизводимости данных ТГА и ДСК.....	133
2.12 Калориметрические определения функциональных свойств текстильных материалов.....	144
2.13 Спектроскопия диффузного отражения поверхности реструктурированной биологической ткани.....	151
2.14 Исследование гетероструктуры znTe/cdTe методами спектроскопии комбинационного рассеяния света и экситонного отражения.....	158
2.15 Реализация люминесцентной термометрии на основе нанокристаллических частиц $Gd_2O_3:Eu^{3+}$, Tb^{3+} для задач микроэлектроники	167
2.16 Лазерный комплекс РЦ ОЛМИВ: часть 7. Взаимодействие лазерного излучения с газовыми средами	178
2.17 Метод спектроскопии комбинационного рассеяния света для изучения структурных особенностей стекол системы Ga-Ge-S	186
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	194
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	196

ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

КТ	- Квантовая точка
МПЭ	- Молекулярно-пучковая эпитаксия
ЭПР	- Электронный парамагнитный резонанс
ОДЭПР	- Оптически детектируемый электронный парамагнитный резонанс
СПФ	- Спектроскопия поляризационных флуктуаций
ОСЭПР	- Оптически стимулированный электронный парамагнитный резонанс
ЯМР	- Ядерный магнитный резонанс
ЭК	- Электронный компонент
СВВ	- Сверхвысокий вакуум
СЗМ	- Сканирующая зондовая микроскопия
ДМЭ	- Дифракция медленных электронов
СТМ	- Сканирующая туннельная микроскопия
РФЭС	- Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
УВН	- Установка вакуумного напыления
ПАВ	- Поверхностно-активные вещества
ККМ	- Критическая концентрация мицеллообразования
ДСК (DSC)	- Дифференциальная сканирующая калориметрия
ПЭТ	- Полиэтилентерефталат
ТГА (TG)	- Термогравиметрия
ДТА	- Дифференциальный термический анализ
ИК	- Инфракрасное поглощение
СОЖ	- Смазочно-охлаждающая жидкость
СТА (STA)	- Синхронный термический анализ
КРС	- Комбинационное рассеяние света

ВВЕДЕНИЕ

Проект направлен на комплексное решение проблем фундаментальной и прикладной физики, прикладной химии, материаловедения. Разработка методик, направленных на исследование, модификацию функциональных свойств и создание новых и ранее известных веществ и материалов, а также растворов активных фармацевтических субстанций, биоматериалов и полимеров, способна обеспечить широкие перспективы в модернизации и развитии современных технологий.

В настоящее время исследование нанокластерных и композиционных материалов получило широкое развитие благодаря существующим и потенциальным применениям во многих технологических областях, таких как электроника, катализ, магнитное сохранение данных, структурные компоненты и т.п. Нанокompозитные и нанокристаллические металлические и керамические материалы нашли широкое применение в качестве конструкционных элементов и функциональных слоев в современных микроэлектронных устройствах, в качестве твердых износостойких покрытий обрабатывающей промышленности и т.д.

Разработка и изучение наноструктурных материалов, исследование свойств полученных наноструктур в различных условиях являются важными составляющими научно-технического направления. Технологии, обеспечивающие возможность контролируемым образом создавать и модифицировать материалы (в том числе и наноматериалы), а также осуществлять их интеграцию в полноценно функционирующие системы задача современного научно-технологического процесса.

Данный отчет является завершающим шестым этапом. Отчеты за предыдущие пять этапов следующие: 1 этап (2019 г. ID Pure 45034490), 2 этап (2020 г. ID Pure 51098910), 3 этап (2021 г.) – ЕГИСУ НИОКТР 221121400229-2, 4 этап (2022 г.) – ЕГИСУ НИОКТР 222122800149-5, 5 этап (2023 г.) – ЕГИСУ НИОКТР 224020100071-3.

Представленные в данном проекте методики описывают современные приемы и реализацию направлений исследований оптическими, термогравиметрическими, лазерными и другими методами, в том числе в условиях сверхвысокого вакуума для исследования поверхностных структур и композитных материалов, анализа локальной атомной структуры, морфологии, особенностей электронной энергетической и спиновой структуры (оже-электронная спектроскопия, спектроскопия четырехволнового смешения, сверхвысоковакуумная туннельная и атомно-силовая микроскопии).

Представлены новые методы синтеза и изучения свойств материалов – методика создание квантовых точек на основе GaAs/AlGaAs методом заполнения нанопор, метод регистрации оптически стимулированного электронного парамагнитного резонанса, метод

регистрации ядерного магнитного резонанса методом фарадеевского вращения в условиях оптической ориентации, методика подготовки поверхности высокочистых ориентированных тонких плёнок титаната бария в условиях сверхвысокого вакуума, методика калориметрического исследования систем с фазовой неоднородностью, метод анализа комплексных физико-химических процессов с помощью модулированной дифференциальной сканирующей калориметрии, метод идентификации газообразных продуктов термодеструкции материалов методом квадрупольной масс-спектрометрии, методика термического анализа смазочно-охлаждающих жидкостей и т.д.

Изучение свойств современных материалов имеет большее практическое значение, связанное с возможностью их регулирования путем изменения состава материалов и с разработкой оптимальных методов и технологий применения последних в различных областях науки и промышленной индустрии.

Представленные методики органично вписываются в пути дальнейшего развития не только химии, физики, биологии, материаловедения, но и всей науки и производства на ближайшие десятилетия.

1 Публикации по тематике проекта

1.1 Влияние ионов неодима на светочувствительность фототерморефрактивного стекла

Легирование неодимом фототерморефрактивного (ФТР) стекла приводит к быстрой безызлучательной депопуляции возбужденных состояний ионов церия, которые ответственны за фоточувствительность стекла. Безызлучательный перенос энергии от ионов церия к ионам неодима приводит к снижению эффективности генерации фотоэлектронов при УФ-облучении. Исследованы спектры люминесценции и кривые затухания флуоресценции ионов церия при УФ-возбуждении. Также были получены спектры поглощения стекол, позволяющие выделить процессы реабсорбции и безызлучательные механизмы переноса энергии. Установлено, что при увеличении концентрации Nd_2O_3 от 0 до 2 мол.%, среднее время жизни ионов церия уменьшается с 44,5 до 28 нс, а эффективность переноса энергии достигает 37 %. Также было обнаружено, что резонансный перенос энергии Ферстера может конкурировать с другими механизмами релаксации и Ферстеровское расстояние для пары $\text{Ce}^{3+}\text{-Nd}^{3+}$ в стекле ФТР составляет $\sim 0,33$ нм. Данное исследование имеет важные последствия для будущих исследований; так как оно помогает оптимизировать фоточувствительность стекла ФТР и выбрать редкоземельные активаторы.

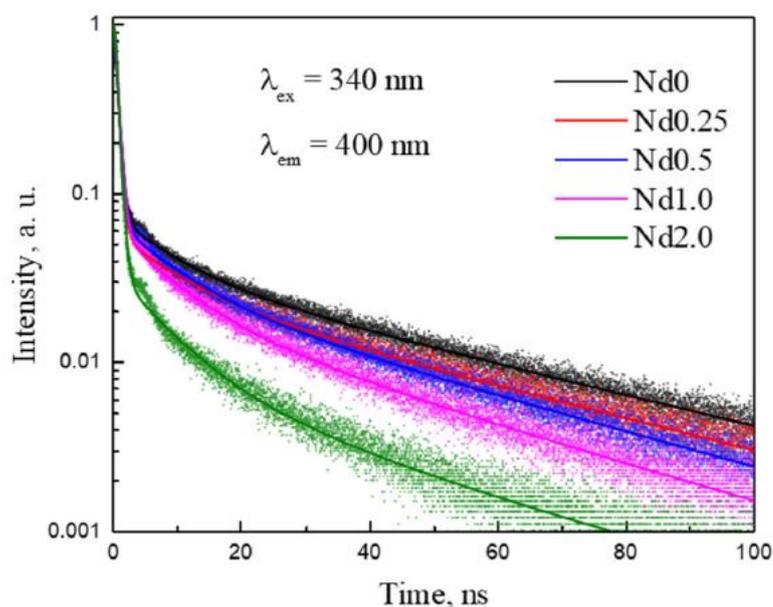


Рисунок 1.1 – Кривые затухания флуоресценции ионов Ce^{3+} в стеклах ФТР, легированных ионами Nd^{3+}

Результаты опубликованы в статье: Khaldoon Nasser, Leonid Mironov, Nikolay Nikonov, Alexander Ignatiev, **Илья Kolesnikov**, Effect of neodymium ions on the photosensitivity of photo-

1.2 Зеленые и красные эмиссионные хиральные углеродные точки, легированные N,O, функционализированные L-цистеином

Хиральность играет важную роль в естественном мире и также привлекает большое научное внимание в нанотехнологиях, в частности, спинтронике и биоприложениях. Хиральные углеродные точки (CD) являются перспективными наночастицами для зондирования и биовизуализации, поскольку они биосовместимы, экологичны и не содержат токсичных элементов. В данном случае зеленые и красные эмиссионные хиральные CD изготавливаются путем поверхностной модификации ахиральных CD при комнатной температуре. После модификации молекулами L-цистеина обработанные CD демонстрируют интенсивный хиральный сигнал в области 200–300 нм с фактором диссимметрии до $2,3 \times 10^{-4}$ и высокими квантовыми выходами фотолюминесценции 19% и 15% для зеленых и красных эмиссионных полос соответственно. Эти CD сохраняют свой хиральный сигнал в различных ионных системах, таких как системы с изменениями pH или в присутствии ионов металлов, наряду с исключительно низкой цитотоксичностью, что делает их потенциальными кандидатами для использования в качестве фотолюминесцентных меток для биологических объектов.

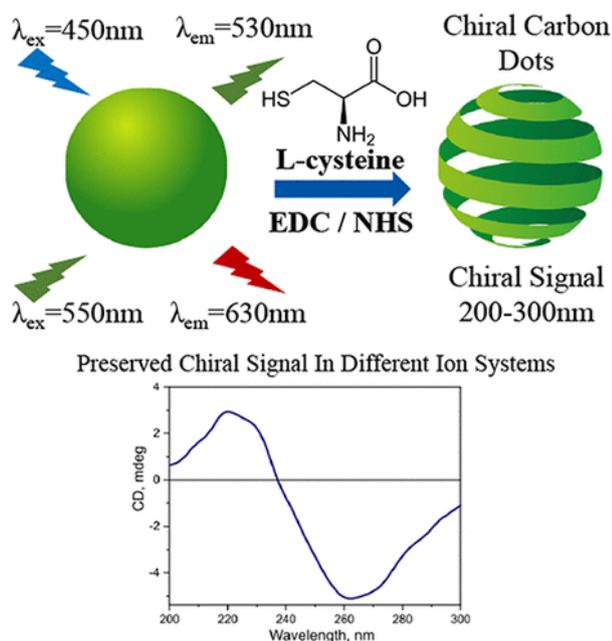


Рисунок 1.2 – Схематическое изображение процесса

Результаты опубликованы в статье: Vedernikova A.A., Miruschenko M. D., Arefina I. A., Xie J., Huang He, Koroleva A.V., Zhizhin E.V., Cherevko S. A., Timin A.S., Mitsova K.A., Shipilovskikh S.A., Ushakova E.V., Green and Red Emissive N,O-Doped Chiral Carbon Dots

1.3 Влияние температуры отжига на физические свойства тонких пленок NiO, выращенных методом магнетронного распыления на постоянном токе

Оксид никеля является перспективным материалом для применения в прозрачной электронике. Этот полупроводник демонстрирует возможность модификации своих физических свойств в зависимости от способа выращивания и последующей обработки. В данной работе сообщается о влиянии мощности разряда при реактивном магнетронном распылении на постоянном токе, а также режимов последующего отжига пленок NiO на их структурные, электрические и оптические свойства. Пленки NiO отжигаются при различных температурах как в кислородсодержащей среде, так и в условиях вакуума. Осажденные пленки NiO имеют поликристаллическую структуру с предпочтительной ориентацией (200) для режима низкой мощности разряда и (111) для режима высокой мощности разряда. Однако полученные пленки NiO демонстрируют улучшение кристалличности после отжига. Обнаружено наличие как степеней окисления Ni²⁺, так и Ni³⁺ в осажденных пленках. Кроме того, показано, что относительную концентрацию носителей (соотношение площадей пиков Ni³⁺/Ni²⁺) можно контролировать выбором режима приготовления пленки NiO. Тенденция изменения этого соотношения соответствует тенденции изменения проводимости пленки и количества свободных носителей заряда. Осажденные пленки полупрозрачны, а расчетная оптическая ширина запрещенной зоны NiO находится в диапазоне от 3,50 до 3,74 эВ.

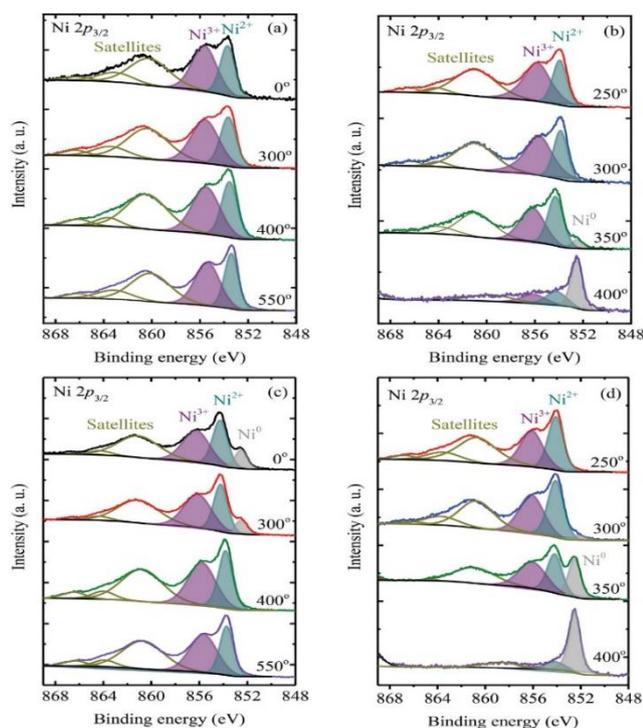


Рисунок 1.3 – РФЭС-спектры основных уровней Ni 2p_{3/2} пленок NiO. а) для режима SP1 и отжига в атмосфере, б) для режима SP1 и отжига в вакууме, с) для режима SP2 и отжига в атмосфере, д) для режима SP2 и отжига в вакууме

Результаты опубликованы в статье: Timoshnev S., Kazakin A., Shubina K., Andreeva V., Fedorenko E., **Koroleva A.**, **Zhizhin E.**, Koval O., Kurinnaya A., Shalin A., Bobrovs V., Enns Y., Annealing temperature effect on the physical properties of NiO thin films grown by DC magnetron sputtering, *Advanced Materials Interfaces*, 2300815, p. 1–13, (2024), (DOI: <https://doi.org/10.1002/admi.202300815>).

1.4 Реакция NaBH₄ и NaB(OH)₄ как способ увеличения выхода водорода при каталитическом гидролизе борогидрида натрия водой

В данной работе тетрагидроксоборат натрия (NaB(OH)₄), являющийся основным продуктом реакции гидролиза NaBH₄ с относительно небольшим избытком воды, изучен в реакции с борогидридом натрия в присутствии катализатора и без него. Установлено, что смеси, состоящие из NaB(OH)₄ и NaBH₄, начинают плавиться при 70 °С с образованием жидкой фазы без разрушения тесного координационного окружения для обоих типов атомов бора. При добавлении к смесям катализатора на основе кобальта наблюдается значительное выделение водорода. Образующимися продуктами являются водород и аморфные бораты с брутто-составом, близким к [NaBO₂·0,75H₂O]. Проведение каталитического гидролиза борогидрида в системе исходного состава H₂O:NaBH₄:катализатор в условиях, аналогичных тем, в которых наблюдалась каталитическая реакция NaBH₄ и NaB(OH)₄, является перспективным способом получения

H_2 , поскольку обеспечивает высокий выход водорода при малых количествах катализатора и атмосферном давлении. Каталитический гидролиз, проведенный в интервале температур 80–120°C при исходных мольных соотношениях $H_2O:NaBH_4 = 3$ и 2,7 и атмосферном давлении, демонстрирует выход водорода 8,3 мас.% и конверсию $NaBH_4$ 96 % при всего лишь 2,3 мас.% $CoCl_2$ в качестве катализатора. Поскольку полученный конечный состав боратов близок к $[NaBO_2 \cdot 0,66H_2O]$, потенциальный массовый выход водорода в этом процессе может достигать 9,3 мас.%.

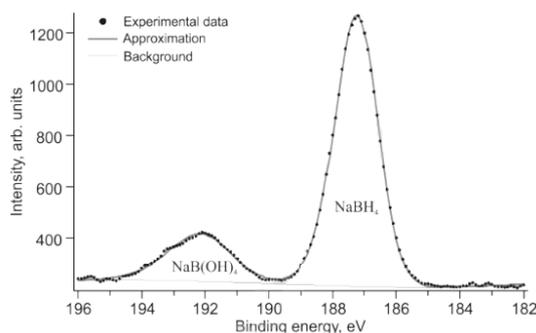


Рисунок 1.4 – РФЭС-спектр В 1s расплавленного и кристаллизованного образца $NaB(OH)_4:NaBH_4=1:3$

Результаты опубликованы в статье: Solovev M.V., Malkov G.V., **Reveguk A.A.**, Antonenko A.O., Elets D.I., Maystro A.S., Buldakov P.Yu., Dobrovolsky Yu.A., Shihovtsev A.V., Tsvetkov M.V., Kravchenko O.V., Reaction of $NaBH_4$ and $NaB(OH)_4$ as a way to increase the yield of hydrogen in catalytic hydrolysis of sodium borohydride by water sputtering, *Fuel*, 363, 130984, (2024), (DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2024.130984>).

1.5 Амфифильные углеродные точки на основе ацетилацетона

Продолжающееся развитие углеродных точек (CD) для различных применений требует исследования новых методов их синтеза и поверхностной функционализации. Для изготовления фотонных устройств, помимо очевидного требования яркой люминесценции, CD также должны быть растворимы в неполярных растворителях, используемых для чернильной печати их функциональных слоев. В работе представлены амфифильные CD, синтезированные из смеси бензойной кислоты и этилендиамина в ацетилацетоне, которые удовлетворяют обоим вышеупомянутым требованиям. Эти CD представляют собой квазисферические наночастицы размером 20–50 нм с алифатическими, карбонильными, амидными, иминными и карбаматными группами на поверхности. Этот широкий спектр поверхностных групп делает их амфифильными и растворимыми в различных веществах, таких как толуол, хлороформ, спирт и вода, с относительной полярностью в диапазоне от 0,002 до 1. При изменении молярного соотношения бензойной кислоты и этилендиамина

для амфифильных CD достигается самый высокий квантовый выход, зарегистрированный до сих пор, 36% в изопропанол. В качестве демонстрации использования разработанных амфифильных CD в светодиодах были изготовлены излучающие зеленый свет устройства с инъекцией заряда с широкой полосой излучения с центром на 515 нм, максимальной яркостью 1716 кд/м^{-2} и ССТ 5627 К. Эти светодиоды являются первыми на основе амфифильных CD. Кроме того, эти CD могут использоваться в качестве люминесцентных чернил и активного материала для солнечных концентраторов.

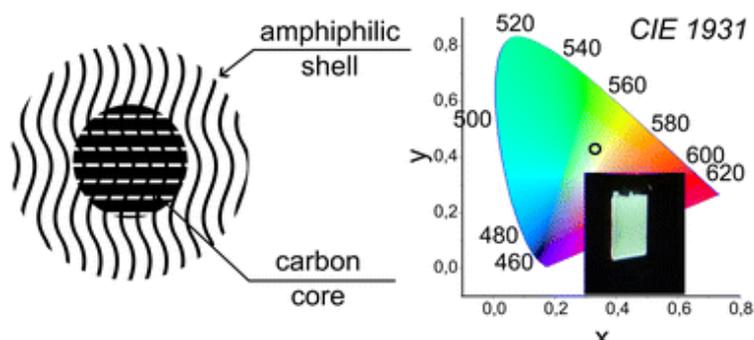


Рисунок 1.5 – Схематическое изображение светодиодов на основе амфифильных углеродных точек

Результаты опубликованы в статье: Cherevko S.A., Stepanidenko E.A., Miruschenko M.D., Zverkov A.M., Mitroshin A.M., Margaryan I.V., Spiridonov I.G., Danilov D.V., **Koroleva A.V.**, **Zhizhin E.V.**, Baidakova M., Sokolov R.V., Sandzhieva M.A., Ushakova E.V. Rogach A., Amphiphilic acetylacetone-based carbon dots, *Journal of Materials Chemistry C*, 12, 3943-3952, (2024), (DOI: <https://doi.org/10.1039/D3TC04675C>).

1.6 Коррозия диффузионных цинковых покрытий в нейтральных хлоридных растворах

Коррозионное поведение диффузионных цинковых покрытий на основе δ -фазы FeZn7^{-10} в растворе 3 мас.% NaCl в воде изучалось электрохимическими и физико-химическими методами. Начальная коррозия покрытий заключается в избирательном растворении цинка из δ -фазы. С увеличением времени воздействия растворяются оба компонента сплава покрытия. Физико-химическая природа и электрохимические свойства слоя продуктов коррозии изучались в условиях одновременного растворения компонентов покрытия. При длительной коррозии покрытий в слое продуктов коррозии может накапливаться железо. При этом изменяется химический состав электролита вблизи электрода и структурно-фазовое состояние продуктов коррозии. После длительной коррозии слой продуктов состоял из оксида цинка и аморфных гидроксидных соединений цинка и железа.

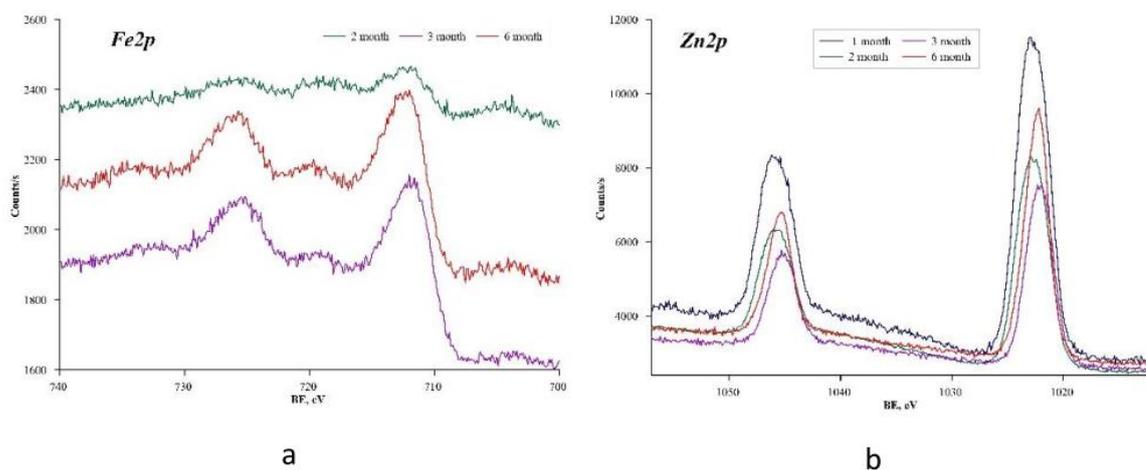


Рисунок 1.6 – РФЭС-спектры продуктов коррозии, образовавшихся на покрытиях ДЗ после выдержки в 3 мас.% Fe2p (a) и Zn2p (b)

Результаты опубликованы в статье: Biryukov A.I., Zakharyevich D.A., Galin R.G., Batmanova T.V., Zhivulin V.E., Ulyanov M.N., Fazlitdinova A.G., **Zhizhin E.V.**, **Koroleva A.V.**, **Kasatkin I.A.**, Kozaderov O.A., Corrosion of diffusion zinc coatings in neutral chloride solutions, *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*, 13, 1, p. 337-356, (2024), (DOI: 10.17675/2305-6894-2024-13-1-17).

1.7 Заправка электролитом как способ восстановления емкости старых литий-ионных аккумуляторов

Литий-ионные аккумуляторы широко используются в портативных устройствах и электромобилях, и их производство постоянно растет. Старение является основной причиной вывода аккумуляторов из эксплуатации, что приводит к значительному образованию отходов и может потенциально привести к загрязнению воды или почвы. Восстановление емкости старых ячеек может стать прекрасной альтернативой их переработке. В этой работе обнаружено, что заправка электролитом восстанавливает емкость литий-ионных ячеек из-за снижения внутреннего импеданса. Прирост емкости зависит от состояния здоровья аккумулятора (SoH) до заправки (20–100%) и незначительно зависит от используемого метода извлечения электролита (извлечение электролита сверхкритическим и при нормальном давлении). Извлечение электролита не влияет ни на состав, ни на электрохимические характеристики активных материалов. Полученные результаты открывают путь для улучшенных применений вторичной жизни литий-ионных аккумуляторов.

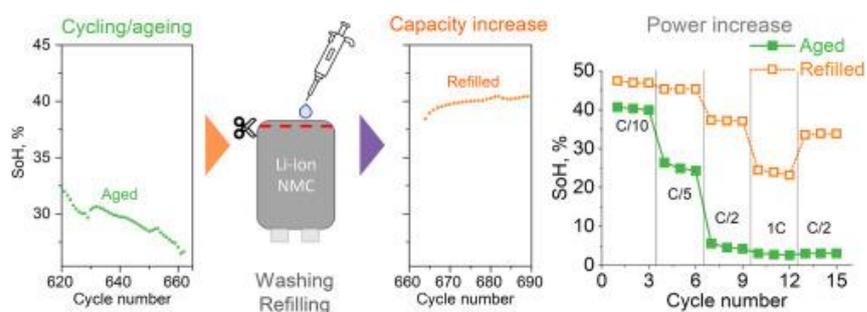


Рисунок 1.7 – Схематическое изображение процесса

Результаты опубликованы в статье: Kuzovchikov S.M., Zefirov V.V., Neudachina V.S., Zakharchenko T.K., Zybkovets A.L., Nikiforov A.A., Gusak D.I., **Reveguk A.**, Kondratenko M.S., Yashina L.V., Itkis D.M., Electrolyte refilling as a way to recover capacity of aged lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources*, 601, 234257, (2024), (DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2024.234257>).

1.8 Легированные азотом углеродные квантовые точки, полученные из лимонной кислоты и L-фенилаланина

В статье демонстрируется возможность гидротермального синтеза фотолюминесцентных гидрофобных углеродных квантовых точек, допированных азотом (далее N-CQD) с использованием лимонной кислоты и L-фенилаланина в качестве прекурсоров. Чтобы найти оптимальные условия их получения, были проведены синтезы при двух температурах, 200 °C и 180 °C, в течение времени, варьирующегося от 2 до 9 часов. В результате было показано, что образцы N-CQD, синтезированные при 200 °C в течение 9 часов, демонстрируют максимальный квантовый выход фотолюминесценции 36,5%, оцененный по их спектру люминесценции. Эти условия были приняты в качестве оптимальных. На снимках, полученных методом просвечивающей электронной микроскопии, было обнаружено, что N-CQD представляют собой почти сферические частицы со средним диаметром 3,4 нм. В ходе анализа спектров УФ-видимого электронного поглощения, колебательных спектров ИК-поглощения в средней ИК области, а также спектров рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии для изучаемых образцов, были установлены функциональные группы на поверхности. При этом было обнаружено отсутствие гидроксильных групп, что обеспечивает гидрофобный характер синтезированных N-CQD. На основании результатов, полученных методами спектроскопии комбинационного рассеяния и УФ-видимого поглощения, было установлено наличие ядра N-CQD, в котором углерод находится в sp^3 - и sp^2 -гибридизациях. На основании спектров рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии в полном диапазоне энергий было обнаружено, что общее количество атомов углерода в структуре N-CQD достигает 85,5%.

Нанокompозитные пленки полимер/N-CQD были приготовлены с использованием полилактида, полисульфона и эпоксидной смолы в качестве матриц. Для таких образцов отмечается интенсивная флуоресценция в синей области видимого спектра, а также высокая степень диспергирования наночастиц N-CQD в полимерных матрицах.



Рисунок 1.8 - Изображение этапов синтеза легированных азотом углеродных квантовых точек

Результаты опубликованы в статье: Kostromin, S., Borodina, A., **Pankin, D.**, Povolotskiy, A., Bronnikov, S, N-doped carbon quantum dots obtained from citric acid and L-phenylalanine //Chemical Physics Letters. – 2024. – Т. 841. – С. 141175. (DOI: 10.1016/j.cplett.2024.141175).

1.9 Преобразование валентного состояния марганцевых ионов в стеклокерамике $\text{Li}_2\text{O-ZnO-GeO}_2$. Исследование спектроскопическими, структурными, ЭПР и рентгенофлуоресцентными методами

В рамках данной работы литий-цинк-германатные стеклокерамики, легированные ионами марганца (Mn), были синтезированы методом объемной кристаллизации. Структурные исследования показывают зарождение различных форм кристаллов германата лития в зависимости от режима изотермической обработки исходного стекла. С ростом температуры термообработки и содержания лития в исходном стекле соотношение $[\text{GeO}_4]/[\text{GeO}_6]$ в зародышеобразующих кристаллических фазах увеличивается. Начальное распределение $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ определяется соотношением $\text{Li}_2\text{O}/\text{ZnO}$ в составе стекла: рост соотношения увеличивает вклад Mn^{4+} по сравнению с Mn^{2+} и Mn^{3+} . Низкотемпературная термообработка исходного стекла приводит к появлению интенсивного излучения в красной области от ионов Mn^{4+} в октаэдрическом окружении. Высокотемпературная термообработка приводит к появлению интенсивному излучению в зеленой области спектра, связанной с ионами Mn^{2+} в тетраэдрическом окружении. В рамках данной работы приведены обсуждения всех преобразований симметрии, напряженности кристаллического поля окружения ионов Mn и их валентного состояния на основе результатов оптической спектроскопии, ЭПР и РФА исследований. Максимальный

квантовый выход для люминесценции в красной области спектра составляет 61%, в зеленой — 23%. Было показано, что синтезированная стеклокерамика может быть использована в качестве люминесцентного преобразователя УФ-светодиодного излучения с максимальной энергетической эффективностью 20%.

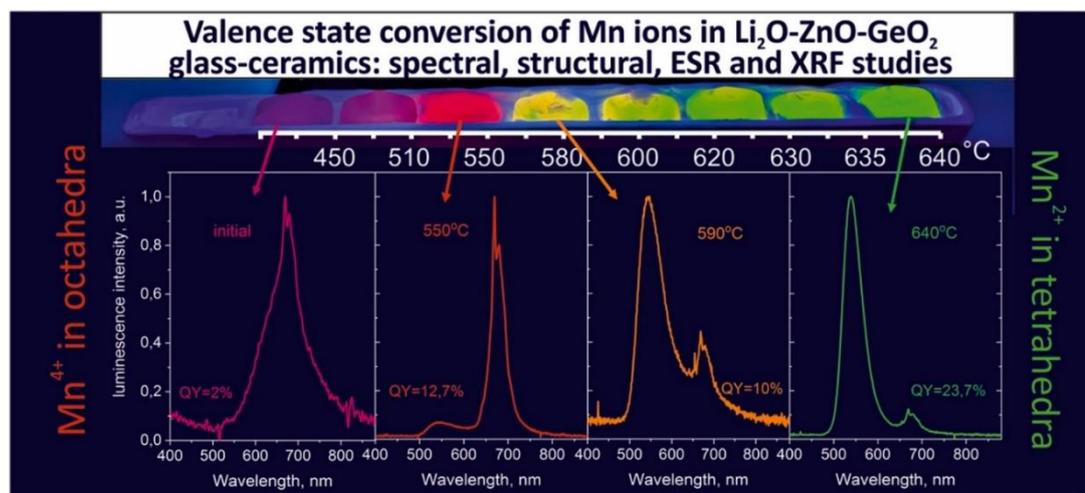


Рисунок 1.9 - Изображение полученных образцов стекло керамики $\text{Li}_2\text{O-ZnO-GeO}_2$ (сверху), а также характерные спектры люминесценции для отдельных образцов (снизу)

Результаты опубликованы в статье: Kulpina, E., Babkina, A., Zyryanova, K., Kuzmenko, N., Ignatiev, A., Valiev, D., Stepanov S., Pankin D., Povolotckaia A, Platonova N., Shendrik, R.. Valence state conversion of Mn ions in $\text{Li}_2\text{O-ZnO-GeO}_2$ glass-ceramics: Spectral, structural, ESR and XRF studies //Ceramics International. – 2024. – Т. 50. – №. 11. – С. 19592-19603. (DOI: 10.1016/j.ceramint.2024.03.076).

1.10 Характеризация сорбционных процессов в модифицированных портландцементных методом изотермической калориметрии

Исследовано влияние модификаторов на гидратацию цементов методом изотермической калориметрии. Получен ряд данных об энтальпиях гидратации портландцемента без модификатора и с модификаторами на основе поликарбоксилата и стеклопорошка. Максимальный экзотермический эффект для образцов с поликарбоксилатным модификатором наблюдается примерно через 20 часов после начала мониторинга тепловыделения, в то время как образцы без модификатора и допированные стеклопорошком показывают максимум тепловыделения примерно через 10 часов. Присутствие поликарбоксилатных модификаторов приводит к повышению тепловыделения при гидратации цемента и требуется более длительное время для завершения этого процесса. Следует предположить, что более интенсивное

тепловыделение и увеличение времени процесса гидратации за счет используемых добавок может коррелировать с улучшением прочностных характеристик цементов.

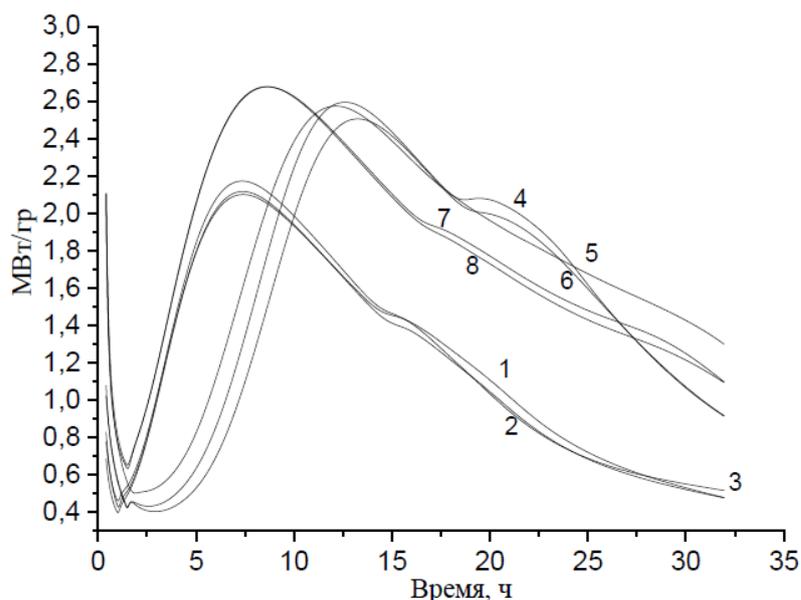


Рисунок 1.10 – Графики теплового потока образцов портландцемента (1-3), портландцемента с поликарбонатом (4-6) и портландцемента со стеклопорошком (7,8)

Результаты опубликованы в статье: Усачева Т.Р., Крайнова А.А., Виноградова Л.А., Оганян В.В., Кокурина Г.Н., Мышенков М.С., Ануфриков Ю.А., Шашерина А.Ю., Адамцевич А.О. Исследование влияния модификаторов на гидратацию цемента методом изотермической калориметрии, Изв. вузов. Химия и хим. технология, 2024, 67 (6), 88-93. (DOI: 10.6060/ivkkt.20246706.6979).

1.11 Сильная циркулярно поляризованная фотолюминесценция от смешанных галогенидных перовскитных нанокристаллов, вызванная анионным хиральностью импринтинга

Активные оптические материалы с собственной хиральностью, в частности, циркулярно поляризованная люминесценция (CPL), крайне востребованы для использования в обработке данных, биовизуализации и фотокаталитическом асимметричном синтезе. Для изготовления CPL-активных материалов были предложены кристаллическая структурная инженерия, хиральная сборка и импринтинг хиральности хиральными лигандами. Первый подход применим к коллоидным перовскитным нанокристаллам (PNC), которые привлекают значительное внимание благодаря своим выдающимся оптическим свойствам и высокой настраиваемости. Однако вопросы стабильности хиральных перовскитных NC, контроля запрещенной зоны и достижения высокого квантового выхода фотолюминесценции и фактора диссимметрии излучения

одновременно остаются нерешенными. Чтобы преодолеть эти препятствия, мы разработаны смешанные галогенидные хиральные перовскитные NC путем одновременного обмена анионами и лигандами, которые обеспечивают пассивацию поверхностных дефектов и вызывают хиральный отклик. В результате хиральные ПНК демонстрируют ЦПЛ с факторами диссимметрии до $3,4 \times 10^{-2}$ и квантовым выходом фотолюминесценции до 98 %, что делает предложенный подход перспективным для импринтинга хиральности.

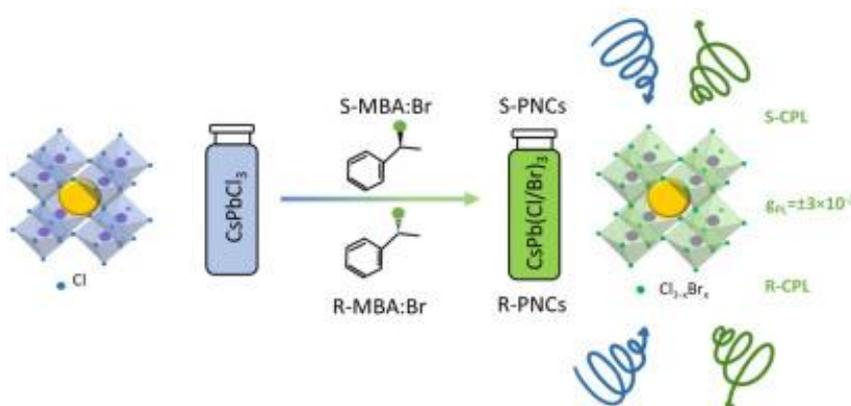


Рисунок 1.11 – Схематическое изображение процесса

Результаты опубликованы в статье: Timkina Y.A., Skurlov I.D., Tatarinov D. A., Batueva, E.A., Ismagilov A.O., Kuzmenko N.K., Koroleva A.V., Zhizhin E.V., Xie J., Huang H., Ushakova E.V., Litvin, A.P., Strong circularly polarized photoluminescence from mixed halide perovskite nanocrystals induced by anion-assisted chirality imprinting, Journal of Luminescence, 275, 120817, (2024), (DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2024.120817>).

1.12 УФ-детекторы на основе композитных пленок In₂O₃Ga₂O₃

Исследованы фотоэлектрические и структурные свойства композитных пленок In₂O₃–Ga₂O₃, осажденных методом галогенидной газофазной эпитаксии на сапфировые подложки. Осажденные пленки представляли собой композит кубических фаз ϵ -In₂O₃ и δ -Ga₂O₃ с малым содержанием твердого раствора (In_x Ga_{1-x})₂O_{2.4} с дефицитом кислорода в поверхностной области. Исследованы спектральные зависимости чувствительности, внешней квантовой эффективности и обнаружительной способности в диапазоне длин волн от 205 до 360 нм. Композитные пленки In₂O₃–Ga₂O₃ продемонстрировали высокую фоточувствительность, низкое сопротивление основания и широкий спектральный интервал чувствительности, включающий диапазоны длин волн УФ-С, УФ-В и УФ-А. Максимальные внешняя квантовая эффективность и чувствительность композитных пленок In₂O₃–Ga₂O₃, достигнутые при воздействии излучения с длиной волны 214 нм и напряженностью электрического поля 1 кВ/см, составили 3,8×10⁵ % и 660 А/Вт

соответственно. Предложен механизм высокой фоточувствительности композитных пленок $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$, основанный на биполярной генерации носителей заряда преимущественно в сегрегированных областях фазы $\delta\text{-Ga}_2\text{O}_3$.

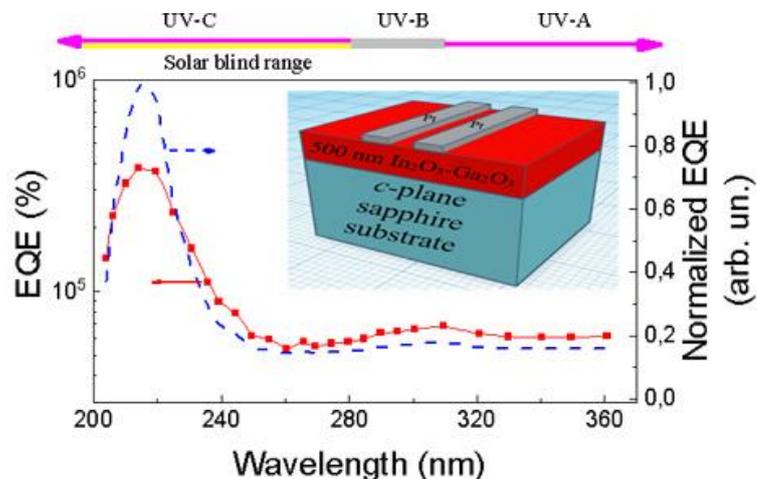


Рисунок 1.12 – ИК спектр композитной пленки $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$

Результаты опубликованы в статье: Almaev A., Almaev D., Nikolaev V., Scheglov M., Chikiryaka A., Pechnikov A., Kosmachev P., **Korusenko P.**, **Koroleva A.**, **Zhizhin E.**, UV detectors based on $\text{In}_2\text{O}_3\text{Ga}_2\text{O}_3$ composite films, IEEE Sensors Journal, 24, 17, p. 27401-27410, (2024), (DOI: 10.1109/JSEN.2024.3427867).

1.13 Углеродные точки, обогащенные азотом, как антирастворяющая добавка для фотоэлектрических устройств на основе перовскита

Перовскитные солнечные элементы (PSC), обработанные раствором, продемонстрировали огромный рост эффективности преобразования энергии (PCE). Высококачественный, бездефектный активный слой на основе перовскита является ключевым моментом для повышения производительности PSC. Введение добавок и промежуточных слоев оказалось эффективным инструментом для пассивации дефектов поверхности, контроля роста кристаллов и повышения стабильности PSC. Антисольвентная инженерия недавно появилась как новый подход, который направлен на корректировку свойств перовскитного слоя и повышение PCE и стабильности устройств PSC. Здесь мы демонстрируем, что углеродные точки (CD) могут служить перспективной добавкой для антисольвентной инженерии. Богатые азотом амфифильные CD были синтезированы из аминов сольвотермальным методом и использованы в качестве добавки к хлорбензолу для изготовления перовскитного слоя. Взаимодействие между перовскитом и функциональными группами в CD способствует улучшенной кристаллизации активного слоя перовскита и пассивации дефектов, обеспечивая более высокую эффективность PSC, стабильность и подавленный гистерезис. При оптимизированной концентрации CD

максимальный КПД увеличился на 34% за счет улучшенного тока короткого замыкания и коэффициента заполнения, а устройство сохраняет 87% своей первоначальной эффективности после 6 дней хранения в условиях окружающей среды.

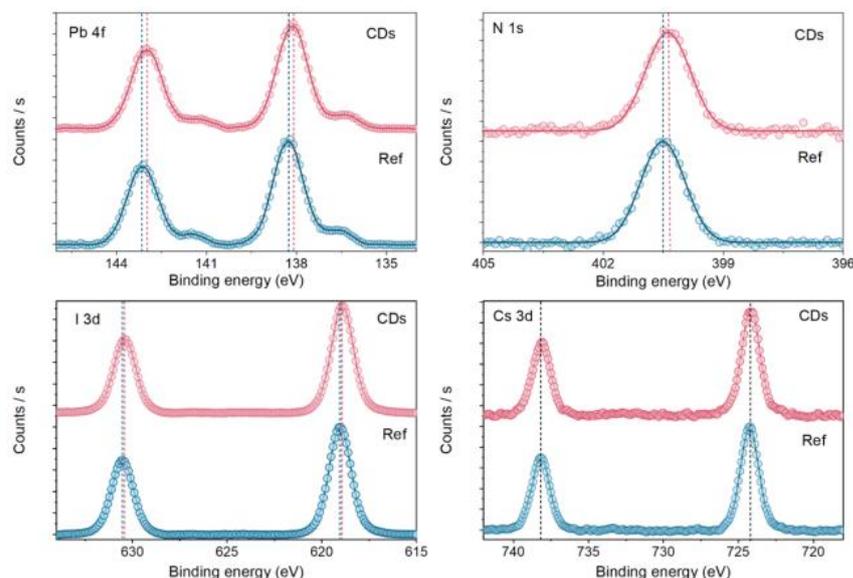


Рисунок 1.13 – Спектры ХПС высокого разрешения для элементов Pb, N, I и Cs, полученные для чистой пленки перовскита (синие кружки) и полученные с помощью CD в антирастворителе (розовые кружки)

Результаты опубликованы в статье: Margaryan, I.V., Vedernikova, A.A., Borodina, L.N., Kuzmenko, N.K., **Koroleva, A. V., Zhizhin, E.V.**, Zhang, X., Ushakova, E.V., Litvin, A.P., Zheng W., Nitrogen-rich carbon dots as the antisolvent additive for perovskite-based photovoltaic devices, *Nanotechnology*, 35, 43, 435705, (2024), (DOI: 0.1088/1361-6528/ad6870).

1.14 Электронные состояния зоны проводимости ультратонких пленок фуран-фениленового Со-олигомера на поверхности окисленного кремния и послойно выращенного оксида цинка

Представлены результаты исследования электронных состояний зоны проводимости сверхтонких пленок соолигомера фуран-фенилена 1,4-бис(5-фенилфуран-2-ил)бензола и результаты анализа межфазного потенциального барьера при формировании этих пленок на поверхности (SiO₂)_n-Si и послойно нанесенного ZnO. Методом спектроскопии полного тока исследовано формирование пленки соолигомера толщиной (8–10) нм; проанализирован диапазон энергий от 5 до 20 эВ выше EF. Пленки соолигомера фуран-фенилена на поверхности (SiO₂)_n-Si имеют доменную структуру с характерным размером доменов ~1×1 мкм и шероховатостью поверхности внутри домена не более 1 нм. Пленки на поверхности ZnO имеют зернистую структуру с высотой зерен 40–50 нм.

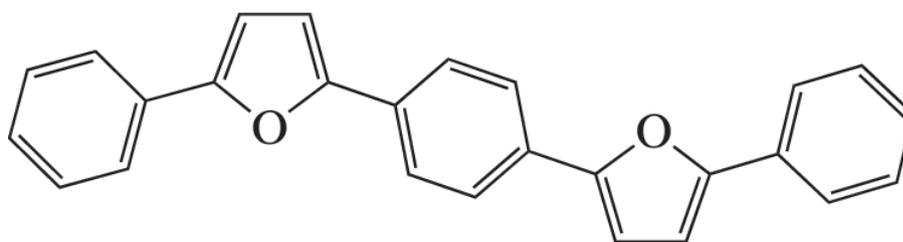


Рисунок 1.14 – Структурная формула молекул соолигомера 1,4-бис(5-фенилфуран-2-ил)бензола (FP5)

Результаты опубликованы в статье: **Komolov A.S.**, Pronin I.A., Lazneva E.F., Sobolev V.S., **Dubov E.A.**, **Komolova A.A.**, **Zhizhin E.V.**, **Pudikov D.A.**, Pshenichnyuk S.A., Becker Ch.S., Kazantsev M.S., Akbarova F.Dj., Sharopov U.B. Electronic states of the conduction band of ultrathin furan-phenylene Co-oligomer films on the surfaces of oxidized silicon and layer-by-layer grown zinc oxide, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 69, 4, p. 556–560, (2024), (DOI: 10.1134/S1063774524601266).

1.15 Является ли двойная эмиссия металлических комплексов подгруппы меди d10 необходимым и достаточным условием для ратиометрической люминесцентной термометрии?

Комплексы переходных металлов подгруппы меди активно изучаются в качестве температурных сенсоров. Их люминесценция, возникающая в возбужденных состояниях $^3\text{ILCT}$, $^3\text{MLCT}$ или ^3CC характеризуется эмиссией во всех диапазонах видимого спектра и высоким квантовым выходом. Благодаря способности комплексов излучать в двухполосном режиме, эти комплексы являются привлекательны для ратиометрической термометрии. Обычно изменение температуры приводит к разному изменению интенсивности люминесценции каждой полосы комплекса. Это важное и необходимое условие для использования люминофоров в качестве ратиометрических термометров. В статье рассмотрены структуры и люминесцентные свойства комплексов золота(i) и меди(i) с целью продемонстрировать возможность применения таких комплексов в качестве ратиометрических молекулярных люминесцентных термометров для дистанционного контроля температуры.

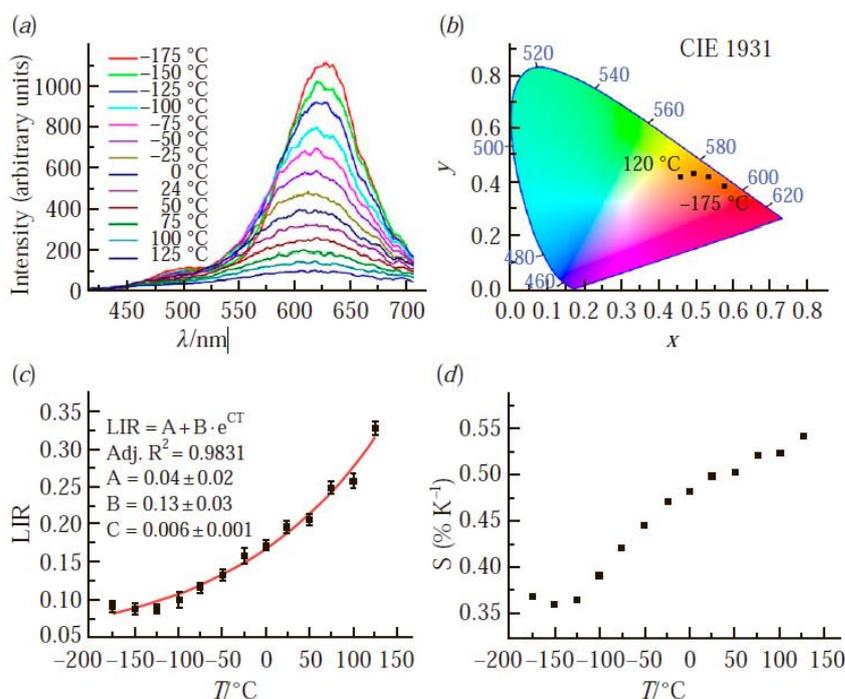


Рисунок 1.15 – (а) Спектры люминесценции медного комплекса при различных температурах ($\lambda_{\text{ex}} = 355 \text{ нм}$); (b) Координаты цветности CIE при различных температурах; эволюция (c) соотношения интенсивности люминесценции и (d) относительной тепловой чувствительности в зависимости от температуры

Результаты опубликованы в статье: Igor D. Strel'nik, **Илья Е. Kolesnikov**, Alexey A. **Kalinichev**, Tatiana P. Gerasimova, Kamil D. Akhmadgaleev, Irina R. Dayanova and Andrey A. Karasik, Is dual emission of copper subgroup d10-metal complexes a necessary and sufficient condition for ratiometric luminescence thermometry?, *Mendeleev Commun.*, 2024, 34, 457–471 (DOI: 10.1016/j.mencom.2024.06.001).

1.16 Комплексы марганца(II) на основе пиридил- и хинолилсодержащих диалкилфосфиноксидов

Синтезированы новые N,O-гибридные лиганды с метиленовым фрагментом между координирующими центрами доноров азота и кислорода, а именно диалкил(пиридин-2-илметил)фосфиноксиды и диалкил(хинолин-2-илметил)фосфиноксиды. При комплексообразовании с MnCl_2 пиридилсодержащие диалкилфосфиноксиды действуют как хелатирующие N,O-бидентатные лиганды, а хинолинсодержащий диалкилфосфиноксид действует как O-монодентатный лиганд. Все соединения структурно охарактеризованы методами масс-спектрометрии, ИК-спектроскопии, элементного анализа, рентгеноструктурного анализа монокристаллов и порошковой рентгенографии. Изучены фотолюминесценция, электрохимические свойства и цитотоксичность синтезированных соединений. Установлено, что полученные лиганды и их комплексы с марганцем(II)

обладают зелено-голубой и сине-фиолетовой люминесценцией. Обнаружена высокая каталитическая активность комплекса марганца(II) с диизопропил(пиридин-2-илметил)фосфиноксидом в HER (реакция выделения водорода). Комплексы марганца(II) на основе пиридилсодержащих фосфиноксидов демонстрируют высокую цитотоксическую активность по отношению к раковым клеткам линии NuTu80.

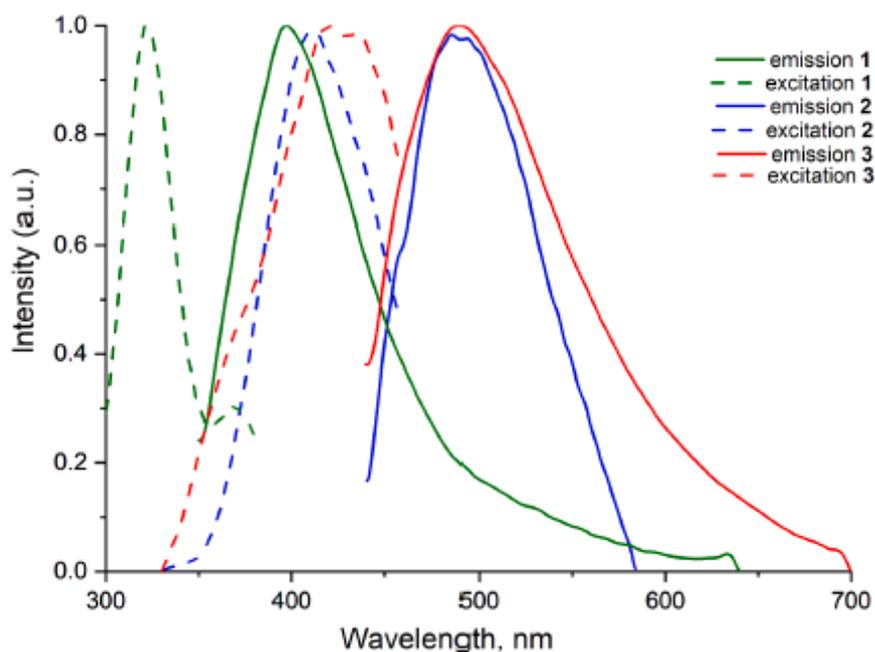


Рисунок 1.16 – Спектры возбуждения (пунктирная линия) и люминесценции (сплошная линия) комплексов 1–3 в твердом состоянии при комнатной температуре

Результаты опубликованы в статье: K.R. Enikeeva, I.A. Litvinov, D.R. Islamov, **I.E. Kolesnikov**, V.V. Khrizanforova, Yu.H. Budnikova, A.P. Lyubina, A.D. Voloshina, E.I. Musina, A.A. Karasik, Manganese(II) complexes based on pyridyl- and quinolyl-containing dialkylphosphine oxides, *Inorganica Chimica Acta* 571 (2024) 122211 (DOI: 10.1016/j.ica.2024.122211).

1.17 Катодолюминесцентная термометрия для точных измерений температуры *in situ* в просвечивающем электронном микроскопе

В данной работе была изучена катодолюминесценция частиц Gd_2O_3 , легированных различными редкоземельными ионами (РЗИ), в диапазоне температур от криогенных до комнатной. Было обнаружено, что некоторые полосы люминесценции, соответствующие излучению с разных возбужденных уровней, демонстрируют различно температурно-индуцированное поведение из-за сложных процессов передачи энергии между возбужденными уровнями РЗИ и кристаллической матрицей. Эти различия в поведении были использованы для построения температурной калибровки с помощью ратиометрического подхода. Кроме того, было обнаружено, что электронная доза

существенно влияет на перераспределение энергии в системе и, следовательно, должна тщательно контролироваться во время экспериментов. Предложенный подход может быть успешно использован для определения температуры с точностью ~ 5 К, что превосходит многие другие методы измерения температуры *in situ* с помощью просвечивающей электронной микроскопии.

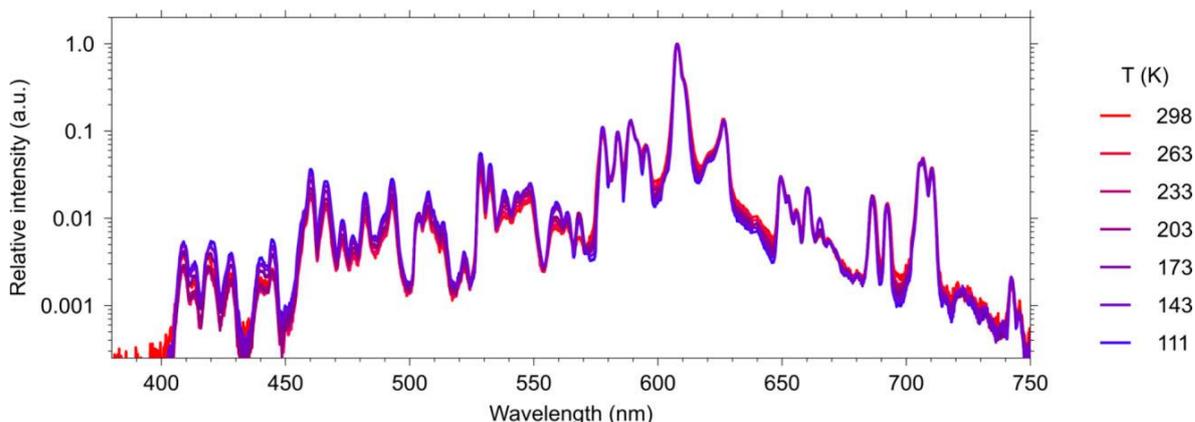


Рисунок 1.17 – Спектры катодолуминесценции $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ при различных температурах

Результаты опубликованы в статье: Pavel K. Olshin, Won-Woo Park, Ye-Jin Kim, Hak-Won Nho, Daria V. Mamonova, **Пья Е. Kolesnikov**, Vassily A. Medvedev, and Oh-Hoon Kwon, Cathodoluminescence Thermometry for Accurate Temperature Measurements in In Situ TEM, Microscopy and Microanalysis, 30 (Suppl 1), 2024, 1421–1422 (DOI: 10.1093/mam/ozae044.698).

1.18 Дизайн люминесцентных комплексов с различными ядрами Cu_4I_4 на основе пиридилфеноксарсинов

Серия люминесцентных кластеров Cu_4I_4 со ступенчатой, кубановой и октаэдрической геометрией, поддерживаемых новым типом циклического As,N-лиганда, пиридилсодержащими 10-феноксарсинами, была синтезирована и охарактеризована с помощью ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии, элементного анализа и анализа рентгеновской дифракции монокристаллов. В октаэдрическом кластере было обнаружено необычное расположение As,N-бидентатных и μ_2 -иодных лигандов. Структурное разнообразие комплексов Cu(I) отражается в их фотофизических свойствах: спектры люминесценции соединений демонстрируют эмиссию в широком спектральном диапазоне 495–597 нм. Комплекс со стехиометрией $\text{Cu}_4\text{I}_4\text{L}_2$, несущий ступенчатое ядро Cu_4I_4 , демонстрирует двойную эмиссию, зависящую от температуры. Люминесцентные свойства всех комплексов были рассчитаны с помощью теории DFT.

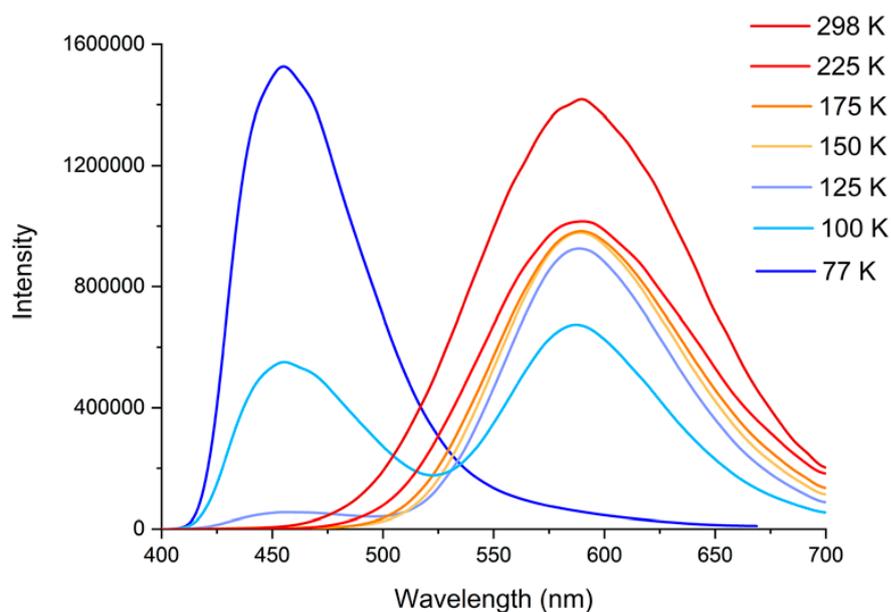


Рисунок 1.18 – Твёрдотельные спектры излучения медного комплекса в диапазоне температур от 298 до 77 К

Результаты опубликованы в статье: Milyausha F. Galimova, Ekaterina M. Zueva, Maria M. Petrova, Alexey B. Dobrynin, **Илья Е. Kolesnikov**, Elvira I. Musina, Rustem R. Musin, Andrey A. Karasika and Oleg G. Sinyashin, Design of luminescent complexes with different Cu₄I₄ cores based on pyridyl phenoxarsines, Dalton Trans., 2024, 53, 1087 (DOI: 10.1039/d3dt03273f).

1.19 Больцмановская термометрия: моноклинные наночастицы Y₂O₃ и Y₂O₃@SiO₂, легированные Eu³⁺

В последнее десятилетие оптическая термометрия привлекла значительное внимание из-за возможности определять температуру дистанционно в случаях, когда традиционные контактные методы неэффективны. Наиболее распространенный тип оптических датчиков температуры основан на контроле соотношения интенсивности люминесценции между переходами, происходящими из температурно-связанных энергетических уровней. Ионы Eu³⁺ обладают наибольшим энергетическим зазором между температурно-связанными энергетическими уровнями ⁵D₁ и ⁵D₀ среди всех лантаноидов, что гарантирует высокую тепловую чувствительность. В данной статье непокрытые m-Y₂O₃:Eu³⁺ и наночастицы архитектуры ядро-оболочка m-Y₂O₃:Eu³⁺@SiO₂ были успешно использованы в качестве ратиометрических термодатчиков в диапазоне 298–873 К. Было показано, что метод расчета (интегральные или пиковые интенсивности) лишь незначительно влияет на тепловую чувствительность. Покрытие SiO₂ значительно увеличивает интенсивность излучения и время жизни люминесценции, но не оказывает

заметного влияния на тепловую чувствительность. Образец $m\text{-Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ имеет лучшие термометрические характеристики $S_r = 0,96 \text{ \% K}^{-1}$ при 373K и $\delta T = 0,5 \text{ K}$.

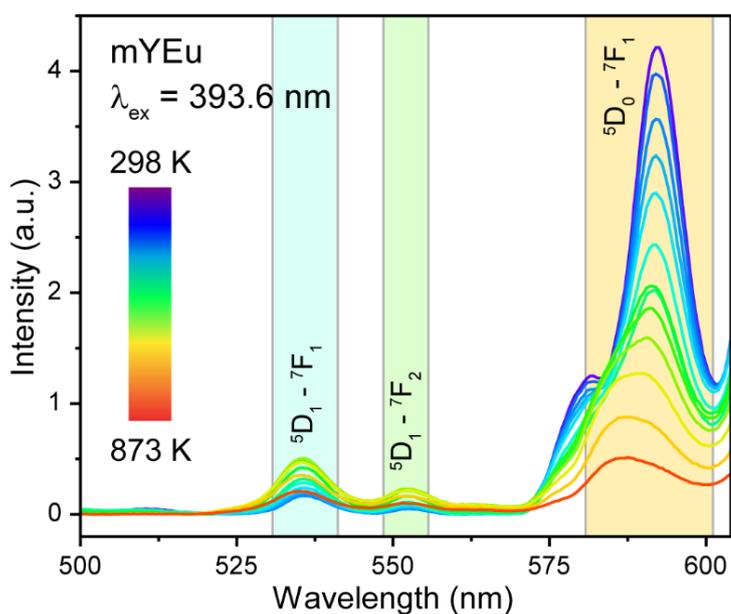


Рисунок 1.19 – Спектры люминесценции наночастиц $m\text{-Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, измеренные при различных температурах ($\lambda_{\text{ex}} = 393,6 \text{ nm}$)

Результаты опубликованы в статье: **Пяа Е. Kolesnikov, Mikhail A. Kurochkin**, Ekaterina I. Shuvarakova, Aleksandr A. Nashivochnikov, Anton I. Kostyukov, Boltzmann thermometry: Eu^{3+} -doped monoclinic Y_2O_3 and $\text{Y}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ nanoparticles, *Ceramics International* 2024, In Press (DOI: 10.1016/j.ceramint.2024.08.227).

1.20 Модифицированные 2,3-бис(тиенил)хиноксалиновые флуорофоры как потенциальные хемосенсоры

В данной работе были синтезированы образцы 2,3-бис[5-(пирен-1-ил) тиофен-2-ил]хиноксалины и 2,3-бис{5-[4-(9Н-карбазол-9-ил)фенил]тиофен-2-ил}пиразино[2,3-f]. Исследованы фотофизические свойства синтезированных веществ, такие как линейное и двухфотонное поглощение и излучение. Полученные значения сечения двухфотонного поглощения лежат в диапазоне от 101 до 476 ГМ при растворении соединений в тетрагидрофуране. Также в статье был исследован флуоресцентный отклик пиренсодержащих флуорофоров и дипиридоаннелированного хиноксалина на нитроароматические соединения и катионы металлов соответственно.

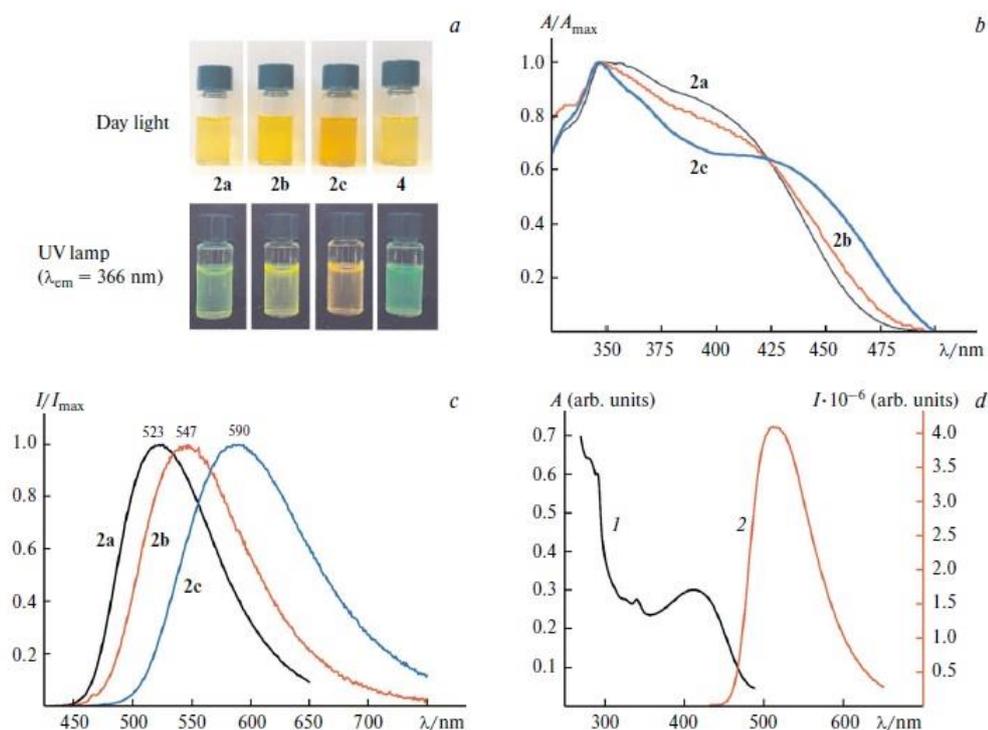


Рисунок 1.20 – (а) Растворы хиноксалинов 2а—в и 4 в ТГФ при дневном свете и при УФ-облучении. (б) Нормированные спектры поглощения. (в) Эмиссия хиноксалинов 2а—с ($C = 10^{-5}$ моль/л) в ТГФ при комнатной температуре. (г) Спектры поглощения (1) и излучения (2) соединения 4 ($C = 10^{-5}$ моль/л) в ТГФ при комнатной температуре

Результаты опубликованы в статье: Moshkina, T. N., Kopotilova, A. E., Gazizov, D. A., Valieva, M. I., Starnovskaya, E. S., **Kalinichev, A. A.**, E. V. Nosova and Charushin, V. N. , Modified 2, 3-bis (thienyl) quinoxaline fluorophores as potential chemosensors. Russian Chemical Bulletin, 2024, 73(6), 1745-1754, (DOI: 10.1007/s11172-024-4292-9).

1.21 Синтез безводного ацетата лантана. Анализ его структурных, термических и электронных свойств

В данной работе был успешно синтезирован ацетат лантана ($\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3$) из высокочистых реагентов, путем растворения оксида лантана (La_2O_3) в уксусной кислоте (CH_3COOH) и воде с последующим выпариванием растворителей при $150\text{ }^\circ\text{C}$. Структурная характеристика синтезированного материала была проведена с помощью рентгеновской порошковой дифракции. Нагревание $\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ до $900\text{ }^\circ\text{C}$ на воздухе выявило процесс разложения, начинающийся около $300\text{ }^\circ\text{C}$ и останавливающийся при температурах $\geq 700\text{ }^\circ\text{C}$. Этот процесс включал четыре различных термических этапа потери массы. Идентификация газовой фазы во время разложения ацетата была выполнена с помощью газового хроматографа и масс-спектрометра, выявивших продукты разложения: ацетон и диоксид углерода. Из-за отсутствия экспериментальных данных для координат атомов

водорода, атомы водорода были размещены внутри ячейки вокруг каждого неокислородного атома углерода, и эти атомные координаты были успешно уточнены в процессе оптимизации геометрии. Спектры комбинационного рассеяния и спектры ИК поглощения в средней ИК области подтвердили полученную структурную модель. Установлено, что $\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ является всё-таки непрямозонным широкозонным материалом, хотя и прямой электронный переход близок к непрямоу. Спектр оптического диффузного отражения показал оптическую ширину запрещенной зоны равной 5,49 эВ, определенную с помощью подхода Кубелки-Мунка.

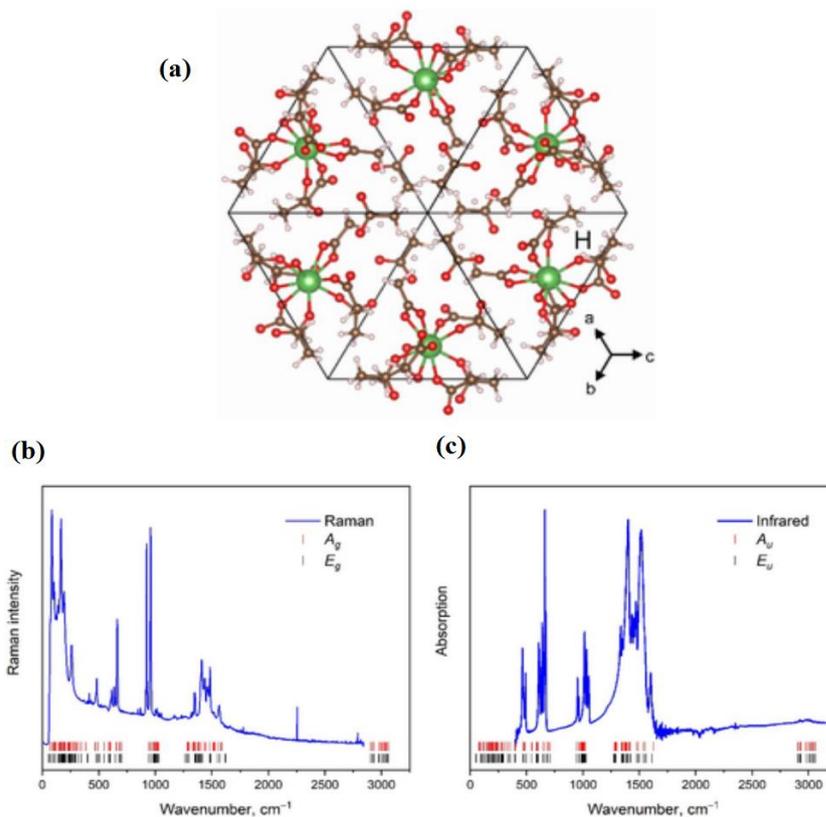


Рисунок 1.21 - Оптимизированная методом теории функционала плотности структура кристалла $\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ (a), полученные спектр КРС (b) и спектр ИК поглощения (c). Вертикальными линиями обозначены положения частот в спектрах для колебательных мод разной симметрии

Результаты опубликованы в статье: Oreshonkov, A. S., Azarapin, N. O., Tyutyunnik, A. P., Pankin, D. V., Razumkova, I. A.. Synthesis of anhydrous lanthanum acetate. Analysis of it's structural, thermal and electronic properties //Inorganica Chimica Acta. – 2024. – Т. 572. – С. 122310. (DOI: 10.1016/j.ica.2024.122310).

1.22 Электронные переходы и колебательные свойства объемного и монослоя g-C₃N₄ и гетероструктуры g-C₃N₄/MoS₂ при исследовании в рамках теории функционала плотности

В статье представлены результаты исследования динамически стабильных объемных и монослойных g-C₃N₄ и гетероструктуры g-C₃N₄/MoS₂. Было обнаружено, что объемный g-C₃N₄ является непрямозонным полупроводником, демонстрирующим переход из непрямой запрещенной зоны в прямую при уменьшении размерности. В случае гетероструктуры анализ парциальной плотности состояний показал перенос заряда от ионов азота в g-C₃N₄ к слою MoS₂. Методами теории функционала плотности было проведено исследование колебательных свойств и рассчитаны спектры комбинационного рассеяния света. В статье приводится интерпретация, обсуждение спектров комбинационного рассеяния объемного g-C₃N₄ и демонстрируются изменения, происходящие в спектрах при переходе к монослойному случаю и случаю гетероструктуры g-C₃N₄/MoS₂. Было обнаружено, что характерные черты такого перехода можно увидеть в области менее 300 см⁻¹ и между 700 и 800 см⁻¹.

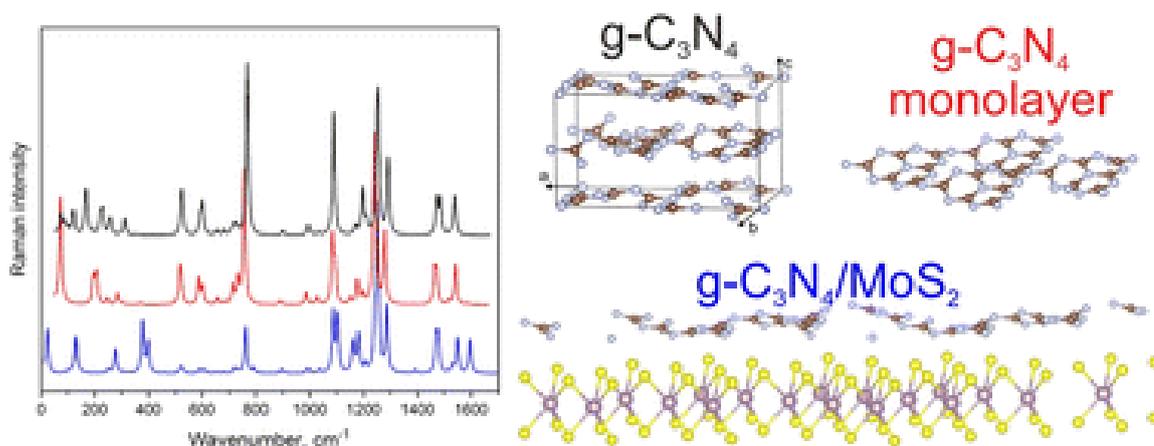


Рисунок 1.22 - Рассчитанные спектры комбинационного рассеяния света (слева); оптимизированные структуры объемного (g-C₃N₄), монослоя g-C₃N₄ и гетероструктуры g-C₃N₄/MoS₂

Результаты опубликованы в статье: Oreshonkov, A. S., Sukhanova, E. V., **Pankin, D. V.**, Popov, Z. I., Electronic transitions and vibrational properties of bulk and monolayer g-C₃N₄, and a g-C₃N₄/MoS₂ heterostructure from a DFT study //Physical Chemistry Chemical Physics. – 2024 – Т. 35. – С. 23023. (DOI: 10.1039/d4cp02289k).

1.23 Флуоресцентный гидрогель с квантовыми точками углерода для обнаружения ионов Fe^{3+}

В рамках данной работы был синтезирован гидрогель полимера полиакриламид (далее РАА) с добавкой углеродных квантовых точек (0,1 вес.%). На основании полученных экспериментальных результатов было продемонстрировано, что внедрение углеродных квантовых точек не изменило значительно равновесную степень набухания РАА. Спектры ИК поглощения РАА и РАА с добавкой углеродных квантовых точек выявили наличие кислород- и азотсодержащих групп. При исследовании спектров РФЭС в широком диапазоне энергий было обнаружено, что общее содержание углерода в РАА с добавкой углеродных квантовых точек (61,19%) немного выше, чем в РАА (59,61%) из-за присутствия углеродных квантовых точек. Была оценена способность РАА с добавкой углеродных квантовых точек обнаруживать ионы Fe^{3+} в водных растворах посредством тушения флуоресценции. Было обнаружено уменьшение интенсивности флуоресценции с увеличением концентрации Fe^{3+} до ее полного тушения при максимальной концентрации $[Fe^{3+}] = 6000$ мкМ. Предел обнаружения ионов Fe^{3+} составил 0,124 мкМ. Образование нелюминесцирующего комплекса между углеродными квантовыми точками и ионами Fe^{3+} было обнаружено в УФ-видимом спектре углеродных квантовых точек, сорбиравшем ионы Fe^{3+} , что подтверждает статический механизм тушения флуоресценции. Полученные результаты демонстрируют перспективность использования синтезированных гидрогелевых полиакриламидных полимеров с углеродными квантовыми точками для детектирования ионов железа в окружающей среде (в водных средах) вплоть до таких низких концентраций как 0,124 мкМ.

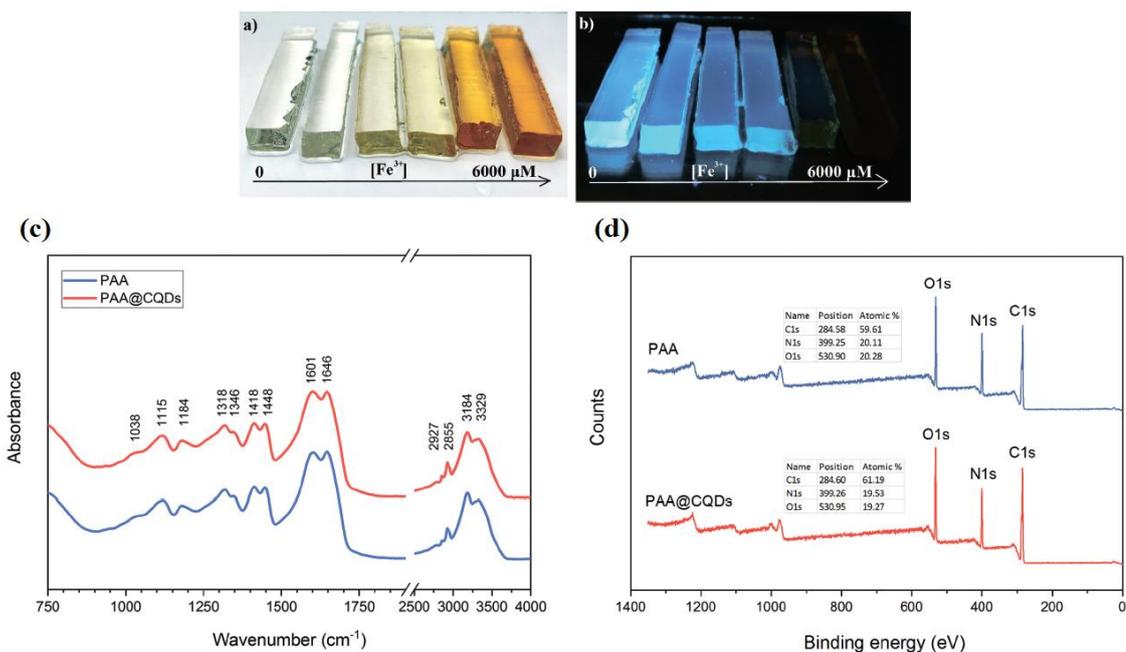


Рисунок 1.23 - Изображение полученных образцов полимера с углеродными квантовыми точками при различных степенях сорбирования ионов железа при обычном освещении (а) и при ультрафиолетовом (б), спектры ИК поглощения для полимерного образца (РАА) (синий) и образца полимера с углеродными квантовыми точками (РАА@СQD) (красный) (с), спектр РФЭС в широком диапазоне для полимерного образца (РАА) (синий) и образца полимера с углеродными квантовыми точками (РАА@СQD) (красный) (д)

Результаты опубликованы в статье: Borodina, A., Kostromin, S., **Pankin, D.**, Povolotskiy, A., Ushakova, E., Bronnikov, S., Carbon quantum dots-loaded fluorescent hydrogel for Fe³⁺ ions detection //International Journal of Environmental Analytical Chemistry. – 2024. – С. 1-16. (DOI: 10.1080/03067319.2024.2395485).

1.24 Исследование механизма действия атранорина как ингибитора АКТ-киназы

Исследование посвящено изучению биосовместимости, цито- и генотоксичности, механизма действия и перспектив применения атранорина, являющегося ингибитором АКТ-киназы, для лечения миелодиспластического синдрома. Атранорин был получен методом препаративной флэш-хроматографии, идентификация проведена методами УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии и элементного анализа.

Исследования биосовместимости включали исследования гемосовместимости, генотоксичности, антиоксидантной активности, цитотоксичности в отношении клеточных линий ЕСV340 и НЕК293. Компьютерное моделирование взаимодействия атранорина с АКТ-киназой проводилось с использованием докинга с последующей молекулярной динамикой образующихся комплексов; также рассчитаны ADMET-свойства атранорина.

Методом калориметрии титрования изучалось связывание атранорина с ДНК в зависимости от концентрации атранорина и была получена зависимость, характеризующая связь концентрации препарата с его потенциальной терапевтической эффективностью.

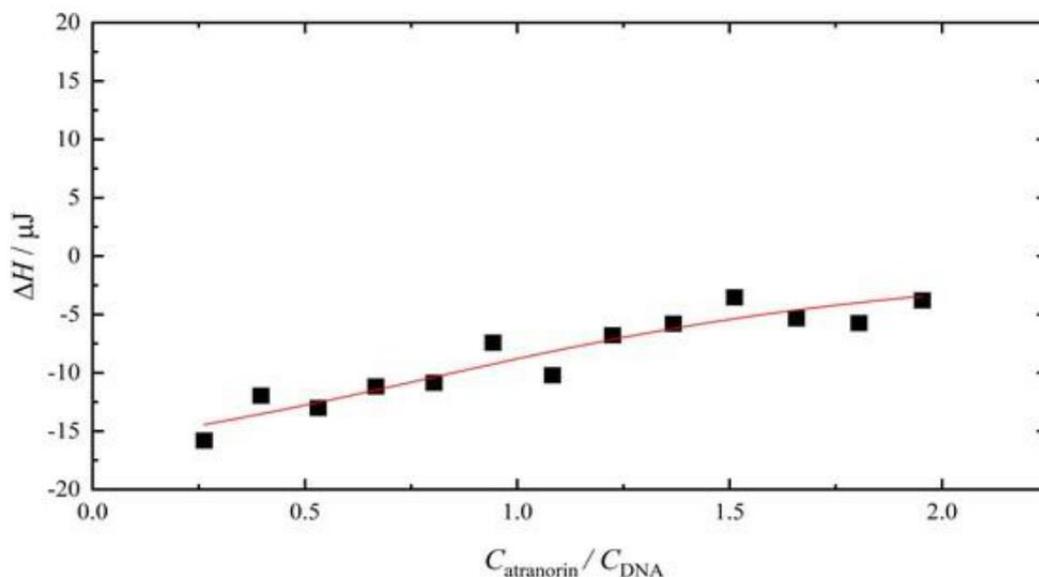


Рисунок 1.24 – Величина теплового эффекта реакции взаимодействия атранорина с ДНК при 298,15 К в зависимости от концентрации атранорина

Результаты опубликованы в статье: Konstantin N. Semenov, Ilya A. Prokopiev, Natalya V. Petukhova, Uliana A. Kremenetskaya, Dina A. Senichkina, Olga S. Epifanovskaya, Andrei M. Rumiantsev, Pavel A. Andoskin, Jasur A. Rizaev, Dilafruz K. Kholmurodova, Sergei V. Ageev, **Yurii A. Anufrikov**, Egor E. Zakharov, Ivan S. Moiseev, Vladimir V. Sharoyko. Atranorin is a novel potential candidate drug for treating myelodysplastic syndrome, *Journal of Molecular Liquids.*, 2024, 413, 125743. (DOI: 10.1016/j.molliq.2024.125743).

1.25 Термостойкий узкополосный зеленый люминофор $\text{Na}_2\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17} : \text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ для применения в светодиодах NUV-диапазона

Термически стабильный узкополосный зеленый люминофор важен для светоизлучающих диодов (pc-LED). В данной статье эффективный и стабильный зеленый люминофор $\text{Na}_2\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17} : \text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ получался с использованием стратегии передачи энергии $\text{Eu}^{2+}\text{-Mn}^{2+}$. Активатор Mn^{2+} может быть эффективно сенсibilизирован путем добавления Eu^{2+} со значительным усилением поглощения УФ-излучения, а затем генерирует яркое зеленое излучение с максимумом около 515 нм и полушириной 40 нм. Внутренняя и внешняя квантовая эффективность оптимального люминофора $\text{Na}_2\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17} : 0,15\text{Eu}^{2+}, 0,50\text{Mn}^{2+}$ составляют 69,5 и 30,8 % соответственно. Установлено, что люминофор $\text{Na}_2\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17} : \text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ имеет хорошую химическую и термическую

стабильность: люминесценция не тушится после вымачивания в $\text{H}_2\text{O}/\text{HCl}$ и сохраняется 90% интенсивности RT при 200 °C. Используя $\text{Na}_2\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ в качестве люминофора, были изготовлены одноцветные и белые рс-светодиоды, которые демонстрируют зеленое и белое излучение высокой яркости. Наши результаты показывают, что синтезированный люминофор $\text{Na}_2\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ является потенциальным кандидатом в качестве термостабильного зеленого фосфора для белых светодиодов.

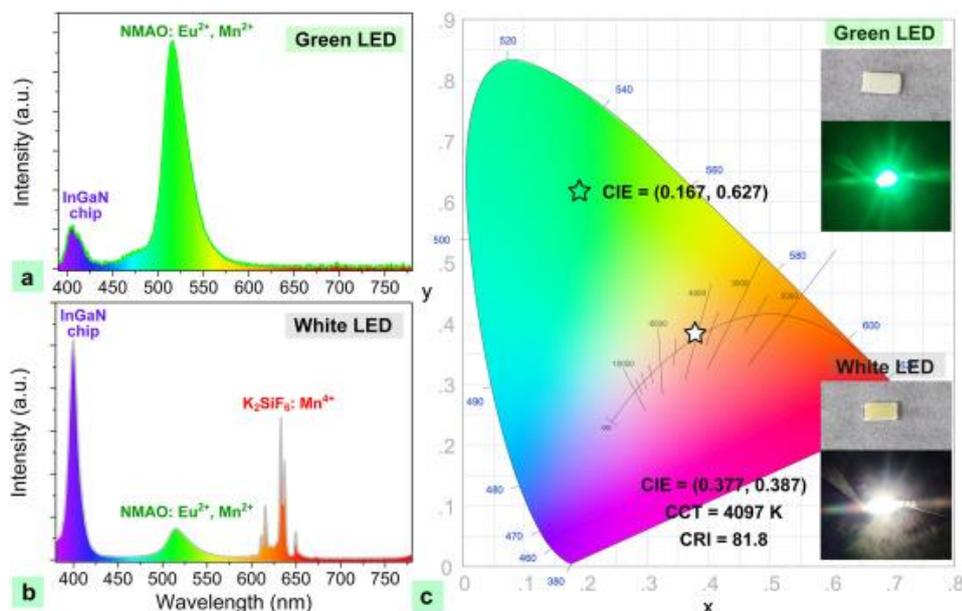


Рисунок 1.25 – Спектр электролюминесценции (a,b) и координаты CIE (c) изготовленных зеленых и белых светодиодов, питаемых током 200 мА

Результаты опубликованы в статье: Jiahui Zhang, Wenjing Huang, Linyun Zeng, Chunli Li, Ilya E. Kolesnikov, Zafari Umar, Peican Chen, Liya Zhou, Wei Liu, Xinguo Zhang, A thermally stable narrow-band green phosphor $\text{Na}_2\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ for NUV LED application, *Ceramics International* 2024, In Press (DOI: 10.1016/j.ceramint.2024.09.106).

1.26 Биогенное происхождение Fe-Mn корок из гидротермальных полей Срединно-Атлантического хребта, район вулкана Пюи-де-Фоль

В рамках данной работы было произведено исследование образцов с железомарганцевых образований, широко распространенных в водной среде Земли. В качестве конкретных образцов в данной работе изучены Fe-Mn корки гидротермальных полей вблизи подводного вулкана Пюи-де-Фоль (рифтовая долина Срединно-Атлантического хребта). Было проведено комплексное исследование химического и минералогического состава с привлечением таких методов анализа как: оптическая и электронная микроскопия с энергодисперсионных анализом, рентгеновская порошковая дифракция, рентгенофлуоресцентный анализ, спектроскопия комбинационного рассеяния света и спектроскопия ИК поглощения с Фурье-преобразованием, газовая хроматография-

масс-спектрометрия (ГХ-МС)) и методы изучения магнитных свойств (статические и резонансные методы, в том числе при криогенных температурах) образцов. В ИК-спектрах поглощения на основе валентных колебаний водородных связей сделан вывод о наличии соединений с алифатическими (алкановыми) группами, а также соединений с двойными связями (возможно, с бензольным кольцом). Анализ методом ГХ-МС показал наличие алканов, алкенов, гопанов и стеранов. В магнитном отношении материал обладает высокой коэрцитивностью, температуры блокировки составляют 3 и 13 К. Основными носителями магнетизма являются ультрадисперсные частицы и рентгеноаморфное вещество. Анализ экспериментальных данных позволяет сделать вывод о том, что изученные железомарганцевые корки, а именно в железистой фазе, образовались в результате индуцированной биоминерализации при участии железоокисляющих и железовосстанавливающих бактерий. Основными марганцевыми минералами образцов являются бернессит и тодорокит. Железосодержащая фаза представлена парагенетической последовательностью магнитных минералов Si-Fe оксигидроксидов, ферригидрита и нонtronита в виде ультрадисперсных частиц и рентгеноаморфного вещества. Была выдвинута гипотеза о том, что в формировании железосодержащих фаз исследованных образцов могут принимать участие железоредуцирующие и железоокисляющие бактерии.

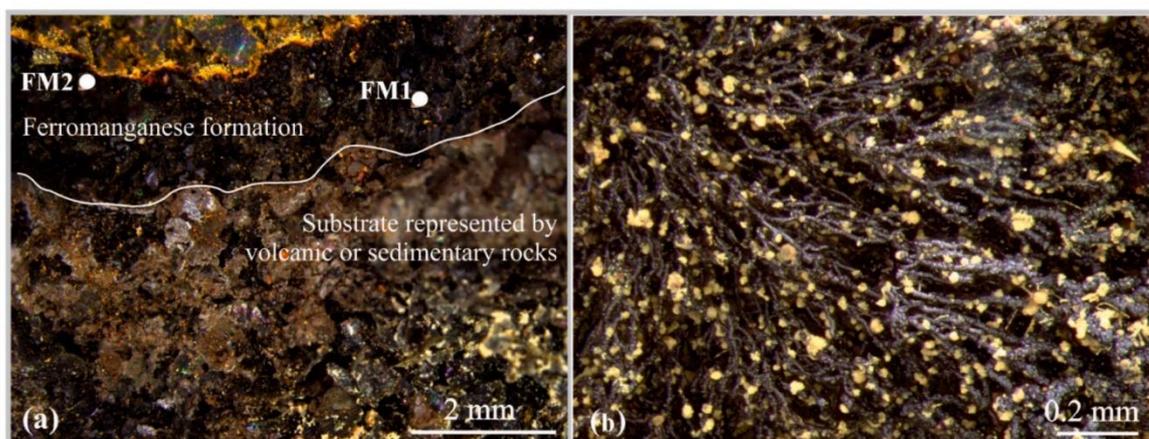


Рисунок 1.26 - Полученные оптические изображения в отраженном свете для Fe-Mn образца, отобранных с вулканической региона Пюи-де-Фоль: (а) слоистая структура и места отбора проб для дальнейших исследований; (б) дендритные, ветвящиеся и пучковые Fe-Mn агрегаты

Результаты опубликованы в статье: Sergienko, E. S., Tarakhovskaya, E. R., Rodinkov, O. V., Yanson, S. Y., Pankin, D. V., Kozlov, V. S., Gareev K. G., Bugrov, A.N. Kharitonskii, P. V. Biogenic Origin of Fe-Mn Crusts from Hydrothermal Fields of the Mid-Atlantic Ridge, Puy de Folles Volcano Region //Geosciences. – 2024. – Т. 14. – №. 9. – С. 240. (DOI: 10.3390/geosciences14090240).

1.27 Многослойное термоэмиссионное защитное покрытие для детали из жаропрочного сплава

Изобретение относится к покрытию детали из жаропрочного сплава и может быть использовано при изготовлении деталей газовой турбины газотурбинных установок (ГТУ) и газотурбинных двигателей (ГД), в частности турбинных лопаток или теплозащитных экранов, или других объектов, испытывающих нагрев со стороны обтекающего их высокотемпературного потока газа. Многослойное термоэмиссионное защитное покрытие для детали из жаропрочного сплава состоит из двух или более слоев из диоксида циркония, разделенных жаростойкими металлическими слоями, поверхность верхнего слоя из диоксида циркония модифицирована наночастицами тугоплавких металлов, причем расстояние от верхних поверхностей наночастиц тугоплавких металлов до поверхности верхнего слоя диоксида циркония не более 10 нм. Технический результат, достигаемый при реализации заявляемого изобретения, заключается в снижении температуры покрытия, температурных градиентов и температурных напряжений. Это приводит к повышению надежности и долговечности защитных покрытий деталей из жаропрочных сталей от теплового и механического воздействия.

Патент федеральной службы по интеллектуальной собственности «Многослойное термоэмиссионное защитное покрытие для детали из жаропрочного сплава» (Изобретение № 2816827). Авторы: **Жижин Е.В., Пудиков Д.А.**

2. Разработанные методики

2.1 Создание квантовых точек на основе GaAs/AlGaAs методом заполнения нанопор

Большой интерес к возможностям создания полупроводниковых квантовых точек (КТ) с заданными свойствами вызван исключительным многообразием их применения: одиночные КТ представляют собой практическую реализацию атомоподобных систем с дискретным энергетическим спектром, которая является прекрасной моделью для исследования фундаментальных свойств вещества, в то время, как массивы КТ используются в качестве активной среды полупроводниковых лазеров, а также могут рассматриваться как основа для создания кубитов с возможностью дальнейшего применения для решения задач реализации квантовых вычислений в твердотельных системах.

В данной работе описана одна из методик создания массива квантовых точек в установке молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ), использующая эффект травления GaAs каплями Ga в присутствии As, известный, как травление, локализованное в капле (local droplet etching). При травлении на поверхности образуется массив нанопор (nanoholes), который зарастается последовательными слоями AlGaAs/GaAs/AlGaAs, в результате чего формируются квантовые точки.

2.1.1 Формирование нанопор

Ключевым этапом создания массива квантовых точек в рамках данной методики является эффект травления кристаллического слоя под каплями металла (в нашем случае, галлия) (рисунок 2.1б).

Формирование капель галлия происходит путём самоорганизации в процессе роста кристаллической структуры GaAs. Целенаправленное осаждение галлия в форме капель подразумевает полное отсутствие мышьяка на поверхности подложки. Попадающие на поверхность атомы галлия в процессе диффузии распределяются вдоль всей плоскости подложки.

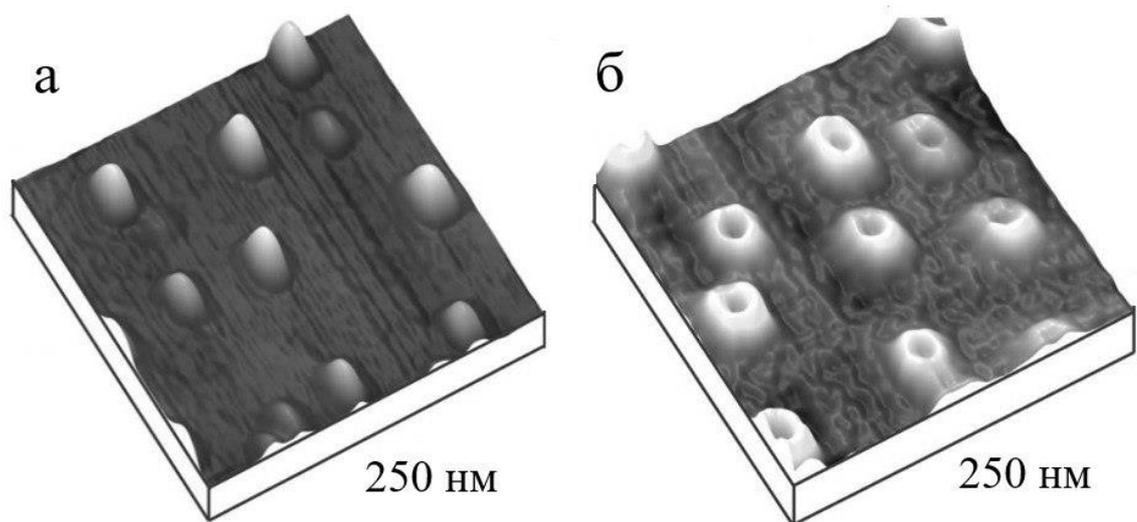


Рисунок 2.1 – Данные атомно-силовой микроскопии, отражающие: а) массив капель галлия на поверхности кристалла; б) массив нанопор, образующийся после травления [1]

Согласно оценкам авторов [1], количество галлия, которое соответствует связыванию адсорбированного на поверхности остаточного слоя мышьяка, составляет 1,75 монослоя. Дальнейший приток галлия в отсутствие мышьяка приводит к появлению зародышей капель, к которым присоединяются распространяющиеся вдоль поверхности атомы галлия. Процессу роста объёма капель сопутствует процесс их укрупнения, когда маленькие капли сливаются между собой в более крупные, которые становятся центрами концентрации галлия для близлежащей области поверхности. Соответствующий этой стадии формирования капель объём галлия на поверхности составляет от 1 до 3 монослоёв. Начиная с величины объёма галлия в 3 монослоя, на поверхности подложки формируется массив относительно крупных и однородных по своему размеру капель (рисунок 2.1а). Для практического применения обычно напыляется несколько большее количество галлия, составляющее порядка 10-12 монослоёв.

Превращение массива капель галлия в массив нанопор на поверхности подложки (рисунок 2.1б) является результатом процессов отжига кристалла при температуре в диапазоне от 350°C до 575°C. Травление GaAs под каплей галлия является следствием испарения мышьяка в отсутствие замещающего потока мышьяка извне. Схема процесса травления изображена на рисунке 2.2. Испарение в области поверхности GaAs, находящейся непосредственно под каплей галлия, приводит к разрушению кристаллической структуры с сопутствующим переходом мышьяка в объём капли (рисунок 2.2а) и заполнением образовавшейся полости галлием. Высвобождающиеся из кристаллической решётки GaAs атомы мышьяка проходят к поверхности капли, переходя в

окружающее пространство (вакуум) или принимая участие в формировании кристаллического холмика на краю капли (рисунок 2.2б, 2.2в).

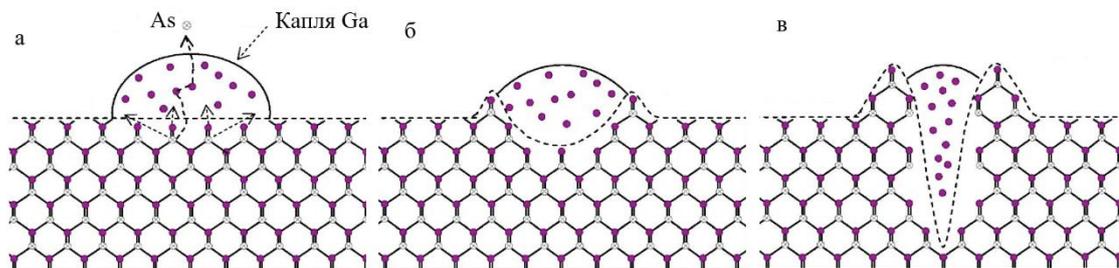


Рисунок 2.2 – Схема процессов травления GaAs в присутствии на поверхности капли Ga [2]

Основным фактором, влияющим на результат травления решётки GaAs под каплей галлия, является величина потока мышьяка, направленного к поверхности кристалла [2]. При полном отсутствии потока процесс травления будет продолжаться вплоть до того момента, когда все атомы галлия, составляющие каплю, не будут связаны процессом рекристаллизации посредством испаряющихся из кристаллической решётки GaAs атомов мышьяка. Наличие потока мышьяка на поверхность обуславливает начало процесса кристаллизации галлия, составляющего капли, а также несвязанных атомов галлия, блуждающих вдоль поверхности. Процесс рекристаллизации конкурирует с процессом травления, сокращая длительность последнего тем сильнее, чем больше величина потока мышьяка, достигающего поверхности кристалла. В то же время, рекристаллизация галлия под действием внешнего потока мышьяка позволяет зафиксировать форму и размер нанопор, формирующихся при травлении. По этой причине, формирование нанопор на практике осуществляется в присутствии постоянного потока мышьяка 10^{-6} - 10^{-5} Торр [2-4].

2.1.2 Описание методики получения квантовых точек

Общее описание предварительной подготовки образца, проведения эпитаксиального роста и определения основных ростовых параметров приведено в методиках [5,6]. Рассмотрим методику получения квантовых точек на примере эпитаксиального роста образца Т874, результаты оптических исследований свойств квантовых точек которого приведены в работе [4]. Структура образца Т874 представлена в таблице 2.1, а содержательная часть соответствующего рецепта выращивания – в таблице 2.2.

Краткое описание последовательности эпитаксиального роста можно дать следующим образом:

Таблица 2.1 - Структура образца Т874 с квантовыми точками

Подложка GaAs (001) (легированная Si)		
GaAs	550 нм	Буферный слой
Ga	2.83 нм	10 монослоёв Ga (капли, формирующие нанопоры)
AlGaAs	7.3 нм	Нижний барьер квантовой ямы
GaAs	3.4 нм	Квантовая яма
AlGaAs	84.0 нм	Верхний барьер квантовой ямы
GaAs	20.0 нм	Закрывающий (защитный) слой

Таблица 2.2 - Рецепт выращивания образца Т874 с квантовыми точками

20	Control Linear Motor As: Move to 100.0% at 2.00 rps	Закрытие вентиля As
7	Ga10 S12 for 33.00 sec.	Напыление Ga, пауза
20	Control Linear Motor As: Move to 0.0% at 2.00 rps	Открытие вентиля As
7	As7 S12 for 300.00 sec.	Отжиг в потоке As
7	All As7 Ga10 S12 for 45.00 sec.	Напыление барьера (47%)
0	Set Al-1 to 1155.0	Изменение температуры Al
7	As7 Ga10 S12 for 40.00 sec.	Напыление ямы GaAs
7	As7 S12 for 120.00 sec.	Пауза на перераспределение Ga
7	All As7 Ga10 S12 for 589.00 sec.	Напыление барьера (38%)
7	As7 Ga10 S12 for 236.00 sec.	Напыление защитного слоя

1. Сгон окисла и наращивание подложки GaAs с последующим формированием на её поверхности буферного слоя GaAs, в котором будет производиться вытравливание нанопор (не отражено в рецепте). Температура подложки при формировании буфера составляет 580-600°C и соответствует реконструкции поверхности (2 x 4). Однако до того, как перейти к следующему шагу, необходимо снизить температуру подложки до величины, соответствующей реконструкции поверхности c(4 x 4), при которой будет происходить формирование капель и последующее травление. В случае Т874, температура подложки составила 510°C.

2. Закрытие заслонки молекулярного источника (МИ) As и вентиля, отделяющего его крекинговую зону от тигельной части МИ. Данный шаг имеет исключительную важность для последующего процесса формирования массива нанопор: в отличие от потока металлов из соответствующих МИ, поток мышьяка способен частично проникать в рабочую камеру через закрытую заслонку, что приводит к осложнениям вплоть до полной невозможности осаждения капель галлия в дальнейшем. Закрытие МИ As сопровождается паузой, длительность которой определяется скоростью падения остаточного давления As в рабочей камере. Критерием возобновления рецепта является падение давления As на 2-3 порядка.

3. Открытие заслонки МИ Ga. Напыление Ga для формирования капель на поверхности буферного слоя производится при низких скоростях роста. В случае T874 скорость напыления составила 0.3 монослоя в секунду. После окончания напыления заслонка МИ Ga закрывается, затем выдерживается пауза в 30-60 сек, предназначенная для обеспечения свободного протекания процессов перестройки поверхности и укрупнения капель, а также запуска процесса травления нанопор.

4. Открытие заслонки и вентиля крекинговой зоны МИ As. Появление потока As инициирует процессы кристаллизации галлия на поверхности образца, а также внутри формирующихся нанопор. Время выдержки, составившее для T874 300 секунд, предполагается достаточным для завершения процессов рекристаллизации всего материала капель Ga.

5. Открытие заслонок МИ Ga и МИ Al. Потoki металлов Al и Ga в присутствии избыточного потока As формируют кристаллический слой AlGaAs на дне нанопор, а также на поверхности между ними. Полученный слой AlGaAs толщиной 7.3 нм (T874) выполняет роль нижнего энергетического барьера.

6. Закрытие заслонки МИ Al. Происходит осаждение кристаллического слоя GaAs на поверхности слоя AlGaAs, напылённого на предыдущем шаге. Полученный слой GaAs толщиной 3.4 нм (T784) выполняет роль квантовой ямы. Качество кристаллической структуры и гладкость границ этого слоя во многом определяет итоговое качество всего образца.

7. Закрытие заслонки Ga. После осаждения слоя GaAs необходимо обеспечить время для перераспределения Ga вдоль поверхности образца, а также внутри нанопор. Кроме того, пауза в напылении металлов при неизменном потоке As способствует процессам разглаживания рельефа поверхности слоя GaAs, полученного на предыдущем шаге.

8. Открытие заслонок МИ Ga и МИ Al. Происходит формирование слоя AlGaAs толщиной 84.0 нм (T874). Этот слой выполняет роль верхнего барьера, он закрывает нанопоры и восстанавливает непрерывность поверхности образца. Полученная трёхслойная структура AlGaAs/GaAs/AlGaAs представляет собой, с одной стороны, квантовые точки (КТ), локализованные внутри нанопор; с другой стороны, квантовую яму (КЯ), занимающую пространство образца между точками. Оптическая спектроскопия позволяет чётко разделить отклики КТ и КЯ [4].

9. Закрытие заслонки МИ Al. Потoki Ga и As формируют завершающий слой GaAs толщиной 20.0 нм (T874), который отделяет химически активный AlGaAs от

воздействия окружающей среды за пределами вакуумной камеры, а также осуществляет разглаживание рельефа поверхности образца.

Результат описанного процесса эпитаксиального роста схематично представлен на рисунке 2.3.

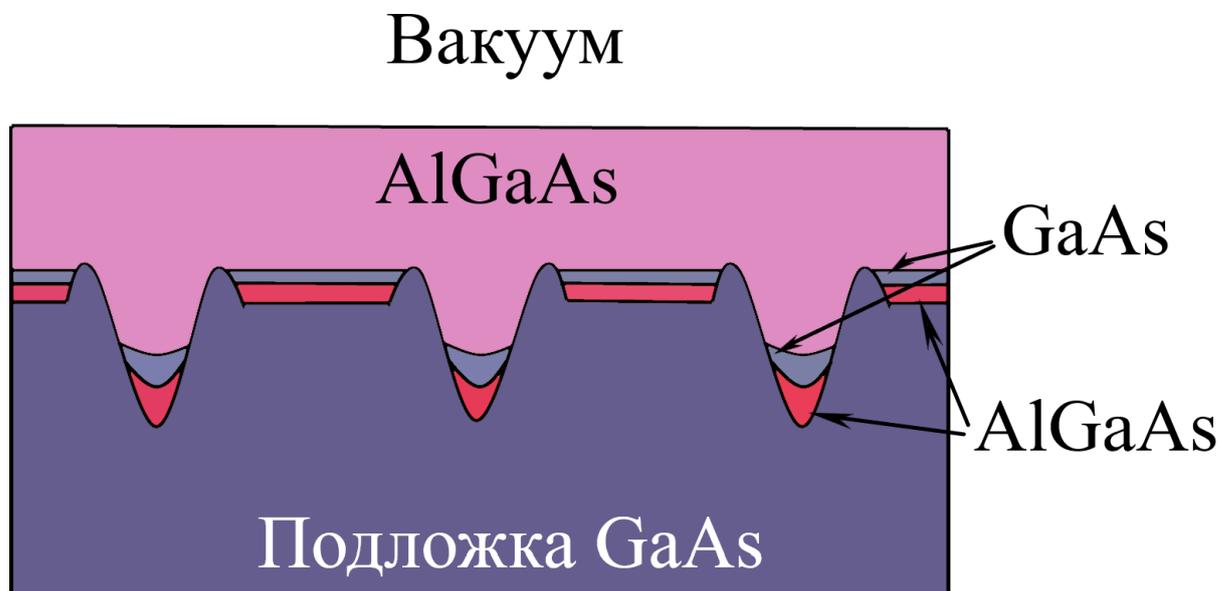


Рисунок 2.3 - Схема образца с квантовыми точками, полученными методом заполнения нанопор. Розовым цветом обозначены слои AlGaAs, серым цветом обозначены слои GaAs (включая подложку с буфером)

Описанная методика представляет собой чрезвычайно полезный инструмент при создании образцов для изучения явлений размерного квантования. Следует отметить, что способ создания нанопор с их последующим заполнением может быть применён не только к паре материалов GaAs/AlGaAs: аналогичный процесс может быть реализован с использованием In, Al и других металлов. Кроме того, регулируя параметры ростового процесса, можно управлять характеристиками массива КТ, например, плотностью их упаковки на поверхности образца, а также изменять форму и размер нанопор.

2.2 Техника регистрации оптически стимулированного электронного парамагнитного резонанса

Метод спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), разработанный в 1944 г. Е. К. Завойским [7], является одним из важнейших методов экспериментальной физики [8, 9]. Метод основан на наблюдении резонансного поглощения радиочастотного электромагнитного излучения парамагнетиком во внешнем постоянном магнитном поле. Это поглощение обусловлено прецессией магнитных моментов неспаренных электронов, характерные частоты которых (ларморовские) дают важную

информацию об электронной и ядерной динамике в исследуемом образце. При этом сигнал ЭПР может быть зарегистрирован не только по непосредственному резонансному поглощению РЧ поля, но и по магнитоиндуцированному расщеплению оптических переходов. В частности, большую популярность получил метод оптически детектируемого ЭПР (ОДЭПР) [10], в котором динамика магнитных моментов наблюдается по модуляции поляризации зондирующего оптического луча [11].

Существующие методы оптически детектируемого ЭПР подразделяются на три типа: 1) прецессия спинов возбуждается радиочастотным полем, а регистрация производится зондирующим лазерным лучом (см., напр., [12-14]), 2) и возбуждение прецессии, и регистрация ЭПР осуществляются в оптическом канале (см., напр., [15-18]), 3) техника спектроскопии поляризационных флуктуаций (СПФ), в которой оптически регистрируется спонтанная (а не вызванная внешним воздействием) спиновая прецессия [19, 20]. Важным преимуществом техник ОДЭПР перед традиционным методом ЭПР является их оптическая спектральная селективность, которая позволяет регистрировать спектры ЭПР той подсистемы, к оптическому переходу которой подстроена длина волны зондирующего лазера.

Вторым преимуществом метода ОДЭПР является его пространственная селективность, т. е. возможность получения сигнала ЭПР от определенной малой области образца, положение которой можно менять в процессе эксперимента. Это свойство ОДЭПР позволяет использовать сфокусированные зондирующие оптические пучки и может быть использовано для томографии парамагнитных образцов аналогично методу спектроскопии поляризационных флуктуаций [19, 21], однако в данном случае величина сигнала не ограничена собственными флуктуациями системы.

В РЦ «Наноконструирование фотоактивных материалов» был разработан вариант техники получения спектров оптически стимулированного ЭПР (далее ОСЭПР), в котором сигнал прецессии стимулируется поляризационной модуляцией пучка, длина которого настроена близко к резонансу (зоне поглощения) исследуемого парамагнетика. В настоящей работе рассмотрены два варианта реализации предложенной техники: 1) гармоническая модуляция поляризации зондирующего света, сканирование магнитного поля на низкой частоте, регистрация осуществляется на частоте модуляции с развёрткой на частоте сканирования поля; 2) шумовая модуляция поляризации в диапазоне 0-1 ГГц, регистрация при помощи РЧ спектроанализатора. Апробация предложенной техники выполнена на твердотельных структурах (объёмный полупроводниковый кристалл Te:GaAs, объёмный кристалл SrWO₄, активированный ионами Nd³⁺).

2.2.1 Принципы исследования и используемое оборудование

На рисунках 2.4 и 2.5 представлены варианты установки регистрации ОСЭПР (вариант 1: гармоническая модуляция поляризации зондирующего света, сканирование магнитного поля на низкой частоте, вариант 2: шумовая модуляция поляризации в диапазоне 0-1 ГГц, регистрация при помощи РЧ спектроанализатора), созданной в РЦ «Наноконструирование фотоактивных материалов». Установка включает следующее ключевое оборудование.

- Перестраиваемые источники непрерывного монохроматического излучения, в том числе:
 - кольцевой одномодовый одночастотный лазер непрерывной генерации с перестраиваемой длиной волны TIS-SF-777, диапазон перестройки 700–1050 нм (в зависимости от используемого комплекта зеркал); мощность до 500 мВт.
 - линейный титан-сапфировый лазер непрерывной генерации с автоматической системой сканирования длины волны T&D-scan, диапазон перестройки 700–1050 нм (на первой гармонике генерации), мощность до 500 мВт.
 - перестраиваемые диодные лазеры непрерывной генерации Sacher Lynx с диапазонами генерации 800-840 нм, 840-880 нм, 880-930 нм и 925-970 нм; мощность до 150 мВт.
- Гелиевый криостат замкнутого цикла Montana Cryostation для экспериментов при криогенных температурах. Основные характеристики: рабочая температура от 2.5 К, рабочее расстояние до образца 4–5 см в геометрии Фойхта, 12-13 см в геометрии Фарадея, постоянное поле до 0,7 Тл, переменное магнитное поле на частоте 50 Гц до 15 мТл.
- Балансные фотодетекторы ThorLabs PDB450A, NewFocus 2107, NewFocus 1607 с рабочими диапазонами DC...0.1–150 МГц, DC...10 МГц, 40 кГц...650 МГц соответственно.
- Генератор произвольных функций Tektronix AFG3152C, 150 МГц, 2 канала.
- Генератор белого шума NoiseWave NW1G-ATE, 1 МГц — 1 ГГц, выходная мощность 10 мВт.
- Цифровой осциллограф Tektronix DPO5104B; 1 ГГц, 4 канала.
- Спектроанализатор Tektronix RSA5103A, 0-3 ГГц, полоса захвата в реальном времени 110 МГц.
- Электрооптический модулятор EO-AM-NR-C1.

Вспомогательное оборудование включает в себя: контроллер мощности лазерного излучения ВЕОС LPC, мультиметр Keithley 2100, измеритель длины волны Coherent

WaveMaster, измеритель мощности излучения Thorlabs PM100D, а также необходимые для проведения эксперимента оптические элементы (волновые пластинки, поляризационные делители, диэлектрические зеркала, линзы), оптимизированные для ближнего ИК диапазона, и оптомеханический конструктор.

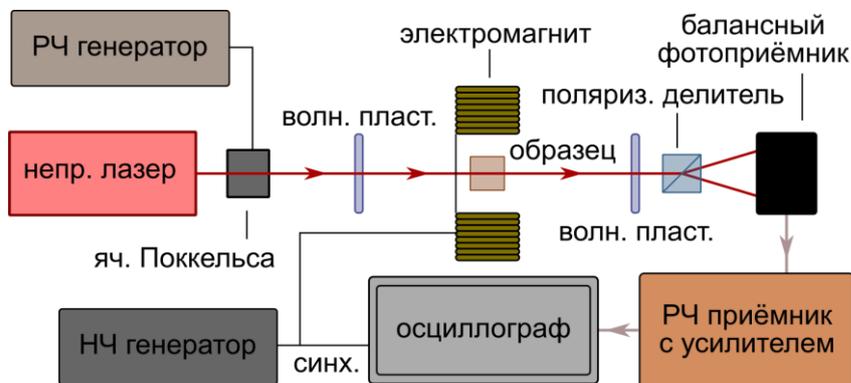


Рисунок 2.4 - Схема установки регистрации ОСЭПР (вариант 1). Описание работы и принцип действия см. в основном тексте

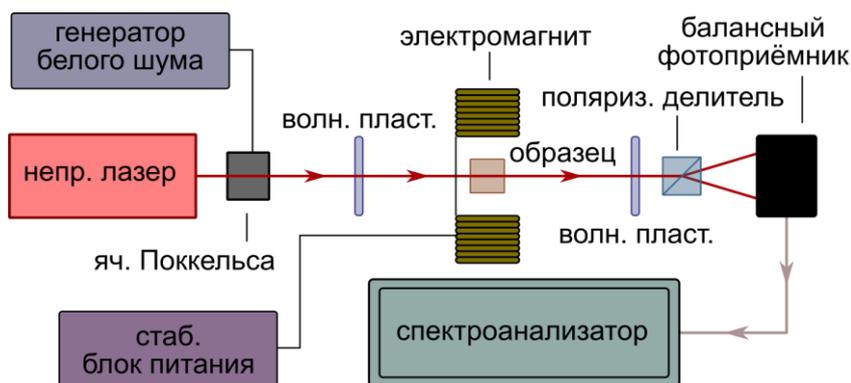


Рисунок 2.5 - Схема установки регистрации ОСЭПР (вариант 2). Описание работы и принцип действия см. в основном тексте

Ключевыми приборами для регистрации спектров являются: источник излучения перестраиваемой длины волны, электромагнитные катушки, балансный фотодетектор, поляризационный модулятор, а также: РЧ генератор, НЧ генератор большой мощности, РЧ приёмник, осциллограф (для варианта 1), либо: генератор белого шума, спектроанализатор (для варианта 2).

В качестве образца может выступать любая парамагнитная среда, характеризующаяся магнитным расщеплением оптических переходов, например, газы в кюветах, активированные диэлектрические и полупроводниковые кристаллы, стёкла.

2.2.2 Принцип регистрации сигнала ОСЭПР

Вариант 1 (рисунок 2.4). Линейно поляризованный свет проходит через поляризационный модулятор, запитанный гармоническим сигналом на высокой частоте ω_1 . Модулированный свет проходит через исследуемую систему и направляется в поляриметр, состоящий из поляризационного делителя и балансного фотоприёмника. Разностный поляризационный сигнал поступает в квадратичный радиоприёмник, настроенный на частоту модуляции ω_1 . Сигнал амплитуда с радиоприёмника поступает на осциллограф. Развёртка осциллографа задаётся сигналом ω_2 с выхода низкочастотного генератора, также питающего электромагнит, в котором размещается образец.

Выбор частоты ω_1 зависит от двух факторов. Первый состоит в том, что ω_1 должна быть не больше, чем минимальная из искомым частот сигнала ЭПР (ларморовских частот) при приложении магнитного поля максимальной амплитуды. К примеру, для амплитуды модуляции магнитного поля в 15 мТл наибольшая частота регистрации сигнала от центров с g -фактором $g = 0.1$ не должна превышать ≈ 40 МГц. Второй фактор определяется ширинами сигналов ЭПР, которые в твердотельных образцах могут быть существенно большими, и ограничивает частоту ω_1 снизу: сигналы ЭПР шире ω_1 не смогут быть разрешены.

Выбор частоты ω_2 ограничивается, как правило, возможностью достижения на ней достаточной для регистрации амплитуды магнитного поля. Вместо модуляции на частоте ω_2 может применяться медленное сканирование магнитного поля, в котором амплитуда будет ограничена возможностью теплоотвода от электромагнита и для созданной установки может достигать 0.7 Тл. Хотя в данном случае скорость накопления сигнала будет существенно снижена, возможно использование значительно более высоких частот модуляции ω_1 для разрешения широких спектральных линий.

Вариант 2 (рисунок 2.5). Линейно поляризованный свет проходит через поляризационный модулятор, запитанный широкополосным сигналом с генератора белого шума. Модулированный свет проходит через исследуемую систему и направляется в поляриметр, состоящий из поляризационного делителя и балансного фотоприёмника. Разностный поляризационный сигнал поступает в радиочастотный спектроанализатор. В данном случае диапазон регистрации ограничивается наименьшей из полос пропускания шумового генератора, модулятора, фотоприёмника или спектроанализатора, а скорость накопления сигнала — полной мощностью генератора шума в полосе регистрации.

2.2.3 Процедура измерения

Вариант 1. Для получения спектра ОСЭПР сначала выбирается источник излучения, к примеру, для примесных диэлектриков — линейный или одночастотный кольцевой титан-сапфировый лазер, для паров щелочных металлов — диодный полупроводниковый либо кольцевой титан-сапфировый, для полупроводников — любой из вышеперечисленных. Контроль длины волны генерации осуществляется при помощи дифракционного спектрометра, обеспечивающим точность до 1 пм. Интенсивность лазерного излучения регулируется и стабилизируется модулем ВЕОС Laser Power Controller (см. также [19, 21]). Модуляция поляризации обеспечивается электрооптическим модулятором Thorlabs. Исследуемый образец размещается в криостате Montana Cryostation с электромагнитной приставкой либо в электромагнитных катушках Гельмгольца в геометрии Фохта (магнитное поле перпендикулярно лучу зондирующего света). К электромагниту подключается соответствующий задаче источник переменного или постоянного тока, например:

- для полупроводникового образца n-легированного GaAs обмотки электромагнитной приставки подключаются к лабораторному автотрансформатору;
- альтернативно для его исследования в криостате может быть смонтирована катушка, подключенная к генератору ГЗ-109.

Фокусировка на образце осуществляется при помощи линзы с фокусным расстоянием 3-5 см, либо микрообъективом с соответствующим рабочим отрезком. Прошедший через образец свет направляется через поляризационный делитель в балансный фотодетектор. Для регистрации узких сигналов ЭПР в небольших полях предпочтительно использование детектора NewFocus 2107, для твердотельных систем — ThorLabs PDB450A или NewFocus 1607. Накопление сигнала осуществляется встроенным ПО осциллографа Tektronix DPO5104B.

1. Излучение источника пропускается через оптическую схему, задающую сечение, поляризацию, мощность и высокочастотную поляризационную модуляцию пучка. Пропущенный через образец свет заводится в детектирующую схему.

2. Балансировка детектора достигается установкой полуволновой фазовой пластинки перед поляриметром.

3. К электромагниту подключается соответствующий НЧ генератор переменного тока. Амплитуда поля на образце подбирается в зависимости от образца и, как правило, составляет 100-200 Гс. Большая амплитуда обеспечивает разрешение более широких линий и регистрацию сигналов с малыми g -факторами, однако увеличение тока может привести к нежелательному нагреву образца в случае экспериментов при криогенных температурах.

4. Выходной сигнал с балансного детектора, зарегистрированный радиоприёмником (в простейшем случае состоящего из усилителя и выпрямляющего диода), направляется на осциллограф, синхронизированный с НЧ генератором тока.

Результатом измерения является массив значений, представляющий собой спектр ЭПР образца в единицах амплитуды магнитного поля. Спектр в ларморовских частотах обратно пропорционален величине приложенного магнитного поля, поэтому при линейной развёртке по магнитному полю наиболее хорошо разрешёнными оказываются сигналы с малой величиной g -фактора.

Вариант 2. Источник излучения, оптическая схема и тип электромагнита выбираются аналогично варианту 1. Отличие состоит в том, что поляризационный модулятор запитывается от источника белого шума, обеспечивающего равномерную по спектру модуляцию в диапазоне до 1 ГГц, а регистрация осуществляется при помощи спектроанализатора. При этом процедура измерения выполняется так же, как при измерении стандартного эксперимента по спектроскопии поляризационных флуктуаций [19, с. 3].

Результатом измерения является массив значений, представляющий собой спектр ЭПР образца в единицах ларморовских частот, нормированный на спектр сигнала поляризационной модуляции света.

Данный способ позволяет получить спектр, фактически аналогичный спектру СПФ. Преимущество данного метода состоит в том, что, в отличие от спектра СПФ, амплитуда регистрируемого сигнала не ограничена амплитудой спонтанных флуктуаций, а может быть увеличена пропорционально амплитуде шумовой поляризационной модуляции. Хотя данный метод опирается на возбуждение спиновой прецессии и в отличие от СПФ не может считаться невозмущающим, наблюдаемый отклик остаётся линейным благодаря крайне малой относительной амплитуде модуляции (не превышает десятой доли процента в полосе 0...1 ГГц), при этом продемонстрировано увеличение сигнала на порядок величины (а в ограниченном диапазоне частот на 2-3 порядка) по сравнению со стандартной техникой СПФ.

2.2.4 Пример применения техники по варианту 1 для регистрации спектра ОСЭПР кристалла вольфрамата стронция, активированного трёхвалентным неодимом, и объёмного образца Te:GaAs

Для исследования образца кристалла $\text{SrWO}_4:\text{Nd}^{3+}$ была использована конфигурация установки с криостатом Montana, электромагнитной приставкой, запитанной от

лабораторного автотрансформатора, и балансным детектором Thorlabs PDB450A. Излучение кольцевого лазера TIS-SF-777 был сфокусирован на образце линзой с фокусным расстоянием 7.5 см.

Результат измерения представлен на рисунке 2.6. На верхней панели представлен непосредственно зарегистрированный сигнал в единицах индукции приложенного магнитного поля. На нижней панели представлен сигнал в единицах g -фактора центров и его аппроксимация гауссианами. Время накопления данного спектра, типичного для диэлектрического кристалла с центрами разных групп симметрий и ориентаций, составляет несколько секунд, что значительно меньше, чем в аналогичном эксперименте по СПФ [22].

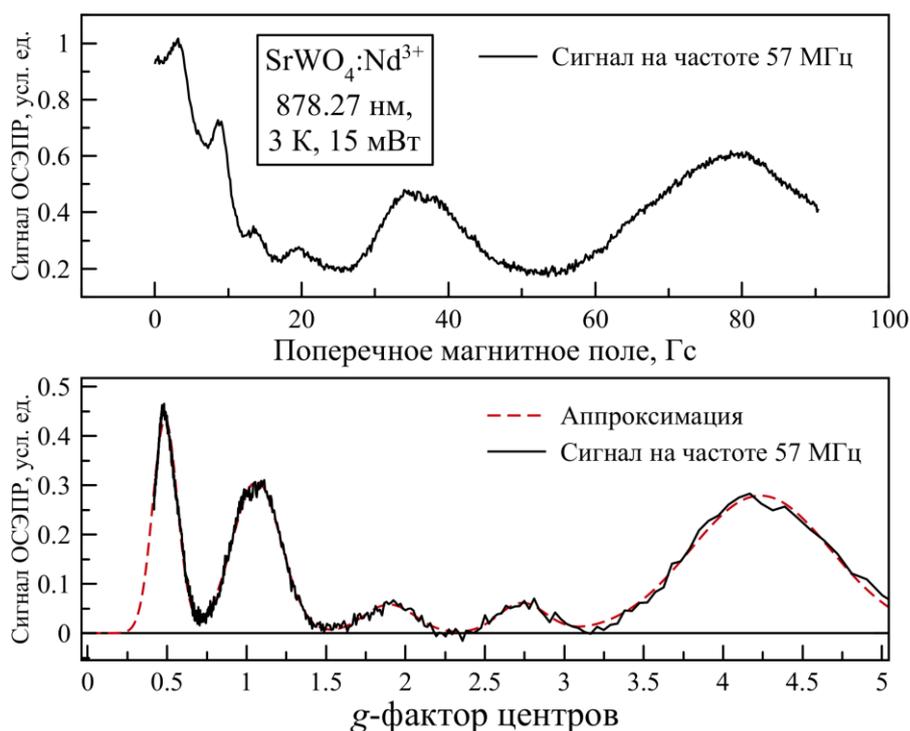


Рисунок 2.6 - Экспериментально зарегистрированный сигнал ОСЭПР образца вольфрамата стронция. Параметры эксперимента приведены на верхней панели, иллюстрирующей сигнал, зарегистрированный в единицах индукции магнитного поля. Нижняя панель: спектр, пересчитанный в единицах величины g -фактора центров

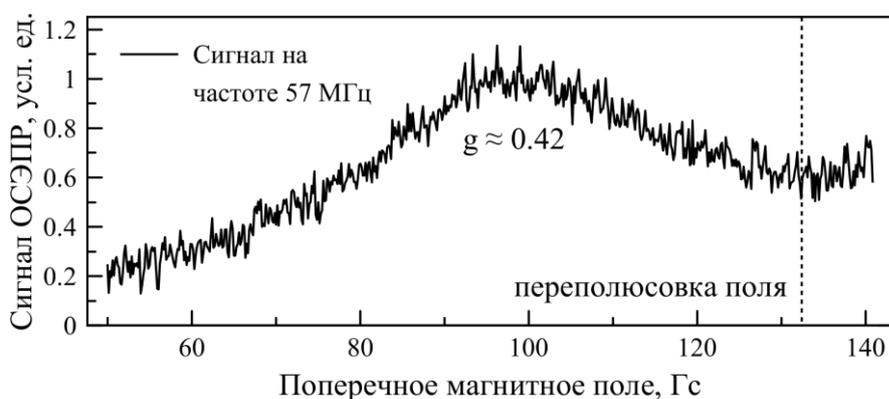


Рисунок 2.7 - Экспериментально зарегистрированный сигнал ОСЭПР образца вольфрамата стронция. Параметры эксперимента приведены на верхней панели,

иллюстрирующей сигнал, зарегистрированный в единицах индукции магнитного поля.

Нижняя панель: спектр, пересчитанный в единицах величины g -фактора центров

Аналогичное измерение было проведено на образце GaAs (рисунок 2.7), легированного Te до концентрации электронов $2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Толщина образца 2 мм, пик соответствует измеренному g -фактору $g \approx 0.42$.

Следует отметить, что в данном эксперименте объём взаимодействия с образцом оценивается как 10^{-6} см^3 . При этом в классическом эксперименте ЭПР спектроскопии для регистрации сигнала в низкочастотном диапазоне типичный объём взаимодействия составляет порядка 1 см^3 (характерный объём катушки на 60 МГц). Спектральная селективность техники может существенно помогать в расшифровке спектра ЭПР, так как число центров, наблюдающихся на данной длине волны, существенно меньше количества сигналов от данного образца, зарегистрированных на классическом спектрометре ЭПР.

2.2.5 Пример применения техники по варианту 2 для регистрации спектра ОСЭПР объёмного образца Te:GaAs

Оптическая схема эксперимента, параметры луча и образец были аналогичны варианту 1. В качестве генератора белого шума был использован NoiseWave NW1G-ATE, а в качестве спектроанализатора — Tektronix RSSA5103A. Сигнал накапливался при помощи автоматизированной схемы LabView аналогично стандартному эксперименту по СПФ. Изначально к образцу прикладывалось большое поперечное магнитное поле, выводящее сигнал за область регистрации, и накапливался нормировочный спектр, содержащий электронные шумы схемы и избыточный сигнал модуляции поляризации с плоским в области частот регистрации спектром. Затем прикладывалось поле для измерения, и накопление повторялось. Результат измерения представлен на рисунок 2.8 (левая панель) в сравнении с сигналом классической СПФ (правая панель).

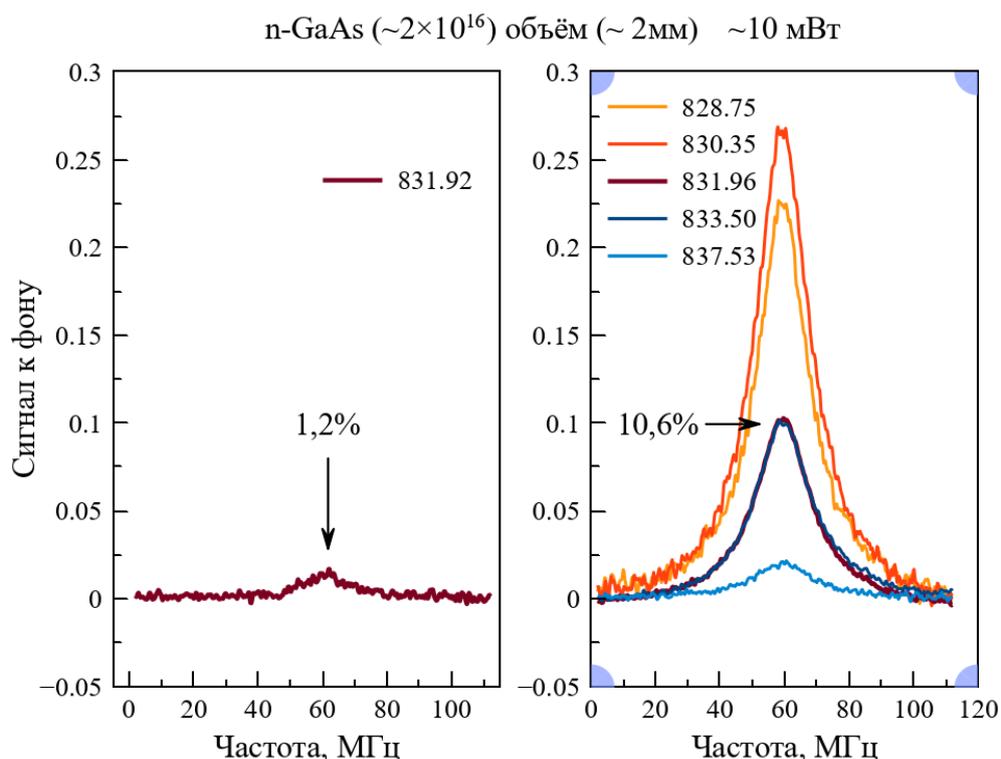


Рисунок 2.8 - Сигнал ОСЭПР от образца Te:GaAs, зарегистрированный в схеме с широкополосной модуляцией. Подробности см. в тексте

Следует отметить, что генератор белого шума был использован в режиме аттенюации выходного сигнала в 10 раз (т. е. полная мощность во всей полосе составляла 1 мВт). Это было вызвано несогласованностью импедансов электрооптической ячейки и генератора, что при больших выходных мощностях приводило к самовозбуждению генератора на частотах, пропорциональных длинам стоячих волн в использованном коаксиальном кабеле. Однако и при такой слабой модуляции наблюдаемый сигнал превышал по амплитуде таковой в СПФ в 10-20 раз.

Предложена, экспериментально разработана и апробирована техника регистрации оптически стимулированного электронного парамагнитного резонанса. Для наблюдения сигнала ЭПР в данной технике используется поляризационная модуляция зондирующего света, стимулирующая прецессию спинов в исследуемой системе. Рассмотрены два варианта реализации техники: 1) осуществляется гармоническая модуляция поляризации зондирующего света, магнитное поле, приложенное к образцу, сканируется на низкой частоте, при этом регистрация сигнала производится на частоте модуляции света и ведётся развёртка на частоте сканирования поля; 2) осуществляется шумовая модуляция поляризации в диапазоне до 1 ГГц, регистрация ведётся при помощи РЧ спектроанализатора. Апробация метода показала, что техника оказывается значительно более чувствительной по сравнению со стандартным методом спектроскопии

поляризационных флуктуаций, сохраняя при этом ключевые преимущества СПФ: слабо возмущающий характер, спектральную и пространственную селективность. Достигнуто увеличение сигнала более чем на порядок величины.

2.3 Регистрация ядерного магнитного резонанса методом фарадеевского вращения в условиях оптической ориентации

Метод оптической ориентации применительно к полупроводникам позволяет поляризовать электроны по спину в зоне проводимости, облучая материал светом эллиптической или циркулярной поляризации [23]. При этом из-за наличия сверхтонкого взаимодействия между спинами электронов и ядер возможна поляризация спинов ядер оптически ориентированными электронами [24]. Помимо того, что поляризованные ядра создают эффективное магнитное поле (поле Оверхаузера), влияющее на электроны, наблюдается увеличение сигнала ядерного магнитного резонанса (ЯМР) [24], это позволяет использовать оптическую ориентацию в сочетании с классической техникой ЯМР. Изменение ядерной намагниченности также возможно регистрировать с помощью измерения электронной поляризации, например, с помощью измерения степени циркулярной поляризации люминесценции. Последний факт приводит к тому, что становится возможным оптическое детектирование ядерного магнитного резонанса (ОДМР) [25]. При этом возможно регистрировать ЯМР оптически и другим способом, а именно с помощью фарадеевского вращения, что было продемонстрировано в РЦ «Нанопотоника».

2.3.1 Метод исследования

На рисунке 2.9 представлена установка для регистрации ядерного магнитного резонанса методом фарадеевского вращения в условиях оптической накачки, созданная в РЦ «Нанопотоника». Установка включает следующее ключевое оборудование:

- Перестраиваемый источник непрерывного монохроматического излучения, а именно: кольцевой одномодовый одночастотный лазер непрерывной генерации с перестраиваемой длиной волны TIS-SF-777, диапазон перестройки 700–1050 нм.

- Гелиевый криостат замкнутого цикла Montana Cryostation для экспериментов при криогенных температурах. Основные характеристики: рабочая температура от 2.5 К, рабочее расстояние до образца 4–5 см в геометрии Фойхта, 12–13 см в геометрии Фарадея, магнитное поле до 0,7 Тл.

- Синхронный детектор Anfatес eLockin 204, частота внешнего опорного сигнала 1 Гц... 250 кГц.
- Балансные фотодетекторы, например, Newport 1607-AC-FS с рабочим диапазоном частот 40 кГц - 650 МГц.
- Генератор сигналов низкочастотный ГЗ-109, диапазон частот 20 Гц - 200 кГц.

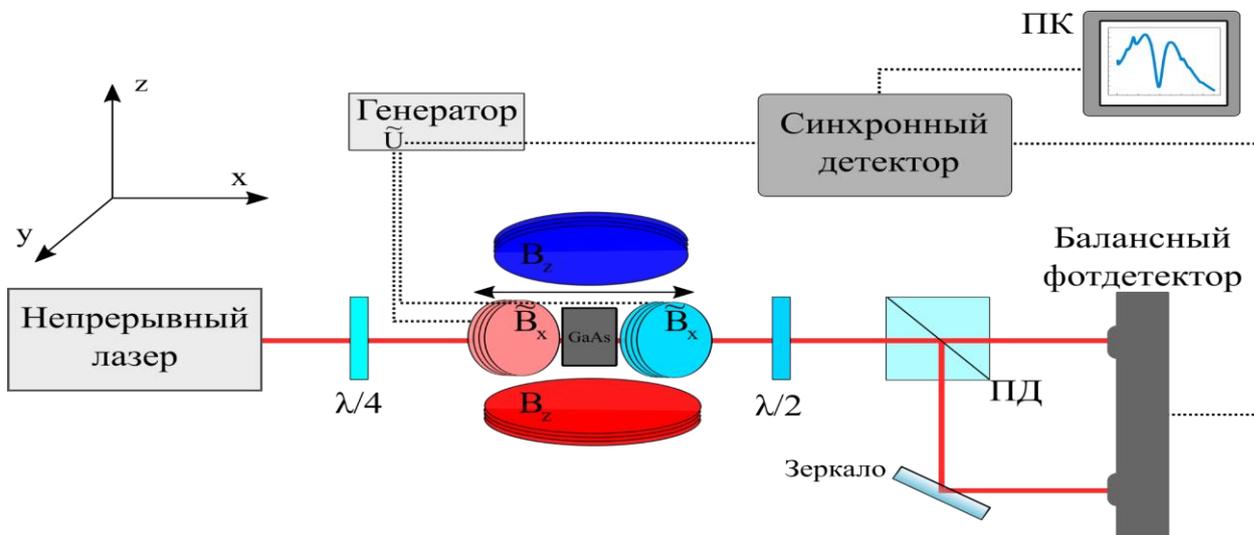


Рисунок 2.9 - Схема эксперимента по регистрации ядерного магнитного резонанса методом Фарадея в условиях оптической ориентации. ПД — поляризационный делитель, ПК — персональный компьютер. На рисунке также изображены две пары электрокатушек, с помощью которых формируются поперечное (B_z) и продольное (B_x) лучу магнитные поля

Экспериментальный стенд оснащён всеми необходимыми вспомогательными приборами, а именно: волновыми пластинками $\lambda/4$ и $\lambda/2$, линзами и зеркалами с диэлектрическим покрытием для увеличения пропускания и отражения, соответственно; поляризационным делителем; оптомеханикой, а также медной катушкой для создания осциллирующего продольного поля. В качестве образца может выступать среда, подверженная оптической ориентации, для демонстрации был выбран полупроводник GaAs n-типа с концентрацией $\sim 9 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, измеренной методом Холла в РЦ «Нанофотоника».

Принцип исследования заключается в регистрации осцилляции поворота плоскости поляризации эллиптически поляризованного света на частоте осцилляции продольного магнитного поля B_x (см. рисунок 2.9) с помощью синхронного детектирования в условиях сканирования через ноль поперечного поля B_z . Измерения проводятся в условиях оптической ориентации, для чего требуется размещение четвертьволновой пластинки перед образцом и придания эллиптичности, контролируемой поворотом четвертьволновой пластинки. Для измерения осцилляции поворота плоскости поляризации после прохождения через среду свет направляется в поляриметрическую схему, состоящую из

балансного фотодетектора и поляризационного светоделителя, ориентированного под 45° к оси плоскости поляризации, исходно падающего на систему света. Ориентация светоделителя под 45° градусов выполняется не механически, а оптически, использованием полуволновой пластинки, в этом случае мощность света, прошедшего через поляризационный делитель и отражённого от него света равны, что позволяет использовать балансную схему фотодетектирования для подавления шумов интенсивности света, тем самым увеличивая соотношение сигнал/шум. Далее напряжение с балансного фотодетектора снимается и направляется в синхронный детектор, который производит детектирование на частоте осцилляции поля B_x , которая задаётся низкочастотным генератором, использование синхронного детектирования также приводит к увеличению соотношения сигнал/шум. Наконец, изменяя поперечное поле B_z так, чтобы оно меняло направление и проходило через нулевое значение, становится возможным зарегистрировать в фарадеевском вращении ядерный магнитный резонанс, при совпадении частоты модуляции поля B_x с частотой расщепления ядерных моментов изотопов, которая зависит от величины поля B_z .

2.3.2 Процедура измерения

1. Излучение источника пропускается через оптическую схему, задающую сечение, поляризацию и мощность пучка. Поляризация света выбирается эллиптической, необходимо понимать, что при придании свету циркулярной поляризации регистрация фарадеевского вращения становится невозможной, что приводит к отсутствию сигнала. При этом придавая свету эллиптичность, мы увеличиваем степень оптической ориентации, что увеличивает сигнал фарадеевского вращение. Поэтому необходимо выбрать промежуточный вариант между линейной и циркулярной поляризацией. Выбрать оптимальную эллиптичность можно, максимизируя сигнал фарадеевского вращение.

2. Пропущенный через образец свет заводится в поляриметрическую схему. Балансировка фотодетектора достигается установкой полуволновой фазовой пластинки перед поляриметром.

3. К электромагниту в криокамере ориентированному вдоль луча (B_x) подключается генератор переменного тока. Амплитуда поля на образце подбирается в зависимости от образца и, как правило, не превышает единиц Гаусс. Большая амплитуда соответствует большей чувствительности установки, однако при полях сильно больших, чем поле, создаваемое оптической ориентацией чувствительность для регистрации ЯМР резко падает.

4. Сигнал с балансного фотодетектора снимается и направляется в синхронный детектор, также в прибор поступает и сигнал с генератора, который представляет собой опорную частоту. Производится процедура синхронного детектирования на частоте осцилляции продольного поля B_x . Для этого разность фаз между опорным сигналом и детектируемым выбирается равной нулю.

5. Запускается сканирование поперечного лучу магнитного поля (B_z), что осуществляется с помощью электромагнитов, совмещённых с криокамерой криостата Montana Cryostation. Магнитное поле меняет своё направление при сканировании, а величина проходит значение от 0 до 1000 Гаусс.

6. Запускается программа для среды LabView, которая записывает величину регистрируемого фарадеевского вращения при сканировании поля B_z .

Результатом измерения является массив значений, представляющий собой зависимость фарадеевского вращения от величины поперечного лучу магнитного поля (B_z). Оптическая плотность мощности должна быть выбрана достаточно большой, так в эксперименте с GaAs n-типа было продемонстрировано, что для сечения пучка 20 мкм, чувствительность техники к регистрации ЯМР резко падает при мощности меньшей чем 10 мВт.

2.3.3 Вариант использования методики на примере регистрации ядерного магнитного резонанса в n-GaAs

В данном разделе представлена регистрация ЯМР методом фарадеевского вращения в условиях оптической ориентации, в качестве образца использовался полупроводник GaAs n-типа с концентрацией носителей $\sim 9 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Приведены конкретные экспериментальные параметры, а также представлен анализ полученных данных.

Для данного эксперимента свет был сфокусирован на образце линзой с фокусным расстоянием 7.5 см в пучок с поперечным сечением 20 мкм. Зависимость положения пиков, обозначенных стрелками на рисунке 2.10 от частоты модуляции поля B_x , соответствует линейной зависимости частоты расщепления уровней по ядерному магнитному моменту от внешнего поперечного поля B_z , что демонстрируется на вставке рисунка 2.10. Обнаруженные пики соотнесены с изотопами, содержащимися в кристаллической структуре GaAs, а именно обнаружено три изотопа: Ga ⁷¹, Ga ⁶⁹ и As ⁷⁵, согласно измеренным зависимостям и литературе [25].

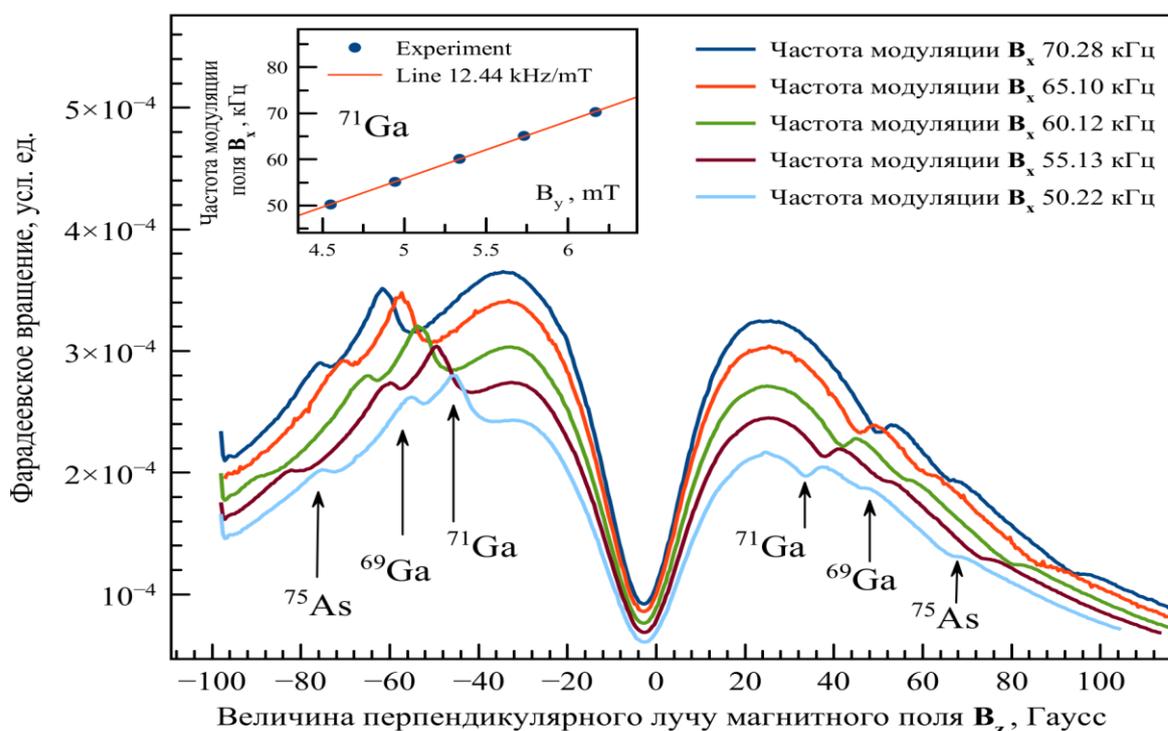


Рисунок 2.10 - Экспериментально полученные зависимости фарадеевского вращения в GaAs n-типа от величины поперечного магнитного поля B_z при различных частотах модуляции ν_x . Температура 5 К, амплитуда осцилляций магнитного поля 0.5 Гс. Сечение пучка 20 мкм, мощность 30 мВт, длина волны 830 нм. На вставке изображено, как положение пика изотопа Ga 71 зависит от частоты модуляции ν_x

Возможность регистрации ЯМР с помощью Фарадеевского вращения напрямую зависит от эффективности оптической ориентации электронных спинов, так при малой плотности мощности света (см. рисунок 2.11) ЯМР не регистрируется. Провал вблизи нуля детально не анализировался, но вызван наличием наклонных магнитных полей, которые приводят к образованию обратной связи между электронной и ядерной системами, что в случае измерения степени поляризации электронных спинов посредством люминесценции также приводит к наличию W-образных сигналов при сканировании продольных или поперечных магнитных полей [26].

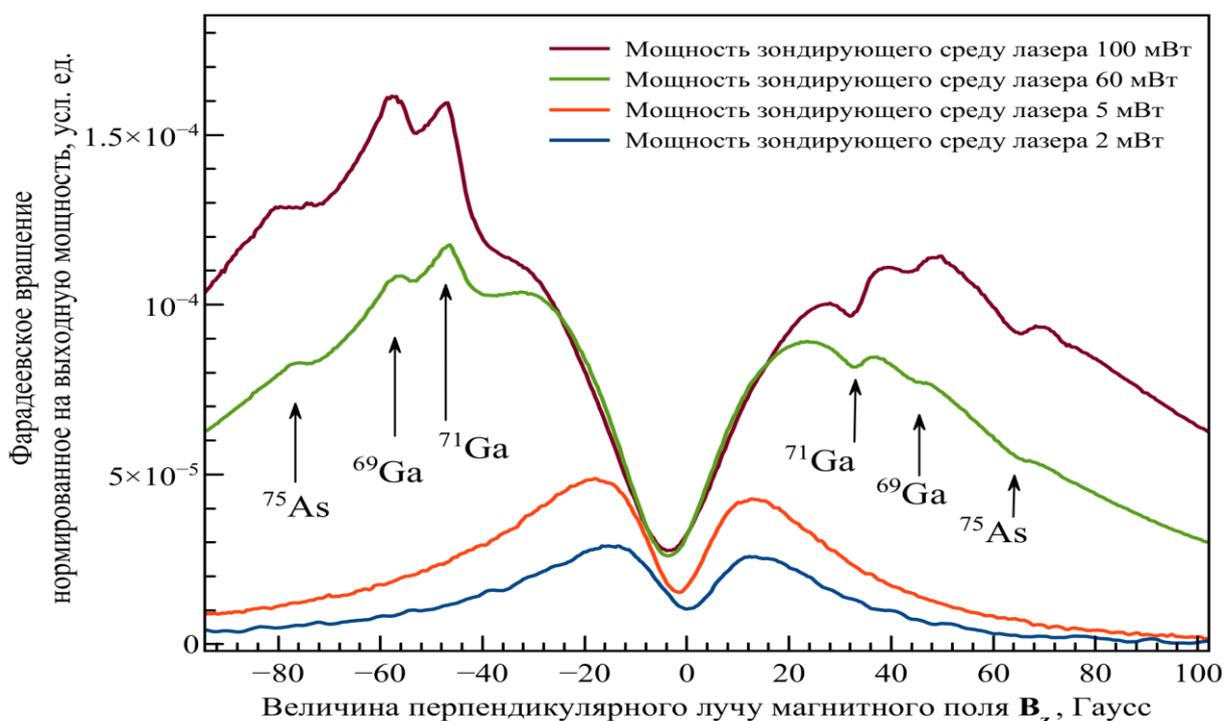


Рисунок 2.11 - Экспериментально полученные зависимости фарадеевского вращения в GaAs n-типа от величины поперечного магнитного поля B_z при различных мощностях света, зондирующего среду. Температура 5 К, амплитуда осцилляций магнитного поля 0.5 Гс, частота 50.2 кГц. Сечение пучка 20 мкм, длина волны 830 нм

Экспериментально разработана и апробирована техника регистрации ядерного магнитного резонанса методом фарадеевского вращения в условиях оптической ориентации. Техника отличается способом детектирования от развитого метода оптического детектирования ядерного магнитного резонанса. Примечательно, что лазерный луч, который используется для оптической ориентации, является и способом детектирования. Для указания всех преимуществ представленного метода необходимо дальнейшее исследование.

2.4 Подготовка поверхности высокочистых ориентированных тонких плёнок титаната бария в условиях сверхвысокого вакуума

Для достижения воспроизводимого и высококачественного синтеза многих новых материалов необходима атомно-гладкая высокоупорядоченная поверхность. Выращенные методом импульсного лазерного осаждения тонкие плёнки титаната бария ($BaTiO_3$) сразу после роста имеют поликристаллическую доменную структуру. Под воздействием окружающей среды при проведении технологических операций на изначально чистой поверхности образцов формируется слой адсорбата и устойчивых загрязнений, которые препятствуют получению достоверных данных при исследовании поверхностно-

чувствительными методами. Поэтому требуется проведение процедур подготовки и очистки поверхности в условиях сверхвысокого вакуума, которые позволяют повышать степень кристаллического совершенства и чистоты образцов и в течение достаточного длительного времени поддерживать их в неизменном состоянии для проведения измерений. В данной методике описываются способы получения высокочистых ориентированных образцов титаната бария непосредственно в условиях сверхвысокого вакуума.

Одним из востребованных направлений современного материаловедения является разработка перспективных электронных компонентов (ЭК) для новой приборной базы, которые бы позволяли реализовывать вычисления в энергонезависимой памяти [27, 28]. При этом в качестве основного требования к разрабатываемой ЭК базе выступает возможность реализации многоуровневых энергонезависимых состояний при снижении энергопотребления, повышении плотности и простоте интеграции в процессе конечной сборки (BEOL-процесс, от англ. «back end of line») технологии «комплементарная структура металл — оксид — полупроводник» (КМОП-технологии) [29]. Многоуровневая перестройка резистивного состояния используемых материалов обеспечивает использование ячейки памяти как для хранения, так и для обработки информации.

В качестве одного из кандидатов на роль новых ЭК для вычислений в памяти рассматриваются тонкие сегнетоэлектрические (СЭ) плёнки [30–34]. Как правило, в нанослоевых композициях на базе тонких СЭ плёнок резистивное состояние определяется физическими процессами, обусловленными сочетанием состояния СЭ поляризации, особенностями интерфейсных областей пленки, механизмами транспорта и инжекции заряда [35, 36]. Учитывая диапазон толщин используемых СЭ плёнок (как правило, это единицы нанометров) возникает необходимость в разработке новых подходов к исследованию их локальных физических свойств.

Цель данной методической работы заключалась в разработке способа подготовки образцов к исследованию корреляции сегнетоэлектрических и резистивных свойств в тонких СЭ пленках титаната бария (BaTiO_3), демонстрирующих эффекты переключения сопротивления. При этом, учитывая важный вклад интерфейсных областей СЭ-плёнок в процессы резистивной перестройки, с целью минимизации влияния адсорбата на их свойства мы ориентировались на разработку методики подготовки для измерений поверхностно-чувствительными методами в условиях сверхвысокого вакуума (СВВ).

2.4.1 Реализация методики

Методика была разработана и апробирована на уникальной научной установке (УНУ) «Нанолаб» в ресурсном центре «Физические методы исследования поверхности» Научного парка СПбГУ. Образцы закреплялись на держатель стандарта Omicron и загружались в СВВ систему УНУ, состоящую из аналитических модулей фотоэлектронной (ФЭ) спектроскопии и сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ). В камере подготовки образцов модуля СЗМ получалась чистая поверхность методом бомбардировки ионами аргона (с помощью ионной пушки) и температурного разогрева (с использованием станции прогрева образцов в СВВ условиях и в присутствии кислородной среды низкого давления). Предварительная подготовка проводилась путём травления ионным пучком с энергией 500 эВ в течение 5 минут со скоростью травления около 1 Å/мин и обезгаживания при температуре 120°C до достижения давления в камере ниже $1 \cdot 10^{-8}$ мбар. Последующие циклы очистки проводились посредством нагрева образца при температурах 250, 600, 900 и 1200°C. Напуск кислорода в СВВ камеру осуществлялся при помощи прецизионного натекателя до давления $2 \cdot 10^{-7}$ мбар при базовом давлении в камере подготовки образца $5 \cdot 10^{-10}$ мбар. Степень совершенства кристаллической структуры подготовленной поверхности определялась методом дифракции медленных электронов (ДМЭ) с помощью дифрактометров OCl BDL800 и Omicron SpectraLEED.

Контроль химического состава поверхности получившихся плёнок осуществлялся методом рентгеновской ФЭ спектроскопии, в котором в качестве источника излучения выступала рентгеновская трубка с алюминиевым катодом (линия Al K α). Для записи спектров использовался полусферический энергоанализатор Scienta R4000. После травления и прогрева также были получены ДМЭ картины. Изображения методом сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) были получены в расположенном в аналитической камере модуля СЗМ микроскопе Omicron VT AFM XA 50/500 при базовом давлении $5 \cdot 10^{-11}$ мбар. В качестве зонда СТМ использовались промышленные обрезанные механическим путём отрезки проволоки из платино-иридиевого сплава (Bruker DPT10) с радиусами кривизны острия зонда менее 20 нм согласно данным растровой электронной микроскопии.

2.4.2 Результаты практического применения

После помещения изучаемых образцов в СВВ камеру без пробподготовки картина ДМЭ отсутствовала, а изображения СТМ из-за наличия привнесённых с атмосферы загрязнений и адсорбата были неприемлемого качества. В качестве предварительной подготовки поверхности были применены описанные в предыдущем разделе очистка методом ионной бомбардировки и обезгаживание образца при температуре, не

превышающей температуру фазового перехода при 120°C из тетрагональной кристаллической структуры в кубическую [37]. Как видно из приведённого на рисунке 2.12а изображения СТМ, поверхность образца представляет собой набор округлых доменов с латеральными размерами меньше 50 нм и перепадом по высоте между ними менее 6 нм на большей части поверхности на площади 1×1 мкм². Можно наблюдать отдельные выступающие участки величиною в несколько сотен нанометров по латерали и до 12 нм относительно средней корrugации по нормали к поверхности. Картина ДМЭ не наблюдалась, что говорит о разориентированном поликристаллическом характере плёнки.

Последующий прогрев образца при температурах 250°C и 600°C (рисунок 2.12б-в) не приводил к существенному изменению поверхности и величины корrugации, а лишь к уменьшению величин наиболее выступающих особенностей, которые не превышали соответственно 10 нм и 8 нм. Дифракционная картина также отсутствовала.

После разогрева до температуры 900°C произошло формирование более протяжённых гладких террас (рисунок 2.12г), по всей видимости, путём выравнивания и слияния смежных участков доменной структуры. Величина ступеней между некоторыми смежными террасами кратна величине постоянной решётки $c = 4 \text{ \AA}$ для титаната бария, для других террас она кратна $c/2$, что может свидетельствовать о наличии терминации поверхности образца двумя плоскостями ВаО и TiO₂. Появление картины ДМЭ (рисунок 2.12ж) свидетельствует о преобразовании плёнки в строго ориентированную монокристаллическую. Наличие слабых дополнительных рефлексов $(0 \frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2} 0)$, $(1 \frac{1}{2})$ и $(\frac{1}{2} 1)$ между основными рефлексами (00), (10), (01) и (11) и отсутствие рефлекса $(\frac{1}{2} \frac{1}{2})$ характерно для наличия на поверхности суперпозиции сверхструктур (1×2) и (2×1). Сопоставление расстояний между рефлексами ДМЭ для образца титаната бария и эталонного образца с заранее известной кристаллической структурой, которые были сняты на одном дифрактометре при одинаковой геометрии эксперимента и энергии, даёт оценку параметра решётки плёнки ВаTiO₃ около $a=3.8 \text{ \AA}$, что близко к литературным данным [37].

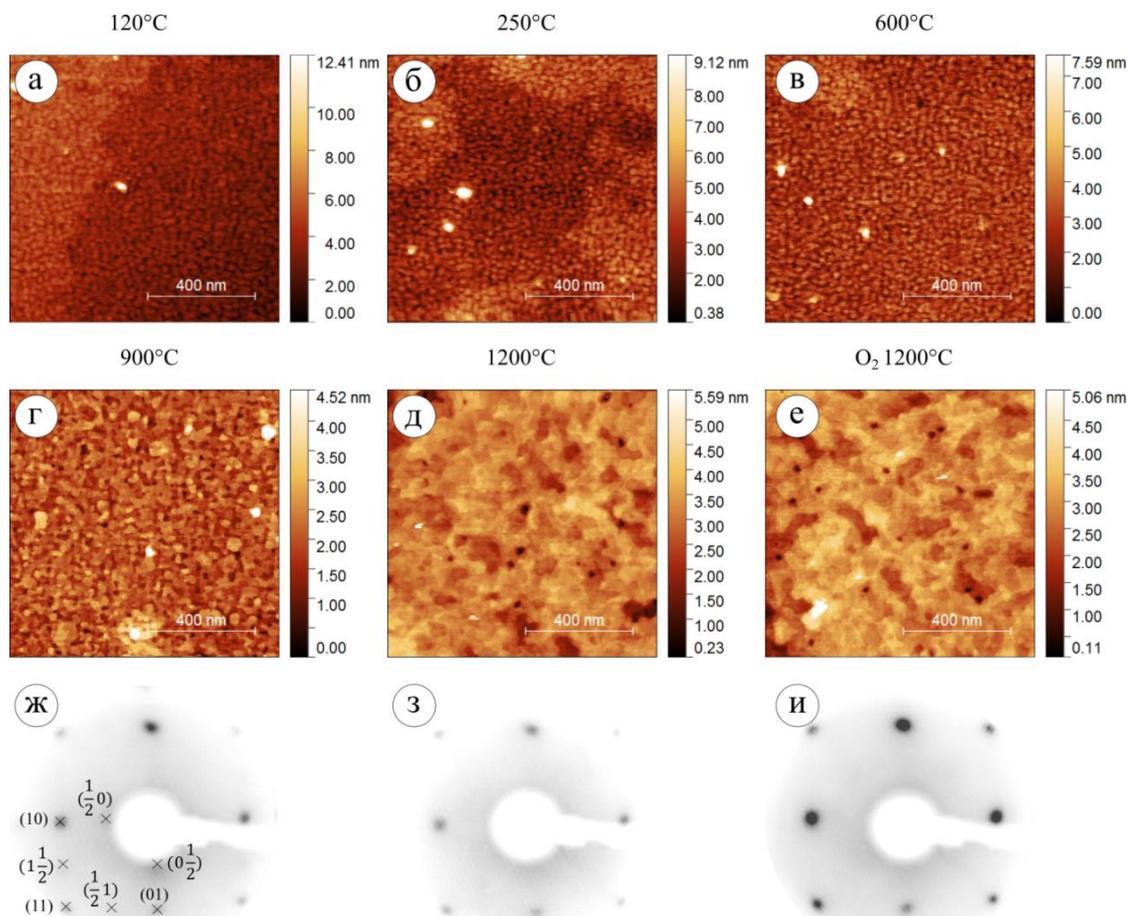


Рисунок 2.12 – Изображения СТМ при параметрах сканирования $I_t = 0.01$ нА; $V_s = 4.5$ В и картины ДМЭ при энергии пучка электронов 40 эВ для разных этапов очистки плёнки BaTiO_3

После нагрева образца до 1200°C в условиях СВВ и при парциальном давлении кислорода $2 \cdot 10^{-7}$ мбар произошло расширение видимых на изображении СТМ (рисунок 2.12д-е, присутствие кислорода обозначено « O_2 ») террас вплоть до участков протяжённостью около 150 нм и формирования характерных для структуры (1×1) картин ДМЭ (рисунок 2.12з-и). Хотя топография поверхности визуально не изменилась, прогрев в присутствии кислорода приводил к формированию более интенсивных и чётко выраженных дифракционных картин.

На рисунке 2.13 приведены ФЭ спектры $\text{Ba}3d$, $\text{Ti}2p$, $\text{O}1s$ и $\text{C}1s$ для перечисленных выше этапов очистки плёнки BaTiO_3 и после кратковременной экспозиции образца при атмосферных условиях. Травление поверхности ионами аргона и прогревы при температурах 120°C , 250°C и 600°C существенно не меняли количества загрязнения на поверхности и ассоциированного с ним углерода. Разогрев образца до 900°C снижал количество углерода, который полностью уходил при 1200°C .

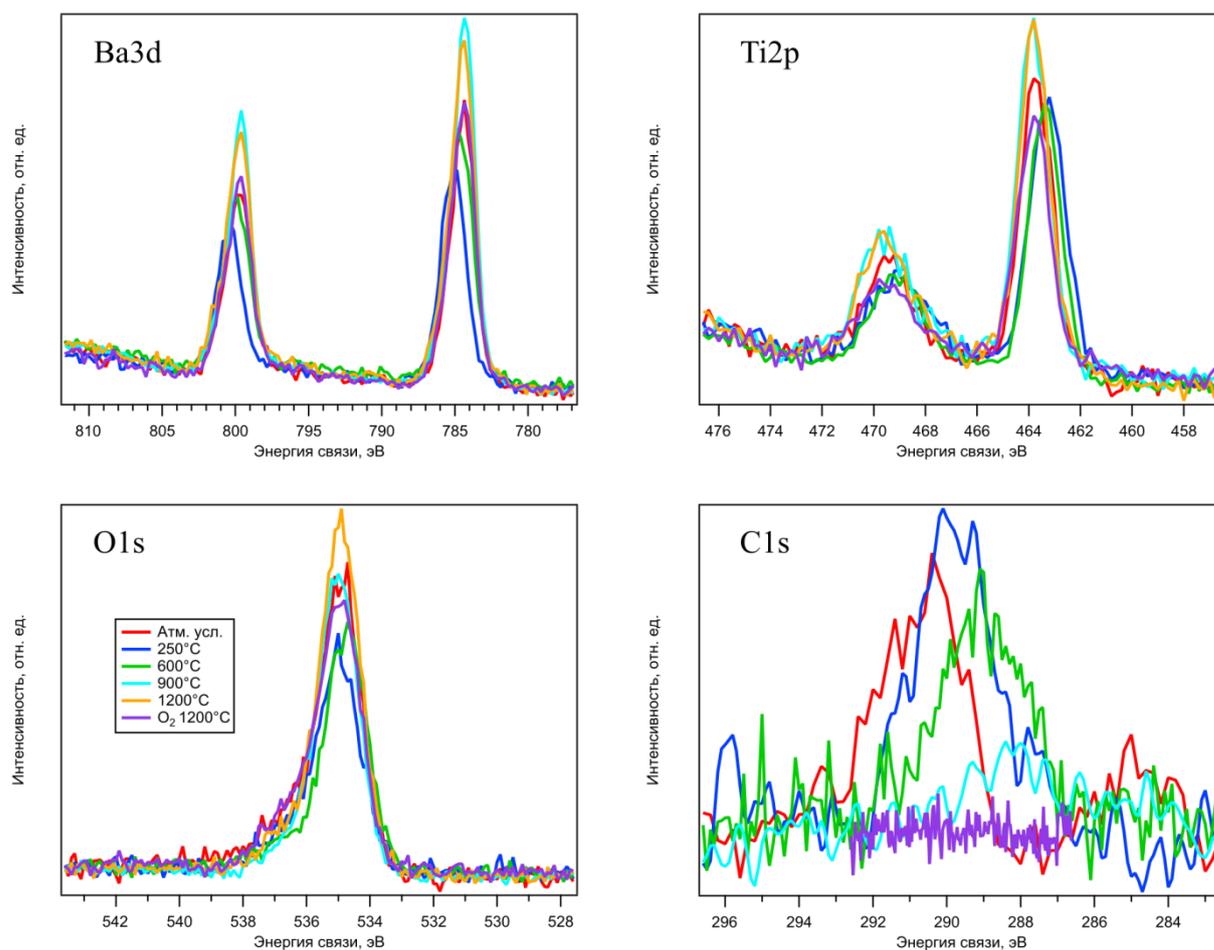


Рисунок 2.13 – ФЭ спектры линий Ba3d, Ti2p, O1s и C1s для разных этапов очистки плёнки BaTiO₃

В таблице 2.3 приведена количественная оценка химического состава плёнки титаната бария для каждого из этапов подготовки. Можно сказать, что в пределах точности количественного анализа метода ФЭ спектроскопии результаты соответствуют стехиометрии BaTiO₃.

Таблица 2.3 - Результаты количественного анализа ФЭ спектров, ат. %

	Атм. усл.	250°C	600°C	900°C	1200°C	O ₂ 1200°C
Ti 2p	15,39	23,25	18,05	19,44	18,14	15,75
O 1s	66,54	56,97	62,56	59,26	63,05	65,78
Ba 3d	18,07	19,78	19,39	21,30	18,81	18,47

Было показано, что травление ионным пучком не приводит к удалению загрязнения с поверхности плёнок титаната бария. Наиболее эффективным методом очистки оказался прогрев при температуре 1200°C с напуском в сверхвысоковакуумную камеру кислорода

при давлении $2 \cdot 10^{-7}$ мбар. В результате пробподготовки данным способом помимо очистки поверхности происходит её рекристаллизация с появлением чёткой дифракционной картины BaTiO_3 (001)-(1×1) при сохранении элементного состава образца.

Методика была разработана сотрудниками Санкт-Петербургского государственного университета (СПбГУ) при финансовой поддержке СПбГУ (в рамках государственного задания СПбГУ АААА-А19-119082790069-6) в ресурсном центре «Физические методы исследования поверхности» Научного парка СПбГУ. Методика была апробирована и применена при подготовке образцов для проведения измерений по соглашению от 25.03.2021 № 21-79-20073 между Российским научным фондом, организацией (СПбГЭТУ «ЛЭТИ»), Владельцем крупного объекта научной инфраструктуры (СПбГУ) и руководителем проекта (Андреева Наталья Владимировна) о предоставлении гранта на проведение фундаментальных научных исследований и поисковых научных исследований [38–42].

2.5 Преимущество перемещения в разреженной среде пленок металлов, полученных методом магнетронного распыления

Впервые применять магнетронное распыление для нанесения покрытий предложил Ф. Пеннинг в 1935 году [43]. Данная технология не применялась до 60-ых годов двадцатого века, однако, необходимость развития пленочной микроэлектроники заставила ученых и инженеров вновь обратить свой взор на магнетронное распыление. С начала 70-х годов двадцатого века ведутся активные исследования для создания такой конструкции магнетрона, которая будет наиболее эффективна, и позволит улучшить качество напыляемых пленок (позволит напылять покрытия с низким содержанием примесей и т. п.) [43]. В настоящее время большое количество недостатков процесса магнетронного распыления удалось устранить разработкой и совершенствованием конструкции магнетронов.

Магнетронное распыление применяется во многих отраслях науки и техники, таких как оптика, электроника и т. д. В оптике тонкие пленки выполняют функции просветляющих, отражающих, фильтрующих и поглощающих сред. В электронике благодаря применению тонкопленочных структур удалось достичь существенного прогресса в уменьшении размеров используемых компонентов. В металлообработке тонкопленочные покрытия наносятся для обеспечения износостойкости изделия. В тоже время необходимо отметить, что это далеко не полный список возможного применения свойств тонких пленок и покрытий. Возможное применение и перспективы пленок, полученных с помощью магнетронного распыления, подробно описаны в работе [44].

Дальнейшее изучение технологии магнетронного распыления позволит пролить свет на многие аспекты процесса напыления пленок. Известно, что на процесс напыления влияют многие факторы, например, давление в камере (для некоторых распыляемых покрытий требуется давление не хуже 10^{-6} мбар), мощность источник питания магнетрона, а также другие факторы, подробно рассмотренные в работах [43, 45-48]. Также на процесс магнетронного распыления влияют свойства напыляемого материала и конструкция установки магнетронного распыления, что в свою очередь делает процесс напыления специфическим для конкретного рассматриваемого оборудования, однако это не значит, что никакие закономерности не могут быть выявлены эмпирическим путем.

В тоже время стоит отметить, что для большого числа исследований необходимо соблюдать особые условия при перемещении образцов до аналитического оборудования. В таком случае необходимо использовать при перемещении образца специальные устройства, в которых сохраняются условия высокого вакуума.

В методике рассмотрено влияние способа перемещения тонких металлических пленок, полученных с помощью магнетронного распыления на примере пленок меди (Cu), до аналитического оборудования. Для этого производился анализ стехиометрического состава методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Основной акцент в работе был сделан на сравнении двух пленок:

- 1) пленка, контактирующая с атмосферой при перемещении до аналитического оборудования;
- 2) пленка, которая перемещалась в аналитическую камеру прибора в разреженной среде.

2.5.1 Методология

Магнетронное распыление – это технология нанесения высококачественных тонких плёнок на подложку с помощью катодного распыления мишени в плазме магнетронного разряда (диодный разряд в скрещённых магнитном и электрическом полях). Плазмообразующий газ в магнетронном распылении называется рабочим. Рабочий газ выбирается инертным для того, чтобы обеспечить максимальную чистоту эксперимента (в установке магнетронного распыления ресурсного центра «Физические методы исследования поверхности» (РЦ ФМИП), как и во многих других, используется аргон). Магнетрон – важнейший компонент установки для проведения процесса магнетронного распыления. Основными составляющими элементами магнетрона являются: катод-мишень, анод и магнитная система [49]. Схема одного из возможных вариантов системы для магнетронного распыления продемонстрирована на рисунке 2.14.

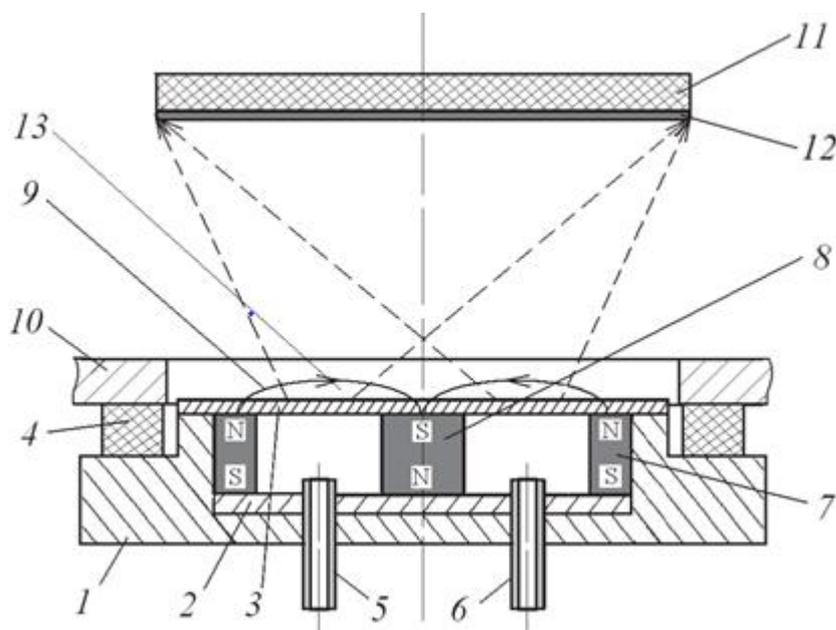


Рисунок 2.14 — Схема одного из возможных вариантов магнетронного распылителя [50] (1 – корпус катодного узла; 2 – магнитопровод; 3 – мишень (катод); 4 – изолятор; 5, 6 – трубки для подачи и отвода охлаждающей жидкости; 7 – периферийный магнит; 8 – центральный магнит; 9 – силовые линии магнитного поля; 10 – корпус камеры (анод); 11 – подложка; 12 – напыляемая плёнка, 13 – область магнитной ловушки)

Ниже приведено описание процесса магнетронного распыления пленки на образец. В предварительно откачанную камеру (давление не хуже $\sim 10^{-5}$ мбар) установки напускается рабочий газ. Затем подается напряжение между катодом (3) (отрицательный потенциал) и анодом (10) (положительный потенциал), вследствие чего возникает неоднородное электрическое поле. Вылетевшие с катода электроны улетели бы на анод, в случае отсутствия магнитного поля, но действие силы Лоренца удерживает электроны в пространстве между катодом и анодом. В результате электроны движутся в обратную сторону к катоду, а поскольку катод заряжен отрицательно, то электроны не могут вернуться на катод. Это означает, что электрон движется в области магнитной ловушки (13). Таким образом траектория электрона напоминает циклоиду. Электрон в процессе своего движения, сталкиваясь с частицами аргона, ионизирует их, меняя свою траекторию и теряя энергию, полученную от электрического поля. Электрон может покинуть область магнитной ловушки только в случае многократных соударений. Многократные соударения значительно повышают эффективность ионизации и увеличивают концентрацию положительных ионов рядом с поверхностью мишени. Аномальный тлеющий разряд возникает в результате этих флуктуаций электронов. Плазма разряда находится в области магнитной ловушки, то есть в непосредственной близости от мишени.

Магнетронное распыление ведется в плазме разряда. Ион аргона, попадающий на мишень, передает импульс, который в результате многократных соударений передается атому, выбивая тем самым его из мишени.

Подача и отвод охлаждающей жидкости происходит по трубкам (5,6). Это необходимо для того, чтобы охлаждать мишень во время процесса (необходимо избежать ее перегрева, который возникает из-за превращения в тепло около 95% мощности разряда) [45, 46].

Главные достоинства метода магнетронного распыления по сравнению с другими методами напыления тонких слоев заключаются в том, что существует возможность получения пленок (12) с равномерной толщиной на подложках с большой площадью [43, 49].

2.5.2 Оборудование

В РЦ ФМИП для получения тонких пленок используется установка вакуумного напыления (УВН) для осаждения, покрытий методами магнетронного распыления «Kepler 450».

Установка предназначена для нанесения пленок методом магнетронного распыления. УВН позволяет напылять как однослойные, так и многослойные покрытия с использованием до трех различных материалов мишеней. Вакуумная камера является ключевым элементом установки (см. рисунок 2.15). D-образная камера (1), дверь (2) и люк (3) образуют вакуумный объем, в котором проходит процесс напыления пленок различных материалов. УВН оборудована индикаторами закрытия дверей (горят красным цветом, если дверь и люк камеры неплотно закрыты).

В данной установке магнетронного распыления подложкодержатели располагаются на карусели (14) образцами вниз. Для напыления покрытия выбранный образец-подложку закрепляют на подложкодержателе, например, с помощью углеродного скотча или на специально разработанном креплении. В случае, если необходимо одновременное напыление пленок на образцы, то конструктивно предусмотрено крепление нескольких подложек малого размера на один подложкодержатель [51].

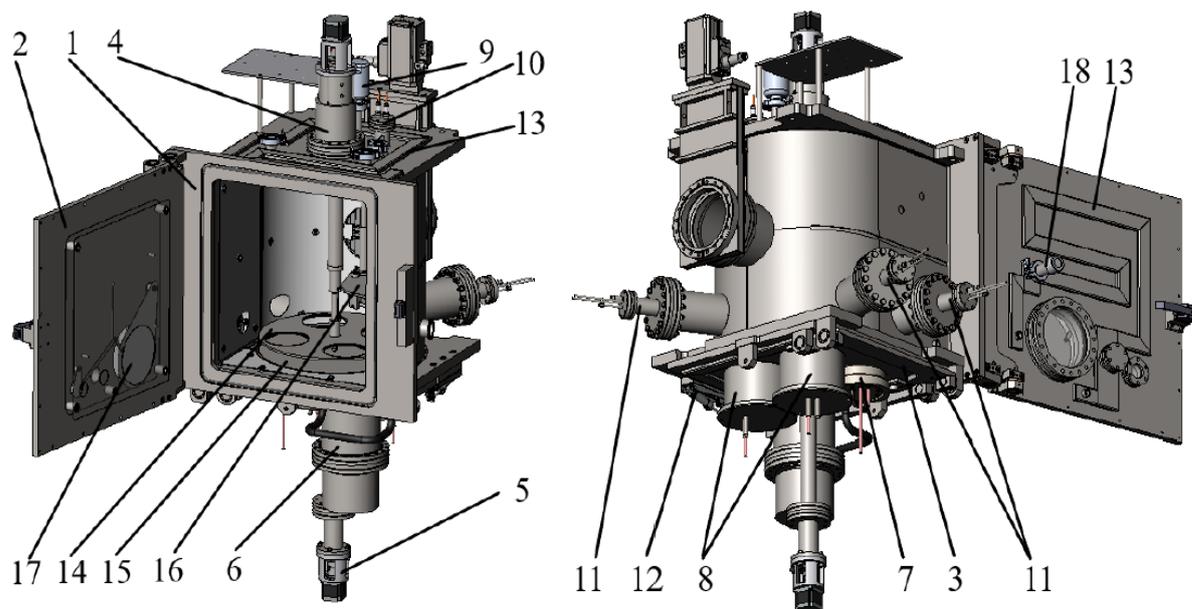


Рисунок 2.15 — Вакуумная камера с оборудованием [51]

(1 – D-образная камера; 2 – дверь; 3 – люк; 4 – привод вращения карусели; 5 – привод вращения заслонки; 6 – ионный источник; 7 – DC-магнетрон; 8 – DC/RF-магнетроны; 9 – датчик вакуумный широкодиапазонный; 10 – электрический ввод нагревателя; 11 – кварцевый датчик; 12 – ручка открытия люка; 13 – канал охлаждения; 14 – карусель; 15 – заслонка; 16 – нагреватель; 17 – заслонка окна смотрового; 18 – привод ручной заслонки окна смотрового)

По периметру D-образной камеры установлены три кварцевых датчика (11). Они используются для определения скорости напыления покрытий и их толщины на каждом из трех магнетронов. Данные о величинах скорости и толщины фиксируются с помощью контроллера кварцевых датчиков Telemark.

По всей поверхности вакуумной камеры и двери проходят каналы охлаждения (13). Водоохлаждающая холодильная установка АВЧ-5 обеспечивает в установке циркуляцию и охлаждение жидкости, которая охлаждает нагревающиеся во время процесса распыления элементы установки: магнетроны, ионный источник, кварцевые датчики, привод вращения карусели и заслонки. Ионный источник КЛАН-103М (6) применяется в установке для предварительной очистки подложек и ионного ассистирования. В УВН «Kepler 450» магнетрон (7) работает только в режиме постоянного тока (DC-режим), а два других магнетрона (8) оснащены возможностью переключения между двумя режимами: DC-режим и высокочастотное магнетронное напыление (RF-режим). Нагреватель (16) необходим для нагрева и поддержания температуры подложек, чтобы, повысив подвижность атомов, добиться более ровной и гладкой поверхности пленки при распылении [46].

Вакуумный трансфер позволяет перемещать образцы между вакуумной камерой УВН в которой производилось напыление пленки и аналитическим оборудованием РЦ ФМИП, в разреженной среде (в УВН отсутствуют инструменты для анализа получаемых

пленок). Это устройство позволяет объединить технический потенциал установки по напылению пленочных покрытий и возможности аналитического оборудования ресурсного центра, для проведения исследований пленочных систем. На рисунке 2.16 схематически представлен вакуумный трансфер и обозначены его основные элементы.

Стыковка вакуумного трансфера с вакуумной камерой оборудования производится с помощью фланца (1). Рукоятка для привода штока при помощи магнитной связи (7) позволяет приводить в движение механизм перемещения (6), то есть осуществлять трансфер внутреннего штока, а также вращать его и осуществлять захват держателей образцов (2). После захвата образца он перемещается в вакуумную часть (4) в которой образец хранится при его транспортировке от одного оборудования к другому. В вакуумной части (4) величина давления составляет около 10^{-5} мбар. Шиберная задвижка (3) позволяет отсоединять вакуумный трансфер путем откручивания фланца (1).

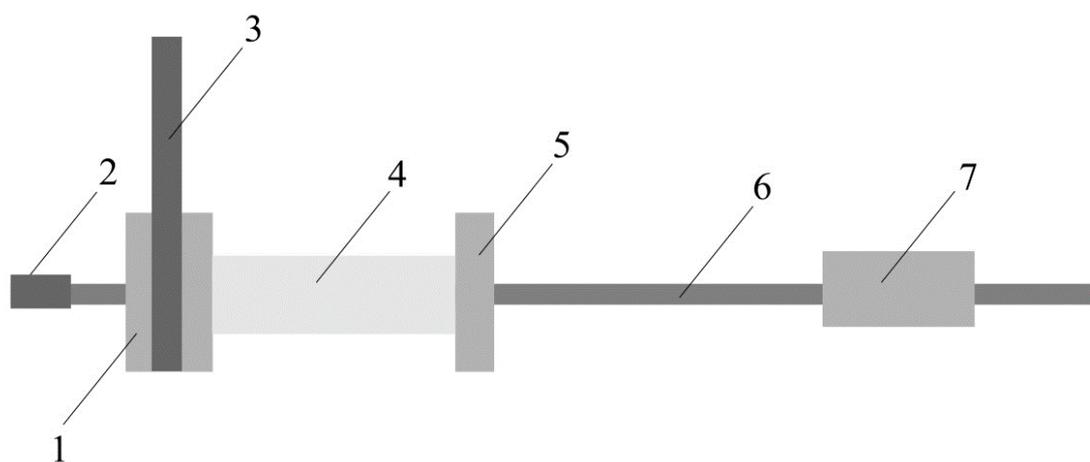


Рисунок 2.16 — Схематическое изображение вакуумного трансфера (вид сбоку)

(1 – фланец, стыкующийся с вакуумной камерой магнетрона или камерой подготовки аналитического оборудования; 2 – захват держателей образцов; 3 – шиберная задвижка; 4 – вакуумная часть; 5 – ниппель; 6 – механизм перемещения (трансфер); 7 – рукоятка для привода штока при помощи магнитной связи)

2.5.3 Напыление пленки методом магнетронного распыления

В работе медные пленки напылялись на кремниевую подложку с использованием мишени, диаметр которой равнялся 90 мм. Расстояние между мишенью и образцом, на который производилось напыление пленки – 110 мм. Предварительно камера до начала процесса осаждения откачивалась до давления не более $3 \cdot 10^{-6}$ мбар. Рабочее давление аргона в камере равнялось $9 \cdot 10^{-3}$ мбар. Процесс напыления производился в режиме постоянного тока при мощности 100 Вт, напряжении 457 В и силе тока 0,2 А. Перед проведением эксперимента с мишени распылялся слой естественного окисла (величина толщины распыляемого материала составляла не менее 30 нм). Кроме того, в работе [46]

подчёркивается важная роль металлической пленки на поверхностях камеры, полученной при предварительной очистке мишени распылением ее поверхности, поскольку эта пленка поглощает кислород в начале его напуска и тем затягивает рост давления кислорода в камере и окисление мишени, работая как сорбционный насос.

В рамках эксперимента были получены две медные пленки, каждая из которых толщиной 5 нм согласно показаниям кварцевых весов. После напыления одна пленка (образец № 1) была помещена в камеру спектрометра без использования вакуумного трансфера, то есть после контакта с атмосферой. Другая пленка (образец № 2) была перемещена из камеры установки магнетронного распыления в камеру подготовки аналитического прибора с помощью вакуумного трансфера в разреженной среде.

Состав полученных на установке магнетронного распыления пленок был исследован методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Измерения спектров производились с использованием комплексного фотоэлектронного и растрового Ожэ-электронного спектрометра Escalab 250Xi производителя Thermo Fisher Scientific. Обработка полученных данных выполнялась с помощью программного обеспечения «Avantage» производителя Thermo Fisher Scientific.

Измерения проводились до и после травления ионами аргона поверхности пленки (процедура необходимая для очистки поверхности напыленной пленки). Полученная информация об элементном составе образцов № 1 и № 2 продемонстрирована в таблицах 2.4–2.5 и 2.6–2.7 соответственно. На рисунках 2.17–2.20 (образец № 1) и 2.21–2.24 (образец № 2) продемонстрированы полученные в рамках работы РФЭС-спектры.

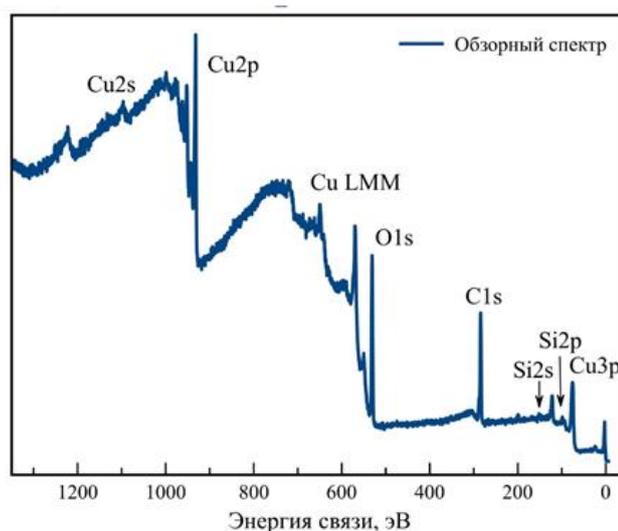


Рисунок 2.17 — Обзорный спектр образца № 1 до травления

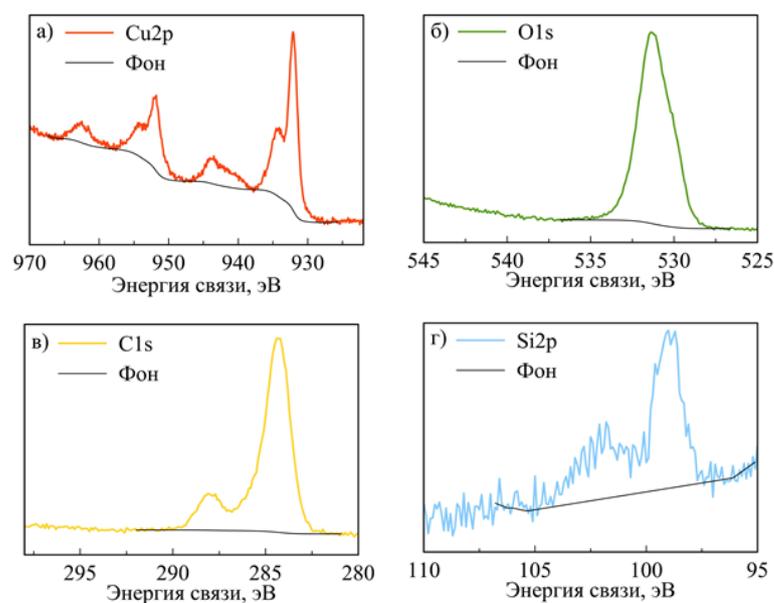


Рисунок 2.18 — РФЭС-спектры Cu2p (а), O1s (б), C1s (в) и Si2p (г) для образца № 1 до травления

Таблица 2.4 - Образец № 1 до травления

Название	Энергия связи, эВ	Содержание в атомных %
C1s	284.31	53 %
O1s	531.26	32 %
Cu2p	932.08	15 %

Для образца № 1 (перемещался без помощи специального устройства), из полученных спектров до травления, как и ожидалось, видно, что медь полностью окислена (см. рисунок 2.18а) и ее содержание в образце – 15 атомных %. На спектрах также присутствует кремний, но его появление на спектрах обусловлено тем, что толщина напыленного слоя 5 нм, а глубина анализа на приборе методом РФЭС – 10 нм. Вследствие чего кремниевая подложка, на которую наносилась пленка вносит свой вклад в получаемый РФЭС-спектр. Тоже самое наблюдается на РФЭС-спектрах для образца № 2. Стоит также отметить при оценке состава образцов, что учитывается и часть кислорода с поверхности кремниевой подложки, которая окислилась перед напылением (см. рисунок 2.18г).

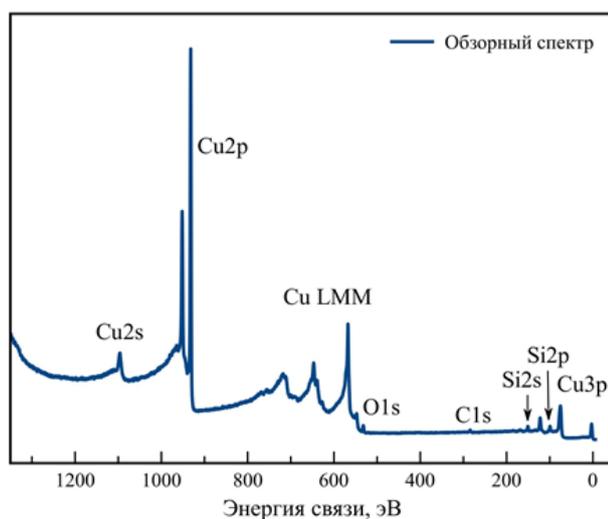


Рисунок 2.19 — Обзорный спектр образца № 1 после травления

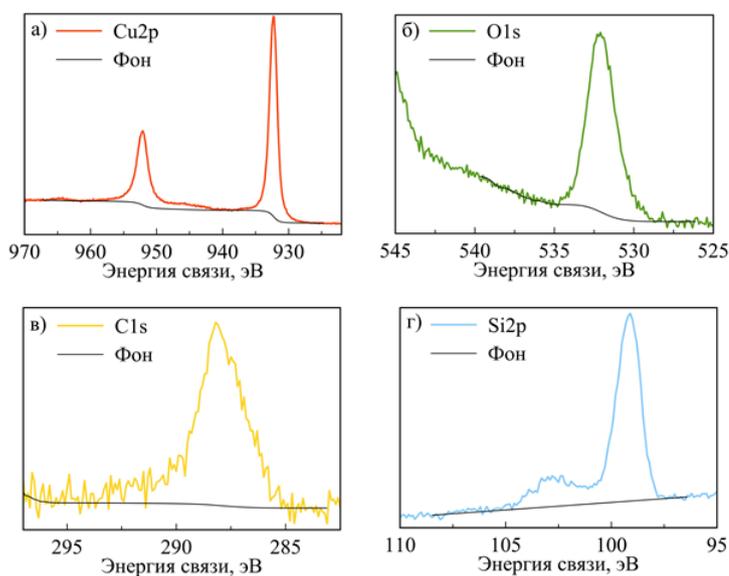


Рисунок 2.20 — РФЭС-спектры Cu2p (а), O1s (б), C1s (в) и Si2p (г) для образца № 1 после травления

Таблица 2.5 - Образец № 1 после травления

Название	Энергия связи, эВ	Содержание в атомных %
Cu2p	932,29	85 %
C1s	284,51	8 %
O1s	532,07	7 %

После травления образца № 1 содержание меди в пленке составило 85 атомных %. При этом из рисунка 2.20г видно, что кремний остался окисленным, а значит содержание напыленного материала даже выше 85 атомных %.

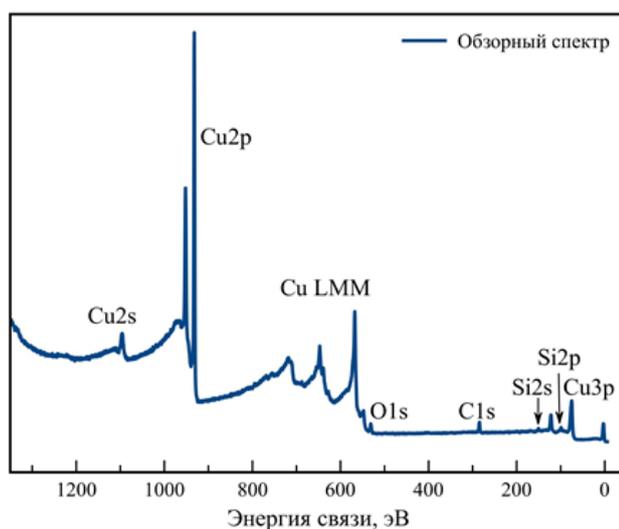


Рисунок 2.21 — Обзорный спектр образца № 2 до травления

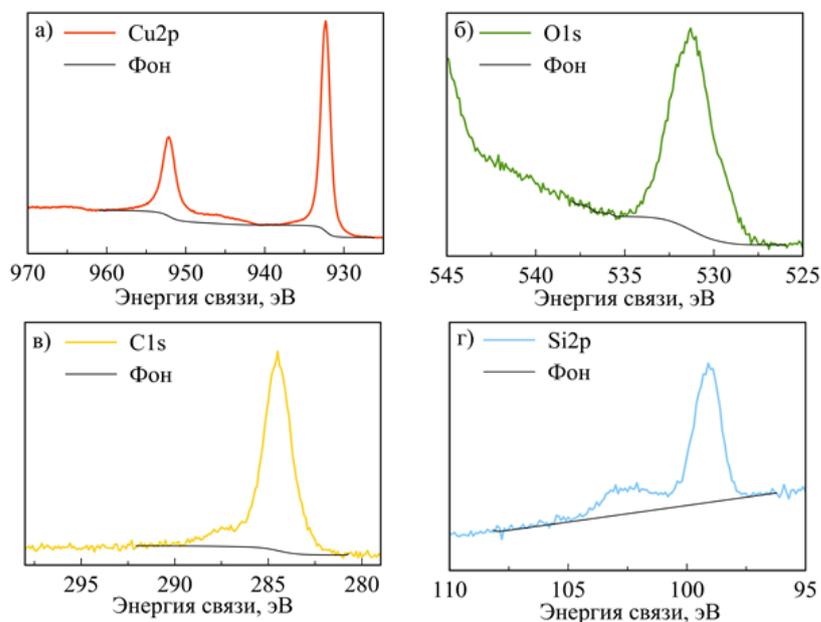


Рисунок 2.22 — РФЭС-спектры Cu2p (а), O1s (б), C1s (в) и Si2p (г) для образца № 2 до травления

Таблица 2.6 Образец № 2 до травления

Название	Энергия связи, эВ	Содержание в атомных %
Cu2p	932,30	70 %
C1s	284,50	22 %
O1s	531,29	8 %

В случае образца № 2 (его перемещение производилось с помощью вакуумного трансфера в разреженной среде) содержание меди составило 70 атомных %. Необходимо обратить внимание, что медь находится в металлическом состоянии (см. рисунок 2.22а).

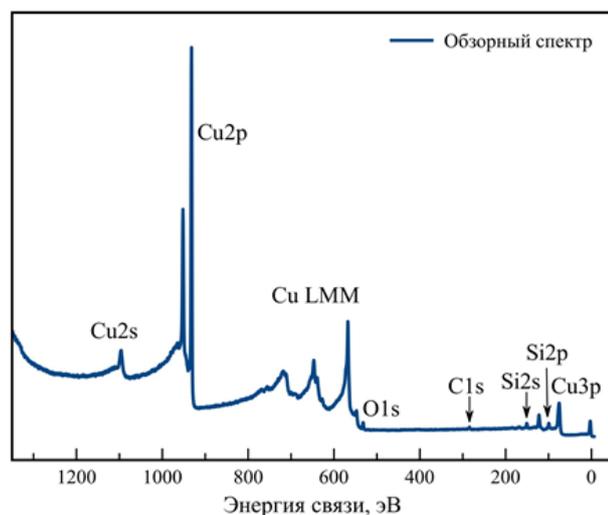


Рисунок 2.23 — Обзорный спектр образца № 2 после травления

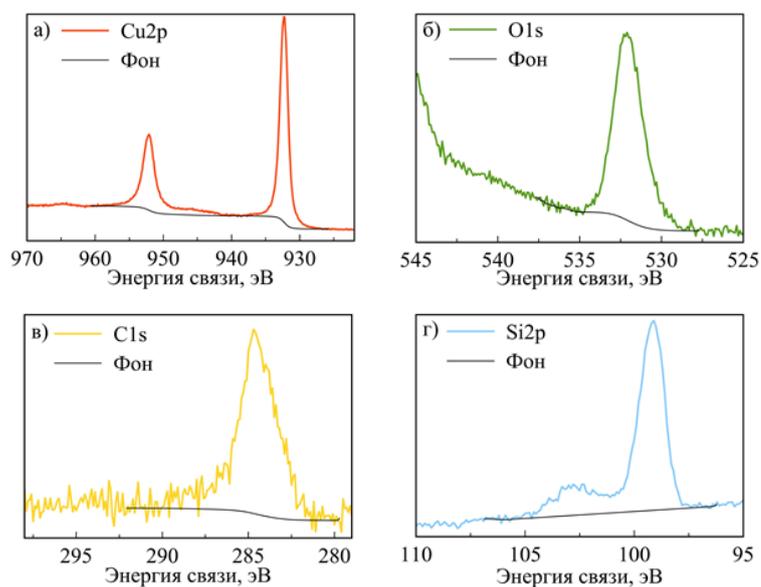


Рисунок 2.24 — РФЭС-спектры Cu2p (а), O1s (б), C1s (в) и Si2p (г) для образца № 2 после травления

Таблица 2.7 Образец № 2 после травления

Название	Энергия связи, эВ	Содержание в атомных %
Cu2p	932,29	84 %
C1s	284,51	8 %
O1s	532,07	8 %

После травления содержание меди в образце № 2 оказалось равным 84 атомным %. Как и в случае образца № 1 содержание кислорода непосредственно в самой пленке меньше, поскольку как видно из рисунка 2.24г кремний находится в окисленном состоянии.

В таблице 2.8 для наглядности приведена информация о содержании меди во всех напыленных образцах.

Таблица 2.8 - Содержание меди в напыленных образцах в атомных процентах

Образец	Содержание в атомных %, до травления	Содержание в атомных %, после травления
№ 1	15 %	85 %
№ 2	70 %	84 %

В рамках эксперимента получены две медные пленки толщиной 5 нм. Перемещение в камеру аналитического прибора осуществлялось двумя способами. Образец № 1 перемещался без использования специального устройства – образец контактировал с воздухом. Образец № 2 перемещался с помощью вакуумного трансфера – образец находился в условиях разреженной среды при транспортировке. Без предварительной очистки в камере аналитического прибора (то есть до травления) в образце № 1 содержание меди составило менее 15 атомных %, а в образце № 2 – 70 атомных % (см. таблицу 2.8). То есть можно сделать вывод о том, что применение вакуумного трансфера позволяет избежать значительного окисления металлической пленки при ее транспортировке до приборов, на которых будут проводиться исследования. Это в свою очередь позволяет проводить исследования образцов, не проводя дополнительных процедур (например, травление образца), а, следовательно, сохраняя образцы в своем исходном состоянии.

Также была выполнена процедура травления обоих образцов в камере спектрометра. РФЭС-спектры после травления продемонстрировали, что в состав обеих пленок входит не менее 84 % меди.

2.6 Методика калориметрического исследования систем с фазовой неоднородностью

Исследование жидкофазных многокомпонентных систем представляет важность как в фундаментальном, так и в прикладном отношении. С такого рода системами приходится иметь дело в различных технологических процессах, в частности, при производстве лекарственных препаратов. На практике приготовление многокомпонентной смеси веществ

нередко осложняется ограниченной растворимостью компонентов. Изучение взаимной растворимости различных веществ представляет собой трудоёмкую задачу, включающую в себя приведение системы в термодинамическое равновесие, а также последующий анализ фаз. Главным недостатком большинства классических методик является значительный расход веществ. Между тем, многие компоненты лекарственных препаратов являются дорогостоящими, и их расход в количестве десятков, а тем более сотен миллилитров, является недопустимым.

В фармацевтической области и ряде других отраслей нередко возникает потребность обеспечить концентрацию того или иного вещества в системе на определённом уровне, который превышает предел растворимости. В подобных случаях приходится прибегать к добавке в систему поверхностно-активных веществ, что способствует повышению растворимости за счёт солубилизации в мицеллы. При этом в каждом конкретном случае чрезвычайно важно знать особенности мицеллообразования, изучение которых также связано с высоким расходом реагентов.

Получить всю необходимую информацию о фазовом и агрегативном поведении многих промышленно важных систем позволяют калориметрические методы исследования. Ключевыми положительными особенностями названных методов является экономия времени и, самое главное, незначительный расход веществ – в большинстве случаев на уровне миллиграммов.

2.6.1 Оборудование для реализации методики

Калориметр Nano ITC 2G (TA Instruments) разработан, главным образом, для исследования систем, включающих биообъекты, такие как белки, ДНК и многие другие [52]. Для подобного рода систем характерны весьма невысокие по абсолютному значению целевые энтальпийные эффекты, которые успешно регистрируются с помощью этого прибора, общий вид которого представлен на рисунке 2.25.

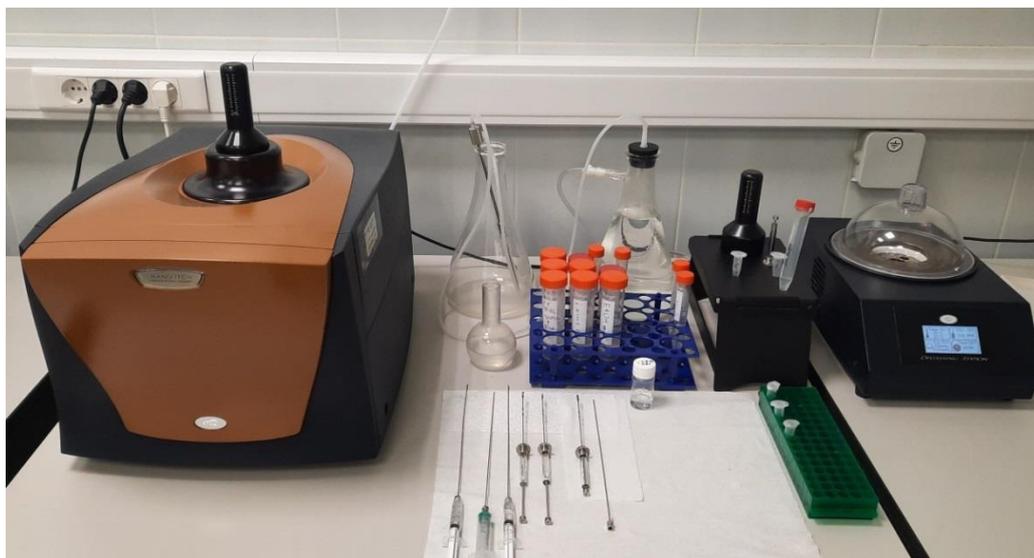


Рисунок 2.25 - Изотермический микрокалориметр титрования Nano ITC 2G

Строение прибора показано на рисунке 2.26. Металлическая измерительная ячейка до начала эксперимента заполняется раствором одного из компонентов или чистым растворителем. Второй компонент добавляется дискретно, в виде последовательных инъекций с помощью микрошприца, помещенного в так называемую шприцевую сборку.



Рисунок 2.26 – Устройство прибора Nano ITC 2G

Внутренний цилиндр держателя шприца вращается в ходе эксперимента, а игла шприца заканчивается винтовыми лопастями. Таким образом, шприц играет роль не только дозирующего приспособления, но и устройства для эффективного перемешивания содержимого ячейки.

2.6.2 Солюбилизация в мицеллах и её практическое применение

При необходимости повысить растворимость того или иного органического вещества в воде нередко пользуются эффектом солюбилизации в мицеллах [53]. Последние

образуются в результате агрегации поверхностно-активных веществ (ПАВ). В общем случае, частица ПАВ состоит из полярной группы и углеводородного радикала. При концентрации ПАВ в воде, превышающей некоторое «пороговое» значение (критическую концентрацию мицеллообразования или ККМ) частицы ПАВ образуют ассоциаты – мицеллы (рисунок 2.27).

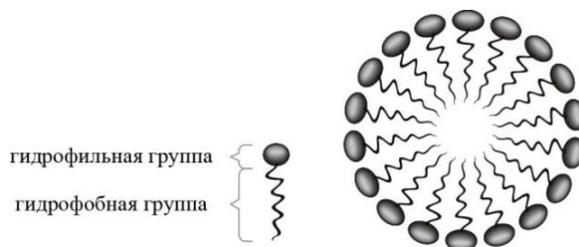


Рисунок 2.27 – Схематичное изображение частицы ПАВ и мицеллы

При этом полярные составляющие группируются снаружи и формируют «корону» мицеллы, а углеводородные радикалы оказываются внутри, образуя мицеллярное «ядро». Как раз во внутреннем пространстве мицеллы, имеющем органическую природу, и способны растворяться многие гидрофобные вещества (рисунок 2.28).

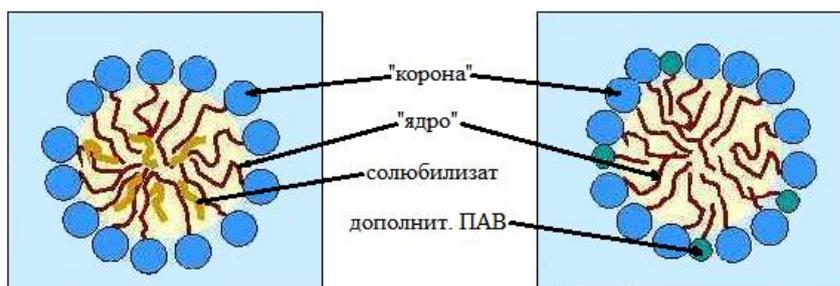


Рисунок 2.28 – Схема солюбилизации в мицеллах

На практике механизм солюбилизации в мицеллах используются, в частности, для создания водорастворимой формы витамина Д [54], которая гораздо эффективнее усваивается организмом, особенно в случае наличия проблем с липидным обменом.

2.6.3 Результаты исследования систем с фазовой неоднородностью

В работе продемонстрирована возможность за один цикл эксперимента исследовать целый ряд последовательных изменений мицеллярной структуры практически значимой системы дезоксихолат натрия – вода. Результат калориметрического изучения структурных переходов в названной системе представлен на рисунке 2.29.

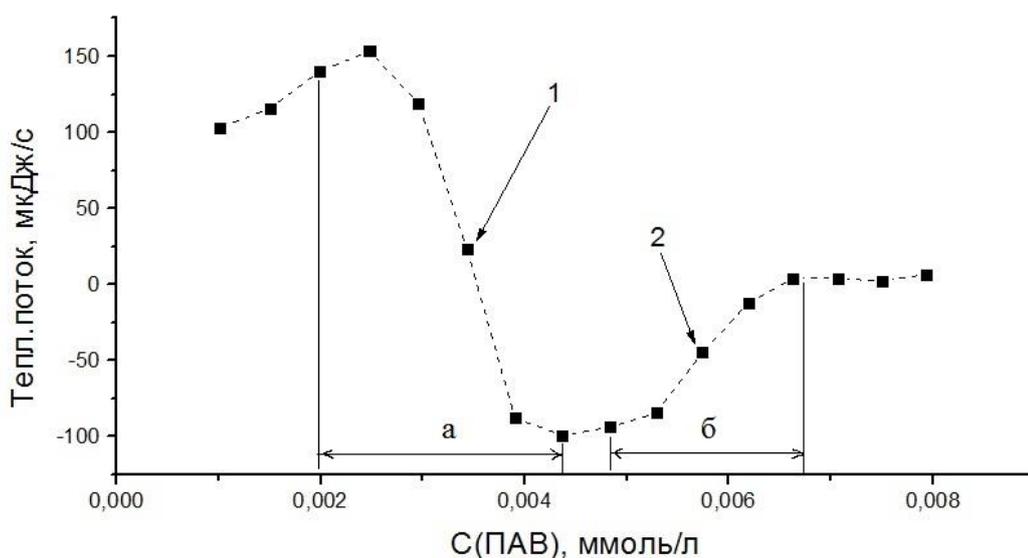


Рисунок 2.29 – Изучение структурных переходов в системе дезоксихолат натрия – вода методом калориметрии титрования

В рассматриваемой системе, с точки зрения агрегативного поведения, наблюдаются два перехода структуры. На рисунке 2.29 они схематично обозначены в виде участков «а» и «б», а на кривых показаны стрелками 1 и 2. Первый из них соответствует образованию сферических мицелл из индивидуальных частиц ПАВ, второй представляет собой образование мицелл более сложной формы.

Эксперимент проводится путём добавления в ячейку с водой последовательных инъекций концентрированного раствора дезоксихолата натрия, в котором ПАВ гарантированно находится в виде мицелл. На начальном этапе эксперимента (до завершения участка *а*), добавляемые мицеллы разрушаются, но, по достижении в ячейке концентрации, равной ККМ, данный процесс больше не происходит, и дальнейшее добавление ПАВ сводится к увеличению концентрации мицелл в ячейке. В ходе второго этапа эксперимента (участок *б*) происходит образование более сложных мицеллярных агрегатов, также сопровождающееся энтальпийным эффектом. Таким образом, на графике имеем две S-образные зависимости, точки перегиба которых соответствуют ККМ 1 и ККМ 2. Физический смысл рассматриваемых критических точек (в действительности – узких областей концентрации) отвечает переходу от системы индивидуальных частиц ПАВ (раствору «мономера») к мицеллярному раствору (ККМ 1) и переходу к системе мицеллярных агрегатов с более сложной структурой (ККМ 2).

Другим примером прикладных исследований с использованием метода калориметрии титрования является изучение взаимной растворимости двух жидкостей. В работе для проверки возможностей прибора выбрана весьма сложная система – бутиловый спирт – вода. Полученные результаты представлены на рисунке 2.30.

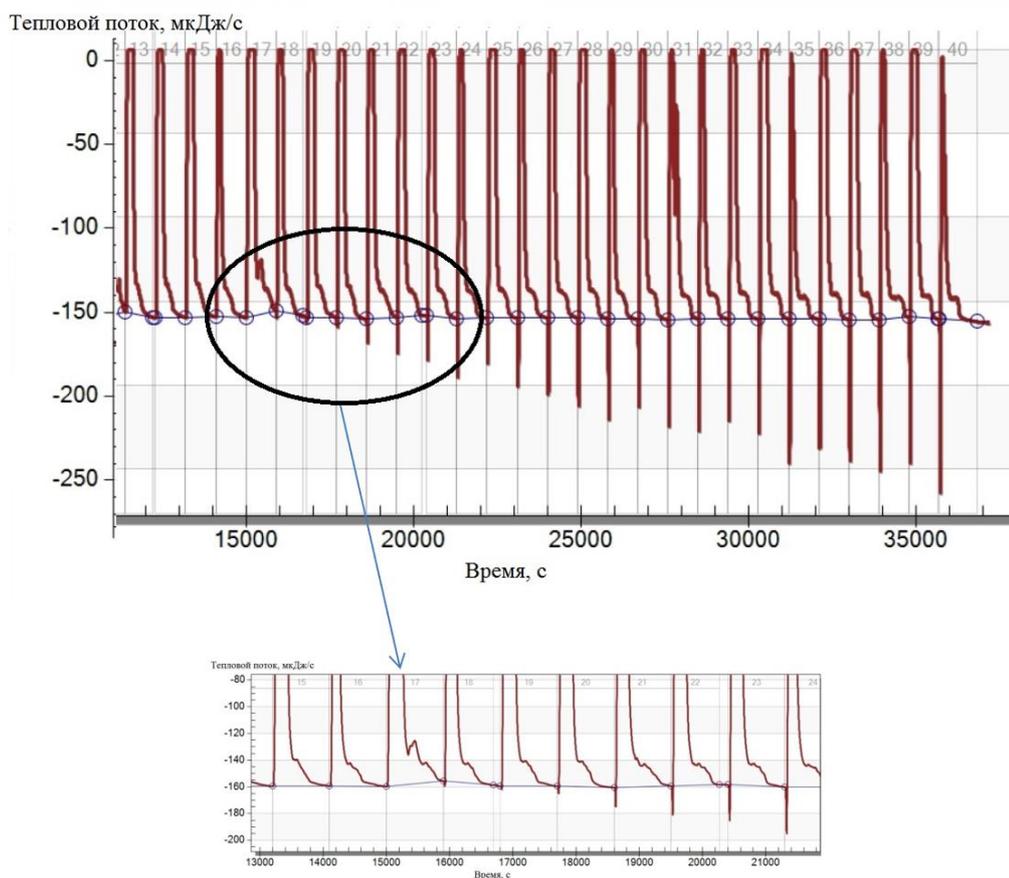


Рисунок 2.30 – Калориметрическое исследование растворимости бутанола-1 в воде

Поскольку бутанол и вода существенно различаются по своей природе, их смешение сопровождается значительными энтальпийными эффектами. Но по достижении предела растворимости (середина выделенной области на Рисунке б) появляется дополнительная составляющая сигнала, имеющая противоположный знак. Таким образом, появление эндосоставляющей пика означает переход в гетерогенную область. В проведённом калориметрическом эксперименте получено значение растворимости 1-бутанола в воде 9.4 г/100 г воды, что хорошо согласуется с данными, имеющимися в литературе [55]. Значение растворимости бутанола, имеющееся в базе данных, составляет в той же концентрационной шкале 9.2 г.

2.6.4 Нюансы калибровки прибора с учётом особенностей исследуемых объектов

Основой успешных калориметрических измерений является корректная калибровка прибора. При исследовании систем с фазовой неоднородностью требования к калибровке повышаются, поскольку нередко приходится фиксировать чрезвычайно малые энтальпийные эффекты, особенно когда измерения проводятся на уровне смены знака калориметрического сигнала. В качестве удачного примера можно привести изучение систем с ограниченной взаимной растворимостью (рисунок 2.31).

Стандартными калибровочными процедурами, которые проводятся при любых калориметрических измерениях, являются (1) электрическая и (2) химическая калибровка. В первой калориметрический сигнал калибруется по Джоуль-эффекту. С помощью микронагревателя в ячейку подаются последовательные импульсы электрического тока с известными характеристиками. Каждый из них регистрируется в виде отдельного сигнала, и величина пика в электрических единицах с помощью программного обеспечения прибора сопоставляется с количеством электричества, поданного в ячейку. Отсюда получается корректный калибровочный коэффициент.

Химическая калибровка является дополнительной проверкой оборудования и представляет собой калориметрическое титрование трис(гидроксиметил)аминометана (ТРИС) раствором разбавленного раствора хлороводородной кислоты известной концентрации. ТРИС берётся в значительном избытке, его концентрация в ячейке составляет 40 ммоль/л. В то же время, концентрация кислоты задается равной 1 ммоль/л.

С учётом того, что стоит задача фиксировать чрезвычайно малые энтальпийные эффекты, отдельное пристальное внимание необходимо уделять тестовым измерениям в системе «растворитель-растворитель», когда при титровании в ячейке и шприце находится один и тот же раствор. В качестве примера на рисунке 2.31 (*б* и *в* соответственно) приведены результаты тестовых экспериментов по титрованию «воды водой» и «буфера буфером». В качестве последнего взят фосфатный буфер с $pH 7,4$, который наиболее часто используется в экспериментах по связыванию белков и других биообъектов. Данный тест демонстрирует высокие возможности прибора, поскольку разница между величинами энтальпийных эффектов инъекций, в зависимости от используемого вещества, прослеживается и воспроизводится, несмотря на малые абсолютные величины калориметрических сигналов. На рисунке 2.31 сопоставлена растворимость названных эффектов со стандартными, в качестве которых (график *а* на том же рисунке) рассмотрены калориметрические сигналы в системе «ТРИС – хлороводородная кислота».

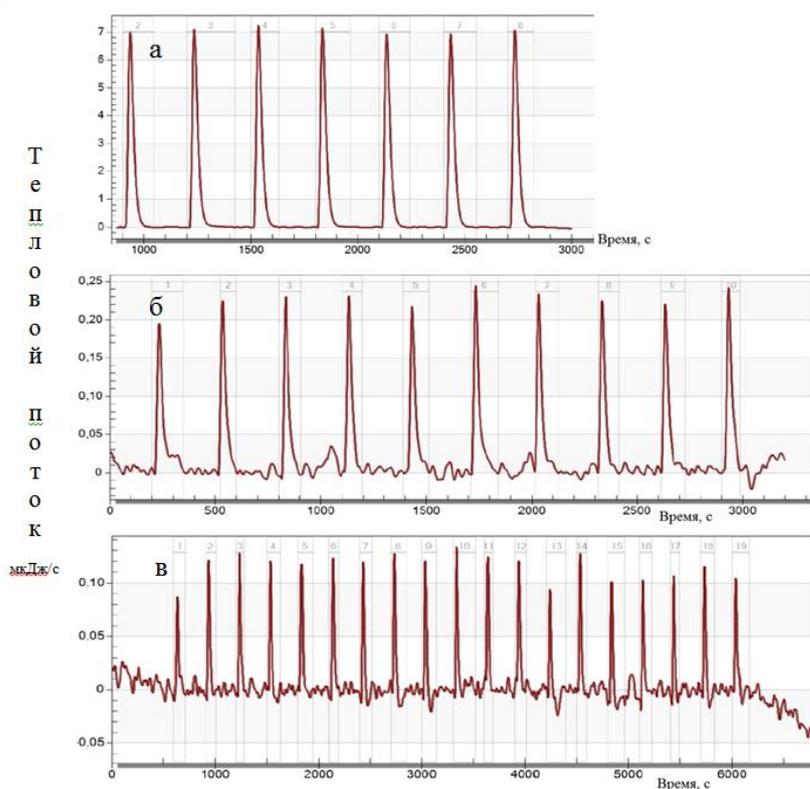


Рисунок 2.31 – Тестовые измерения ТРИС – вода(а), вода – вода (б) и буфер-буфер (в)

Применение данной методики решает многие задачи работы с гетерогенными системами в научной и производственной практике. Получаемые данные можно непосредственно использовать для оптимизации технологических процессов во многих промышленных отраслях. Подобного рода информация дает возможность заранее спланировать технологический процесс с учетом физико-химических особенностей конкретной системы.

2.7 Анализ комплексных физико-химических процессов с помощью модулированной дифференциальной сканирующей калориметрии

Дифференциальная сканирующая калориметрия (DSC, ДСК) — это метод термического анализа, который широко используется для определения температур и тепловых потоков, связанных с фазовыми переходами в веществах и материалах. Метод дает широкий массив данных о физических и химических изменениях в образце, протекающих эндотермических или экзотермических процессах, позволяет анализировать теплоемкости. Объектами исследований могут быть органические и неорганические вещества в твердом и жидком состояниях, самые различные типы полимеров, металлы, композитные материалы. Но при всем удобстве реализации и завидной универсальности

этого метода, его классический вариант имеет и некоторые ограничения по своим возможностям.

В частности, несмотря на использование современных программных пакетов обработки данных, часто бывает сложно анализировать и разделять перекрывающиеся процессы, поскольку функция классической DSC заключается в измерении суммы всех процессов на том или ином температурном участке. Поэтому энтальпийная релаксация, которая происходит при стекловании, и кристаллизация аморфных или метастабильных кристаллических структур до или во время плавления могут вызвать существенные затруднения при интерпретации результатов.

Энтальпийная релаксация представляет собой эндотермический процесс, который может изменяться по величине в зависимости от термической истории материала, поэтому в ряде случаев стеклование будет выглядеть как плавление. Одновременная кристаллизация и плавление делают очень проблематичным определение реальной кристалличности. Если же мы имеем дело не с чистым веществом или материалом, а смесью, то проблем с разделением процессов может возникнуть еще больше.

При классическом DSC шум от базовой линии, несмотря на ее аккуратную запись, часто существенно осложняет регистрацию слабо выраженных процессов, в особенности переходов стеклования. А такие сложные задачи, как определение теплоемкости с помощью повторных экспериментов DSC, требуют особой точности метода и большого опыта специалиста, поэтому крайне сложно избежать высоких погрешностей в таких измерениях при классическом калориметрическом варианте. Но все эти проблемы можно успешно решить при использовании модулированной дифференциальной сканирующей калориметрии (MDSC) [56, 57].

2.7.1 Основные принципы реализации методики MDSC

MDSC является общим термином для методов DSC, где нелинейная скорость нагрева или охлаждения применяется к образцу для отделения кинетических данных от термодинамических. DSC измеряет разницу температур в пути теплового потока к образцу и референсу путем нагрева с постоянной скоростью и регистрирует разницу в тепловом потоке, который течет как к образцу, так и к эталону. В методе MDSC образцы нагреваются по температурной программе, которая добавляет модуляцию температуры к линейному нагреву. Температура образца повышается в среднем с постоянной скоростью путем повторного нагрева и охлаждения температуры в короткий период времени. Это позволяет разделить полный тепловой поток на две независимые части: термодинамический отклик образца и кинетическую составляющую в процессе измерений [58].

Полный тепловой поток DSC в целом можно представить как сумму двух частей, одна из которых связана с теплоемкостью, а вторая с кинетическими эффектами, происходящими при нагреве образца:

$$\frac{dH}{dt} = C_p \frac{dT}{dt} + f(T, t) \quad (1),$$

где $\frac{dH}{dt}$ – полный тепловой поток,

C_p – теплоемкость,

$\frac{dT}{dt}$ - скорость нагрева,

$f(T, t)$ – кинетический фактор.

Полный тепловой поток включает в себя все тепловые эффекты и суммируется из реверсивного теплового потока (reversing heat flow, RHF), включающего в себя, в частности, теплоемкость, стеклование и большинство эффектов плавления, и нереверсивного теплового потока (non-reversing heat flow, NHF) – это энтальпийная релаксация в процессе стеклования, испарение, химические реакции (отверждение, разложение), большинство эффектов кристаллизации, некоторые эффекты плавления. Реверсивный тепловой поток (кинетическая составляющая) не реагирует на модуляцию.

Следует уточнить, что плавление обратимо с физической точки зрения, но проявляется в нереверсивной составляющей, поскольку не вся энтальпия плавления отражается в реверсивном сигнале. А кристаллизация является обратимым процессом, но дает нереверсивный сигнал. На рисунке 2.32 на примере образца полистирола, дающего комплексный эффект при температуре 105°C показан принцип разделения перехода стеклования, отраженного в реверсивном тепловом потоке, и пика релаксации, наблюдаемого в нереверсивном тепловом потоке.

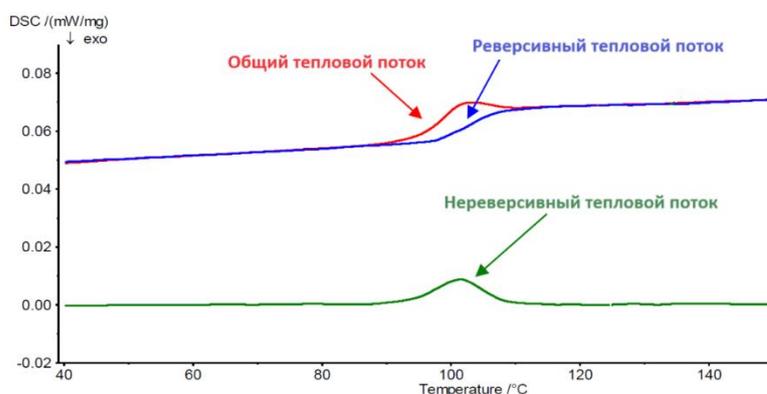


Рисунок 2.32 – Пример разделения тепловых потоков в MDSC

В практике MDSC могут использоваться разные способы модуляции температуры: синусоидальная, прямоугольная или треугольная. Модуляция температуры

характеризуется скоростью линейного нагрева, периодом модуляции (частота колебаний), представляющем из себя расстоянием между двумя максимумами или минимумами, и амплитудой модуляции – величиной, на которую изменяется температура от минимума до максимума. Для определения реальной температуры в конкретный момент можно использовать уравнение:

$$\frac{dT}{dt} = \beta + A_T \omega \cos(\omega t) \quad (2),$$

где $\frac{dT}{dt}$ – реальная скорость в каждый конкретными момент времени,

β – основная скорость нагрева

A_T – амплитуда модуляции,

ω – угловая частота ($2\pi/\text{период модуляции}$),

t – время эксперимента.

Основная линейная скорость нагрева, амплитуда модуляции и угловая частота задаются пользователем при программировании эксперимента. Один из возможных вариантов стандартной температурной программы модуляции со скоростью линейного нагрева 2 К/мин, амплитудой колебаний 0,3 градуса и периодом 40 секунд представлен на рисунке 2.33, где также отмечен и измеряемый сигнал DSC, параметры которого определяются при использовании Фурье-разложения. К таким параметрам относятся основной сигнал DSC, амплитуда и сдвиг фаз между DSC и скоростью нагрева. Помимо стандартного типа модуляции «нагрев-охлаждение» в зависимости от задач эксперимента могут быть использованы и иные.

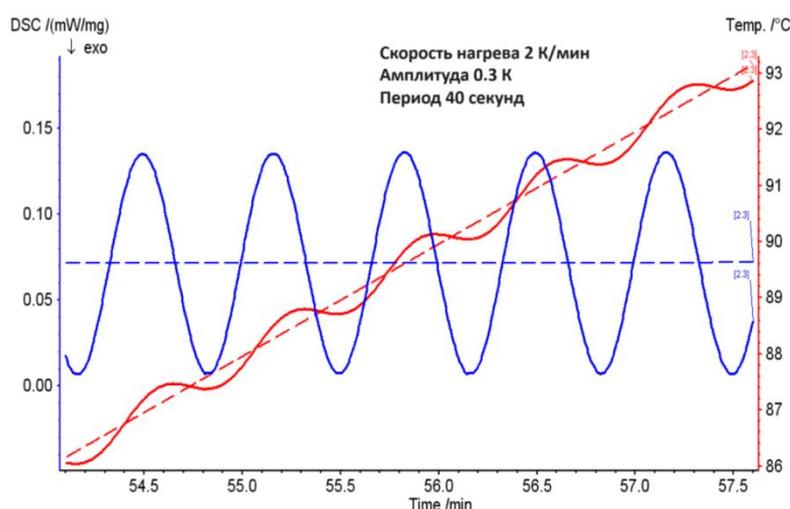


Рисунок 2.33 – Стандартная температурная программа MDSC (красный график) и измеряемый сигнал (синий график)

Можно использовать цикл «нагрев – изотерма» или вариант с применением только одного нагрева (без охлаждения или изотермы), скорость которого меняется в течение

времени. При этом и получаемые дифференциальные калориметрические кривые будут принимать соответствующий вид.

2.7.2 Возможности MDSC в анализе комплексных температурно-зависимых процессов

Модулированная дифференциальная сканирующая калориметрия дает нам ряд существенных преимуществ перед традиционным методом при анализе процессов стеклования. При разделении потоков температура стеклования по реверсивному потоку всегда выше, чем определяемая из общего потока. Общая кривая стеклования обычно показывает также пик энтальпийной релаксации или гистерезиса. Интенсивность пика гистерезиса может быть весьма существенна, если отжечь материал немного ниже температуры стеклования или если материал медленно охлаждался. Кривая DSC стеклования при нагревании зависит от термической истории и параметров прогона во время нагревания, поэтому необходимо учитывать скорость охлаждения или предыдущую термическую обработку, а затем и последующую скорость нагрева.

В MDSC пик энтальпийной релаксации будет определяться в нереверсивном потоке, если учитывать один существенный момент: в температурный интервал фазового перехода должно укладываться достаточное количество произведенных модуляций, что необходимо для качественного разделения тепловых потоков. Аналогично MSDC заметно упростит исследование процессов старения, выведя энтальпийную релаксацию в нереверсивный поток, с возможностью последующего сравнения реверсивных и нереверсивных потоков для состаренных образцов с новыми референсными материалами для определения коэффициентов старения.

Также MDSC сможет внести детализацию в изучение полимерных смесей. Например, для смесей можно различать температуры стеклования в пределах 10-15°C друг от друга, то есть определить смешиваемость полимеров с близкими переходами в стеклообразное состояние и даже разделить переходы стеклования при наличии низких концентраций одного из полимеров. Метод модуляции предоставляет дополнительные возможности изучения кристаллизации и связанных с ней явлений. В частности, в процессе модулированного охлаждения возможно изучение зависимости скорости роста кристаллов от температуры, включая проведение полной кинетической оценки процесса кристаллизации.

При измерении температур плавления методом MDSC для полимеров, сополимеров или смесей могут возникать технические сложности в количественных интерпретациях. Если мы имеем дело с узкими переходами и быстрыми процессами, в частности, в случае

низкомолекулярных материалов, то плавление может оказаться слишком быстрым для применимых параметров модуляции. Во время плавления большой ответ теплового потока за короткий период времени затрудняет поддержание модуляции, из-за чего возникают перекрестные помехи между циклами. Часто это требует специального подбора как параметров модуляции, так и скорости нагрева, а также проведения тестов. Вместе с тем, при удачно подобранных условиях возможно даже изучение дополнительных процессов реорганизации и рекристаллизация во время плавления.

Таким образом, преимущества MDSC при характеристике полимерных или композитных материалов дают возможность одновременного измерения экзотермы отверждения и стеклования в неизотермических условиях, разделенных на два тепловых потока, а также разделение релаксационных эффектов, связанных со стеклованием, и обнаружение экзотермы отверждения и изменений теплоемкости, отражающих такие эффекты, как теплоемкость реакции, стеклование и вызванное реакцией разделение фаз. В целом же, для любых объектов исследования MDSC позволяет разделять сигналы разных процессов в образце или смеси с получением точных значений их температуры и энтальпии, дает существенное увеличение чувствительности для слабых эффектов или низких концентраций, позволяет полноценно проводить кинетический анализ процессов, быстро и точно измерять теплоемкость материалов.

2.7.3 Особенности подготовки и проведения измерений методом MDSC

Для программирования эксперимента MDSC необходимо выбрать тип модуляции, ее амплитуду и период, а также базовую или среднюю скорость изменения температуры. Если использовать параметры охлаждения, то возможны семь различных вариантов модуляции: три модуляции нагрева, три модуляции охлаждения и модуляция вокруг одной температуры, называемая квазиизотермической. Первый вариант нагрева будет режимом только нагрева. Он обычно используется для начальных сканирований, особенно когда реакция образца на модуляцию может быть заранее неизвестна. Второй вариант — режим нагрева с охлаждением, в котором допускается некоторое охлаждение в модуляции, хотя средняя скорость нагрева положительна. Этот режим используется для улучшенного разрешения в анализе стеклования или перекрывающихся переходов.

Период модуляции выбирается для получения максимальных значений температуры относительно времени и с расчетом того, чтобы он превышал максимумы температуры, полученные при модуляции только нагрева. Другим выбором будет нагрев с модуляцией, которая приводит к нулевому нагреву в качестве самой медленной скорости. Поскольку амплитуда модуляции является основным фактором, определяющим разрешение, это

впоследствии приводит к улучшению разрешения без какого-либо связанного с ним охлаждения.

При выборе амплитуды и периода модуляции удобно воспользоваться имеющимися в программном обеспечении параметрами по умолчанию, которые могут быть при необходимости изменены. В большинстве случаев можно порекомендовать базовые скорости нагрева около 5 К/мин с амплитудами модуляции от 0,1 К до 2 К и периодами модуляции от 40 до 100 секунд. В квазиизотермических экспериментах нереверсивный тепловой поток не может быть определен, поскольку базовая скорость нагрева равна нулю. Для таких измерений рекомендуются длительные периоды модуляции и большие амплитуды 0,5 К.

Подбор навески образца или его линейных размеров существенно зависит от типа вещества и материала, его теплопроводности. Например, для полимерных материалов фазовая задержка зависит от толщины образца. Следует избегать больших масс в экспериментах MDSC, но при этом массу можно соотносить с периодом модуляции, поскольку длительные периоды допускают и увеличение массы навески. Для переходов с невысокой энтальпийной величиной можно рекомендовать массы от 10 до 15 мг, для интенсивных переходов от 5 до 10 мг. При этом следует руководствоваться правилом использования наименьшей возможной массы для уменьшения любых эффектов, возникающих из-за температурных градиентов.

Выбор значения периода модуляции в свою очередь определяется материалом, конструкцией и размерами измерительной ячейки, влияющими на скорость доступа теплового потока к образцу и, следовательно, на инерционность. Тигли с высокой теплопроводностью обеспечивают более быстрый отклик на изменения температуры. Для маленьких алюминиевых тиглей подойдет значение около 40 секунд, для тиглей из алюминия немного большего размера, а также герметизированных – 60 секунд, для больших алюминиевых – 120 секунд. Стальные тигли высокого давления в методе MDSC лучше не использовать. При этом приходится также учитывать и инертность материала тигля по отношению к образцу. Таким образом, выбор измерительной ячейки в данном методе – это баланс между характеристиками материала, температурными условиями и специфическими требованиями к исследуемому образцу. Важно проводить предварительные тесты и калибровки, чтобы убедиться в правильности выбора тигля для конкретных условий эксперимента.

Для экспериментов по неизотермическому отверждению нет необходимости проводить эксперимент только в условиях нагрева. Однако для экспериментов по отверждению целесообразно использовать большие амплитуды модуляции с низкими

базовыми скоростями нагрева, чтобы повысить точность измерения теплоемкости. Амплитуда температурной модуляции не должна превышать определенного значения, чтобы ограничить ее влияние на кинетику отверждения. Типичные амплитуды модуляции находятся в диапазоне 0,1–1 К. Диапазон периода модуляции, используемого на практике, от 10 до 100 секунд. Период около 60 секунд обычно является удачным выбором для большинства экспериментов по отверждению.

На рисунке 2.34 показан нагрев с модуляцией для отверждения композитного материала - полимера с углеродным волокном в виде разложения на реверсивный и нереверсивный потоки. В реверсивном потоке хорошо определяется переход стеклования, в то время как в нереверсивном мы фиксируем энтальпию отверждения и ее пиковое значение. Здесь использованы следующие условия: масса образца 13 мг, линейная скорость нагрева 3 К/мин, амплитуда модуляции 1 К, период модуляции 60 секунд.

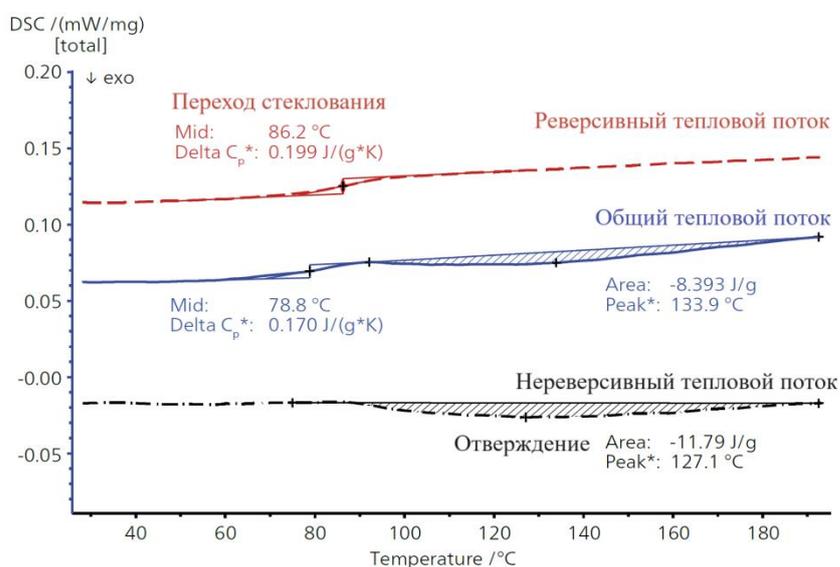


Рисунок 2.34 – Отверждение полимера с углеродным волокном с включением перехода стеклования

Поддержание устойчивого состояния равномерного нагрева также важно для разделения общего теплового потока на его компоненты. Кроме того, фактором, который следует учитывать при количественной оценке теплового потока, является стационарность, которая относится к образцу, не изменяющемуся в течение одного цикла модуляции. Важно, чтобы по крайней мере четыре или пять полных циклов модуляции могли быть завершены в пределах одного перехода, хотя еще больше модуляций лучше. Там, где отмечен пик, лучше всего использовать ширину на половине высоты пика, тогда как для стеклования лучше всего использовать внутреннюю ширину или ширину области стеклования между экстраполированным началом и концом. Следует учитывать скорость нарастания и модуляцию теплового потока. Важно установить, являются ли пики остроконечными или хорошо сформированными и однотипными. Также важно,

демонстрирует ли цикл теплового потока полную модуляцию. Как упоминалось выше, можно также модулировать вокруг определенной температуры - этот процесс называется квазиизотермическим. С помощью этого режима можно получить высокоточные значения теплоемкости.

При использовании MDSC следует помнить, что это дополнительная методика к традиционному DSC и должна рассматриваться как расширение обычного DSC. Рекомендуется вначале провести обычные измерения DSC, чтобы оценить необходимость модулированного прогона и его условия. Необходимо соблюдать осторожность в модулированном эксперименте, поскольку использование модуляции добавляет дополнительную сложность, и любой эксперимент MDSC должен быть проверен другими способами, если это возможно. К имеющимся недостаткам методики MDSC следует отнести затруднения в выборе параметров, а использование неправильных параметров может в свою очередь привести к ошибочным результатам. Кроме того, интерпретация компонентов теплового потока может быть сложной.

Однако преимущество метода в том, что его реализация возможна практически на каждом приборе современного уровня любого производителя, который используется для обычной дифференциальной сканирующей калориметрии. Это также позволяет пользователю сравнивать результаты классических экспериментов с модулированными для одних и тех же объектов, дополняя информацию, полученную в основном методе расширенными возможностями MDSC.

2.7.4 Практическое использование дифференциальной сканирующей калориметрии с температурной модуляцией в разделении комплексных эффектов

В качестве примера разделения тепловых потоков, когда изменения удельной теплоемкости, поглощения и генерации тепла происходят в одном и том же диапазоне температур, рассмотрим результаты проведенного измерения MDSC полиэтилентерефталата (ПЭТ) на рисунке 2.35. Контроль температуры осуществляется путем наложения амплитуды низкой модуляции на постоянное повышение температуры. В этом измерении скорость нагрева составляла 2 К/мин, амплитуда модуляции 0,2 К, а период модуляции 40 секунд. В общем тепловом потоке, соответствующем стандартной калориметрической кривой, стеклование и релаксация энтальпии перекрываются при температуре около 75°C.

В термически модулируемых измерениях сдвиг базовой линии из-за стеклования появляется в реверсивном тепловом потоке, тогда как эндотермический пик из-за релаксации энтальпии появляется в нереверсивном тепловом потоке и, следовательно, эти

два явления можно разделить с помощью программной обработки в методе температурной модуляции. Кроме того, поскольку экзотермический пик из-за кристаллизации, происходящей около 117°C, появляется только в нереверсивном тепловом потоке, а экзотермический пик возникает около 231°C, можно понять, что рекристаллизация происходит одновременно с плавлением.

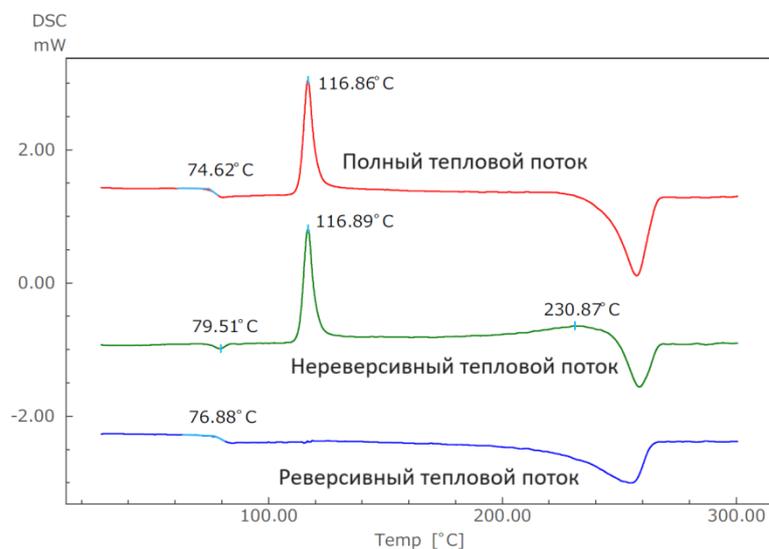


Рисунок 2.35 – Разделение данных MDSC полиэтилентерефталата по тепловым потокам

В следующем случае представлены результаты MDSC для образца поликапролактама, охлажденного после плавления (рисунок 2.35). Измерение проводилось на скорости нагрева 2 К/мин с амплитудой модуляции 0,5 К и периодом 80 секунд. Хотя поликапролактан является кристаллическим полимером, из-за его термодинамически метастабильного состояния перекрытие экзотермического пика вследствие рекристаллизации около 193°C появляется перед эндотермическим пиком плавления при нагреве с медленной скоростью. Эндотермический пик плавления около 222°C в общем тепловом потоке появляется и в реверсивном тепловом потоке, тогда как экзотермический пик кристаллизации мы видим только в нереверсивном тепловом потоке. Таким образом, с помощью данного метода мы можем разделить и характеризовать эти два перекрывающихся процесса.

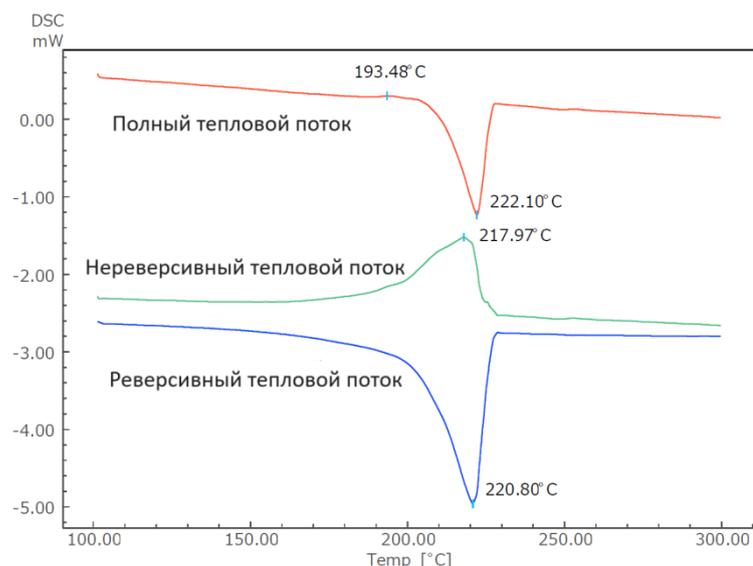


Рисунок 2.36 – Разделение данных MDSC поликапролактама по тепловым потокам

Далее разберем данные MDSC для образца эпоксидного полимера, полученного в результате двухкомпонентной полимеризации (рисунок 2.37). Измерения проводились при скорости нагрева 4 К/мин, амплитуде модуляции 0,5 К и периоде модуляции 60 секунд. По данным графика общего теплового потока стеклование происходит при температуре 32°C. Стеклование и экзотермический пик (90,1°C), вызванный отверждением, трудно идентифицировать в общем тепловом потоке, поскольку они происходят в непосредственной близости. Тем не менее, их можно четко определить в нереверсивном и реверсивном тепловых потоках, поскольку экзотермический пик, вызванный отверждением, отделен от нереверсивной кривой, а сдвиг базовой линии, связанный со стеклованием, отделен от реверсивной кривой. При этом удастся уточнить и температурные характеристики этих переходов: 32,3°C для перехода стеклования и 85,5°C для отверждения. Таким образом, благодаря дифференциальной сканирующей калориметрии с температурной модуляцией можно изучать материалы, полученные химической полимеризацией или УФ-отверждением, уточняя их характеристики с целью модифицирования условий полимерного синтеза.

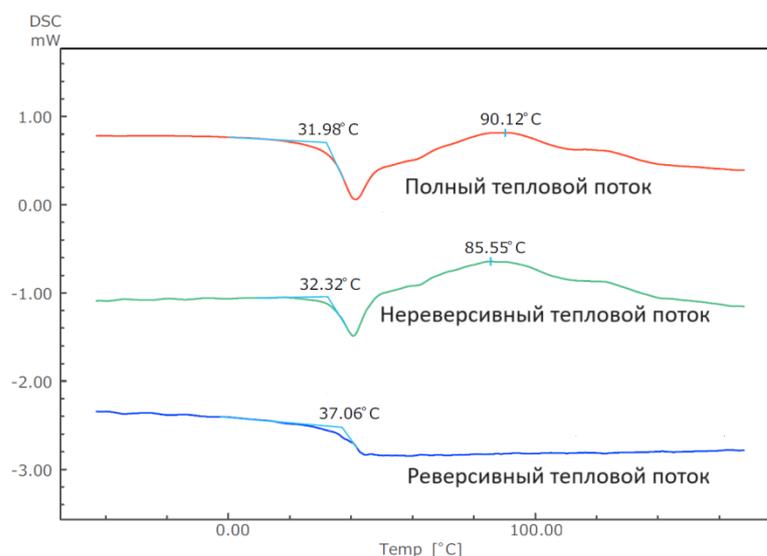


Рисунок 2.37 – Разделение данных MDSC эпоксидного полимера по тепловым потокам

Дифференциальная сканирующая калориметрия с температурной модуляцией применяется в различных ситуациях, когда требуется более детально исследовать термические свойства материалов. Эта потребность возникает в случаях слабовыраженных переходов, таких как стеклование и кристаллизация, при исследовании смесей веществ или композитных материалов, для разделения разнонаправленных по тепловому эффекту процессов, для характеристики процессов полимеризации или деградации материалов.

Метод MDSC может быть востребован для самого широкого спектра материаловедческих задач, например, для выбора материалов под определенные технологии из числа уже имеющихся или конструирования новых функциональных материалов для технологической модернизации и инноваций. Особый интерес этот метод представляет для исследования самых различных полимеров и всех материалов на их основе, а также для продуктов фармации, поскольку позволяет легко решать задачи, недоступные для стандартной дифференциальной сканирующей калориметрии и дифференциального термического анализа.

Метод MDSC прост в использовании, зачастую сокращает время проведения традиционных калориметрических экспериментов и не требует специального оборудования, являясь лишь опцией базовых приборов дифференциальной сканирующей калориметрии, но при этом обеспечивает более глубокое понимание термического поведения материалов, что критично для научных исследований и промышленных приложений.

2.8 Идентификация газообразных продуктов термодеструкции материалов методом квадрупольной масс-спектрометрии

Методы термического анализа, такие как термогравиметрия (TG), дифференциальная сканирующая калориметрия (DSC) и термомеханический анализ (ТМА) открывают широчайшие возможности для исследований теплофизических и физико-химических свойств разнообразных веществ и материалов. На практике часто используют и комбинации этих методов, например, синхронный термический анализ (STA) для сведения в единый эксперимент информации, получаемой в термогравиметрии о ходе изменения массы и в дифференциальной сканирующей калориметрии или дифференциальном термическом анализе (DTA) о фазовых переходах и их энтальпийных значениях. Широко используемый в исследованиях термогравиметрический анализ позволяет получать данные о термической стабильности образца и процессах его термодеструкции, может помочь в изучении окислительных или сорбционных процессов.

При этом термогравиметрия обычно не дает информации о продуктах термодеструкции, кроме случаев, когда мы имеем дело с хорошо известными и простыми веществами, в связи с чем идентификация продуцируемой газовой фазы при термоллизе (EGA - Evolved Gas Analysis) имеет для исследований важное значение. Методы EGA дают возможность изучать процессы разложения (пиролиз, дегидратация и пр.), испарения (сублимация, давление паров), взаимодействия твердотельных объектов с газами (окисление и коррозия, сорбционные и каталитические процессы), проводить полуколичественные анализы состава композиционных материалов и идентификацию образцов неизвестного состава [59].

Среди используемых методов EGA наиболее актуальными являются квадрупольная масс-спектрометрия (QMS), ИК-Фурье спектроскопия (FTIR) с ее дополнением возможностями получения спектров комбинационного рассеяния, газовая хроматография (GC) и флуоресценция фрагментации, индуцированная эксимерным лазером (ELIF). Все эти методы можно использовать совместно с технологией PulseTA – аппаратной реализацией строго контролируемой пульсовой подачи реакционных или сорбционных газов для их взаимодействия с образцом в приборах термоанализа. Каждый из методов EGA имеет свои преимущества применительно к определенным продуктам в газовой фазе.

2.8.1 Выбор метода EGA в зависимости от требуемой задачи

ELIF – это метод, который используется для анализа соединений щелочных металлов. Его принцип основан на одновременном расщеплении молекул и возбуждении соответствующего щелочного атома с помощью VUV-лазера. После возвращения

возбужденного атома в исходное состояние излучается фотон с характеристической длиной волны.

Интенсивность этого флуоресцентного сигнала является мерой концентрации рассматриваемого соединения. Эта техника представляет собой ценный инструмент для определения характеристик соединений щелочных металлов – их солей и гидроксидов. Данный оптический метод реализуется прямо в точках газовой выделенности, в отличие от QMS, GC, FTIR не требует трансфера газа и соответственно его подогрева в системе переноса к детектору, и как следствие, нет рисков конденсации продукта, его транзитных превращений и смещений равновесного состояния.

FTIR – это метод, который используется для получения инфракрасного спектра поглощения, излучения, фотопроводимости твердого тела, жидкости или газа. Инфракрасный свет может возбуждать молекулярные колебания, но для того, чтобы быть активным по отношению к ИК-спектроскопии, молекула должна изменить свой дипольный момент при возбуждении. Например, оксид и диоксид углерода, водяной пар и углеводороды дают ИК-активные вибрации, а симметричные молекулы газов типа азота, водорода, кислорода, хлора, фтора при отсутствии таких сигналов не могут быть обнаружены.

Однако этот недостаток можно устранить, дополнив возможности метода FTIR одновременной регистрацией спектров комбинационного рассеяния. В целом, метод позволяет легко интерпретировать спектры органических молекул по базе данных, регистрировать димеры, тримеры, молекулы с большими массами, хотя и не дает возможности полноценно анализировать смеси. Тем не менее, метод широко востребован для работы с органическими соединениями, полимерами, продуктами фармацевтики.

QMS — это аналитический метод измерения атомных или молекулярных масс (массовых чисел) продуктов в газовой фазе, выделяющихся из нагретого образца при его разложении или испарении. В основе метода лежит ионизация химических соединений для создания заряженных молекул или фрагментов молекул и измерения соотношений их массы к заряду. Это позволяет легко определять различные неорганические газы, идентифицировать некоторые соединения по базам данных, а при использовании технологии прямого скиммер-сопряжения прибора термоанализа с масс-спектрометром регистрировать ионы металлов или идентифицировать тяжелые органические молекулы, что дает возможность проведения информативного термического анализа полимерных, керамических и композитных материалов [60, 61]. Однако, как и в случае с методом FTIR имеются сложности с анализом смесей продуктов.

GC - метод, который позволяет разделять сложные смеси различных газообразных веществ перед их анализом разными техниками, при этом колонки для хроматографического разделения выбираются в зависимости от типа разделяемых молекул (полярные или неполярные). Наиболее часто используемыми методами обнаружения являются пламенно-ионизационные детекторы (FID) и детекторы теплопроводности (TCD).

Комплексные хромато-масс-спектрометрические (GCMS) системы EGA позволяют анализировать уже разделенные компоненты смеси по масс-спектрометрическим базам данных или хроматографическим коэффициентам удерживания - отношению скорости движения потока вещества-носителя к скоростям движения переносимого им определяемого (сорбируемого) вещества. Однако в этом методе вместо режима непрерывной регистрации используется квази-непрерывный режим, поскольку необходимо время на хроматографическое разделение смеси веществ. Системы GCMS можно успешно применять в термоанализе полимерных материалов, лекарственных средств, продуктов питания, биомассы.

2.8.2 Описание термоаналитического метода QMS и используемого оборудования

Небольшие размеры, быстрая и непрерывная работа в качестве газоанализатора и высокая чувствительность ко всем выделяющимся летучим веществам делают квадрупольные масс-спектрометры идеально подходящими для сопряжения с термоанализаторами. Для характеристики квадрупольного масс-спектрометра важны такие параметры как высокий вакуум, технология ионизации, разделение ионов через масс-фильтры и их детектирование. Функция квадрупольного фильтра масс для разделения газов в соответствии с их отношением массы к заряду (m/z) требует вакуума, обычно в диапазоне 10^{-5} мбар. В этом вакууме подвижность ионов существенно не нарушается остаточным газом, и можно ожидать длительного срока службы нитей в источнике ионов и вторичных электронных умножителях (SEM) для обнаружения ионов.

Наиболее распространенным способом получения ионов является бомбардировка газа электронами, ускоряемыми в градиенте электрического потенциала (ионизация электронным ударом). Выход ионов зависит от количества электронов, их энергии и длины взаимодействия с анализируемым газом:

$$I = N \cdot Q(T) \cdot p \cdot L \cdot i \quad (1),$$

где I – полный ионный ток,

$N \cdot Q(T)$ – температурно-зависимая дифференциальная ионизация,

p – давление в ионизационной камере,

L – расстояние взаимодействия между электронами и газом,

i – ток электронов (катодная эмиссия).

Количественный анализ требует пропорциональности между полным ионным током и давлением в ионизационной камере. Самый высокий выход ионов и низкая зависимость от изменения энергии электронов обнаружены для большинства газов в диапазоне энергии ионизации от 70 до 100 эВ. Высокая энергия электронов, превышающая энергию ионизации атомов и молекул, приводит к сложной фрагментации анализируемых газов.

Квадрупольный фильтр масс отделяет ионы в соответствии с соотношением их массы к заряду. Диапазон масс-фильтра, подходящего для совместного использования с термическим анализатором, может составлять до 1024 а.е.м. (1 а.е.м. = $1.67 \cdot 10^{-24}$ г). Обычные системы имеют единичное разрешение, что означает разделение ионов с массой m и m^+1 а.е.м. Вторичные электронные умножители (SEM) имеют повышенный коэффициент усиления и применяются для измерения слабых ионных токов. Схема квадрупольного масс-спектрометра представлена на рисунке 2.38.

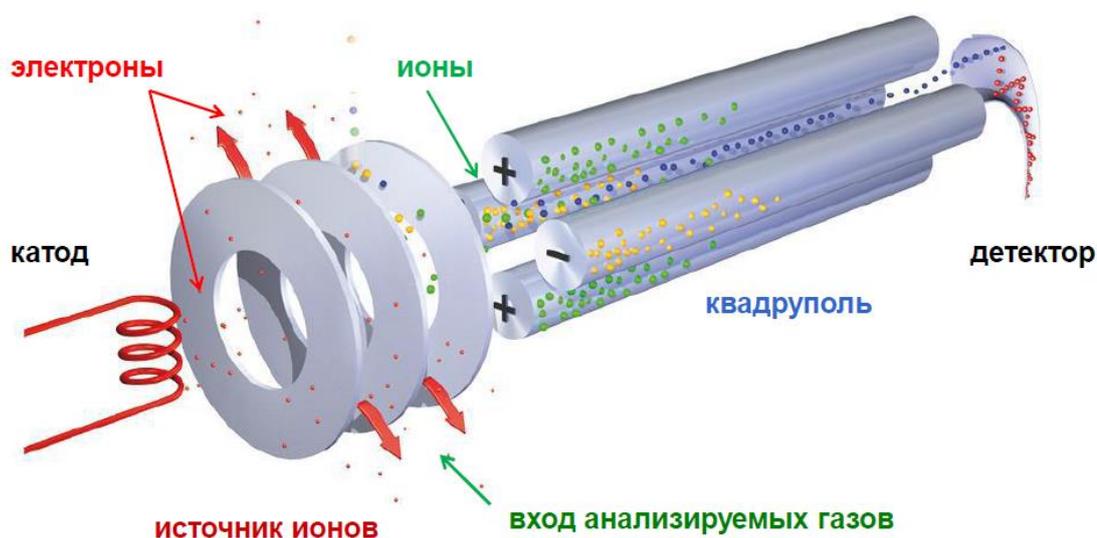


Рисунок 2.38 – Конструкция квадрупольного масс-спектрометра

Возможны два основных принципиальных варианта сопряжения квадрупольного масс-спектрометра с приборами термического анализа и трафика газов от печи термического анализатора к спектрометру. Один вариант предполагает трафик газа через соединительный подогреваемый рукав по тонкому (около 75 мкм) кварцевому капилляру длиной от 1 до 2 метров с одноступенчатым понижением давления от 10^3 мбар (в печи термоанализатора) до 10^{-5} мбар (в QMS), что обеспечивается в совокупности турбомолекулярным и мембранным насосами. Другой вариант (технология Skimmer-сопряжения) предполагает прямое соединение через сопло интерфейса и диаграмму скиммера, имеющую диаметр около 100 мкм с двухступенчатым понижением давления

(через 10^{-1} мбар), что осуществляется турбомолекулярным и роторным насосами, при этом интерфейс всегда нагрет до температуры образца (рисунок 2.39).

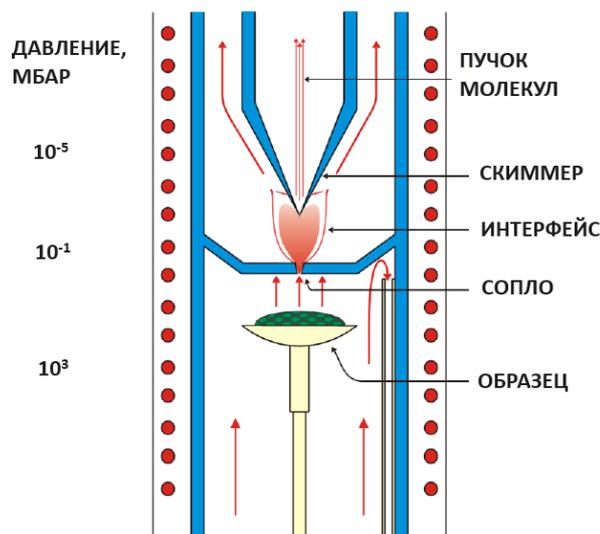


Рисунок 2.39 – Принцип устройства и работы сопряжения через скиммер

Капиллярное сопряжение имеет тот недостаток, что какое-то количество летучего продукта может конденсироваться по длине капилляра, что с одной стороны препятствует попаданию всего объема газа в спектрометр, а с другой забивает тонкий капилляр и может приводить к его полной непроходимости и пропаданию сигнала на детекторе QMS. Такое часто возможно при анализе тяжелых молекул, например, термоллизе полимеров или нефтесодержащего минерального сырья, хотя замена кварцевого капилляра, как расходного материала, в этом случае не представляет большой сложности и является рутинной процедурой.

Скиммерная система STA-QMS компактна и визуально представляет из себя единую конструкцию термоанализатора с масс-спектрометром. Схема измерительного модуля представлена на рисунке 2.40, общий вид прибора на рисунке 2.41.

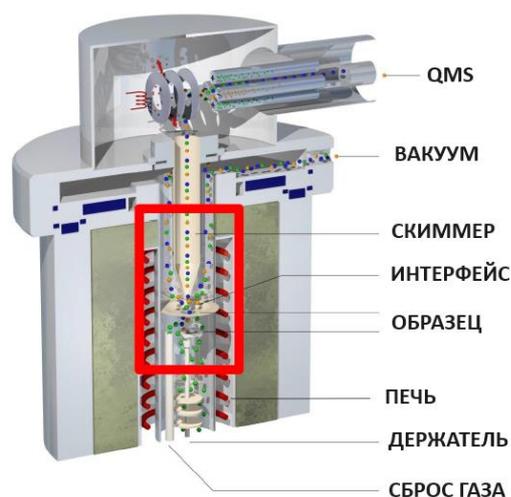


Рисунок 2.40 – Схема измерительного скиммер-модуля STA-QMS



Рисунок 2.41 – Общий вид скиммера QMS на платформе STA 449 F3 Jupiter

Сравнивая принципиальные возможности проведения измерений в капиллярной конструкции и в скиммерной, надо отметить существенную разницу: первая позволяет анализировать диапазон масс от 1 до 300 а.е.м. и имеет предел детектирования 1 ppm, вторая может анализировать диапазона вплоть до 1024 а.е.м. и имеет предел детектирования около 0,1 ppm.

2.8.3 Конструирование эксперимента и проведение калибровок

Рассматриваемый в качестве оптимального варианта реализации синхронного термического анализа с квадрупольной масс-спектрометрией STA 449 F3 Jupiter – QMS Skimmer имеет модульную конструкцию, в которой возможно осуществлять выбор печи

исходя из материала ее изготовления, возможностей работы в определенных температурных и средовых условиях в зависимости от задач проведения измерений и исследуемых объектов. То же самое относится и к выбору сенсора-держателя образца, который конструктивно связан с весовой системой, работающей по принципу электромагнитной компенсации, а также выбору измерительных ячеек (тиглей). Поэтому очень важно предварительно оценивать физико-химические процессы, которые будут происходить с образцами при их нагреве, заранее представлять себе и задачу эксперимента, и возможность его реализации в тех или иных условиях, в том числе с учетом безопасности такого эксперимента для измерительного оборудования.

Учитывая сказанное выше, перед выполнением измерений потребуется предварительно откалибровать прибор по температуре и по чувствительности для проведения измерений в выбранных экспериментальных условиях: скорость нагрева, газовая атмосфера, материал тигля, температурный диапазон измерений. Калибровки выполняются по протоколу производителя оборудования с применением стандартов из комплектации прибора (металлов и солей) с точно известными температурами фазовых превращений и их энтальпий.

Проведенные калибровки записываются в специальные калибровочные файлы и каждый раз подгружаются при проведении последующих измерений таким образом, чтобы условия калибровки (скорость нагрева, температурный диапазон, рабочая газовая среда) соответствовали тем, которые выбираются для измерений образцов. После длительных отключений оборудования, серьезных сбоев в его работе, замены конструктивных элементов или проведения на нем технического обслуживания потребуются проведение серии новых калибровочных измерений. В качестве примера TG-калибровки с одновременной демонстрацией получения информации с прибора синхронного термического анализа с квадрупольным масс-спектрометром, можно рассмотреть калибровку по кальцию оксалату моногидрату (рисунок 2.42).

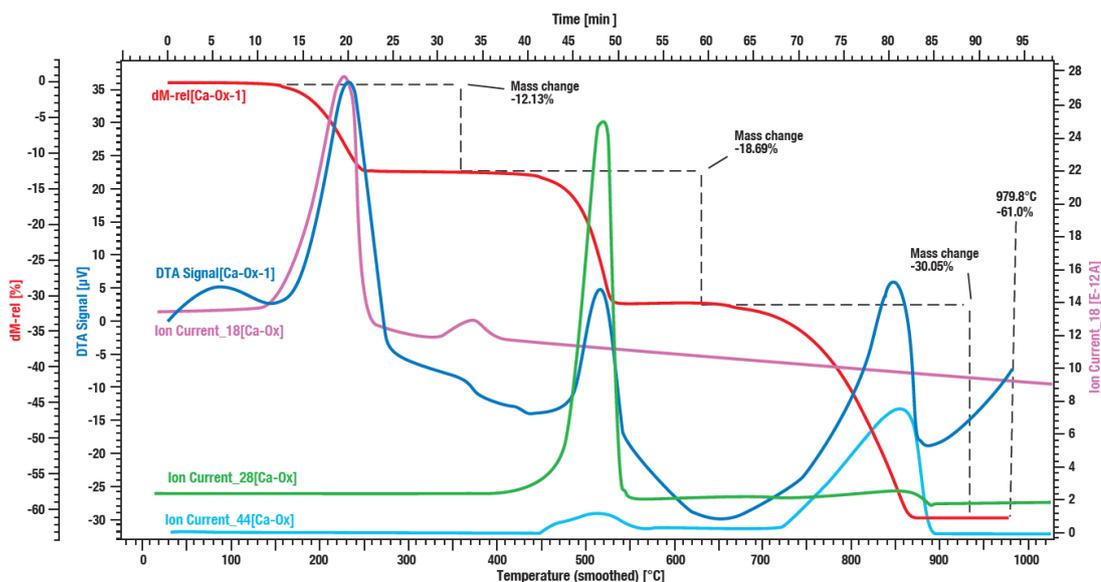


Рисунок 2.42 – Данные TG, DTA и QMS для процесса термодеструкции $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

На графике потери массы $dM\text{-rel}$ (%) мы регистрируем три ступени: переход кальция оксалата моногидрата $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в оксалат кальция CaC_2O_4 с потерей воды (12,13%), переход оксалата кальция в карбонат кальция CaCO_3 с преимущественной потерей оксида углерода (18,69%) и переход карбоната в оксид кальция CaO с потерей диоксида углерода (30,05%). Итоговая потеря массы до 980°C составила 61%. Соответственно, по данным QMS этим ступеням соответствуют значения m/z (Ion Current) – 18 (H_2O), 28 (CO) и 44 (CO_2), а кривая DTA отображает энтальпийные эффекты этих процессов.

2.8.4 Практическое применение масс-спектрометрии в определении газообразных продуктов термодеструкции различных материалов

Рассмотрим данные, полученные при приведении термодеструкции в атмосфере воздуха таких широко распространенных промышленных материалов как цемент, керамическое волокно, карбид кремния и композитный материал для электронных плат. Для этих материалов важными параметрами являются как их термическая устойчивость, так и состав газовой фазы при их возможной термодеструкции в области высоких температур.

Термический анализ с масс-спектрометрией образца цемента (рисунок 2.43) проводился со скоростью нагрева 10 K/мин до 950°C , масса образца использована около 23 мг . На термогравиметрической кривой наблюдается четыре сегмента потери массы до 850°C , а общая потеря массы составляет около 2%. Масс-спектрометрия продуцируемых газов показывает, что выделяется на каждом из этапов. На первом этапе в областях $40\text{-}130^\circ\text{C}$ и $180\text{-}220^\circ\text{C}$ регистрируется вода (H_2O). На втором этапе в областях $320\text{-}400^\circ\text{C}$ и $420\text{-}540^\circ\text{C}$

регистрируются углекислый газ (CO_2), монооксид азота (NO), азот (N_2) и следы воды (H_2O). На третьем в области $570\text{-}720^\circ\text{C}$ регистрируется углекислый газ (CO_2), а на четвертом этапе в области $700\text{-}950^\circ\text{C}$ - оксид серы (SO_2).

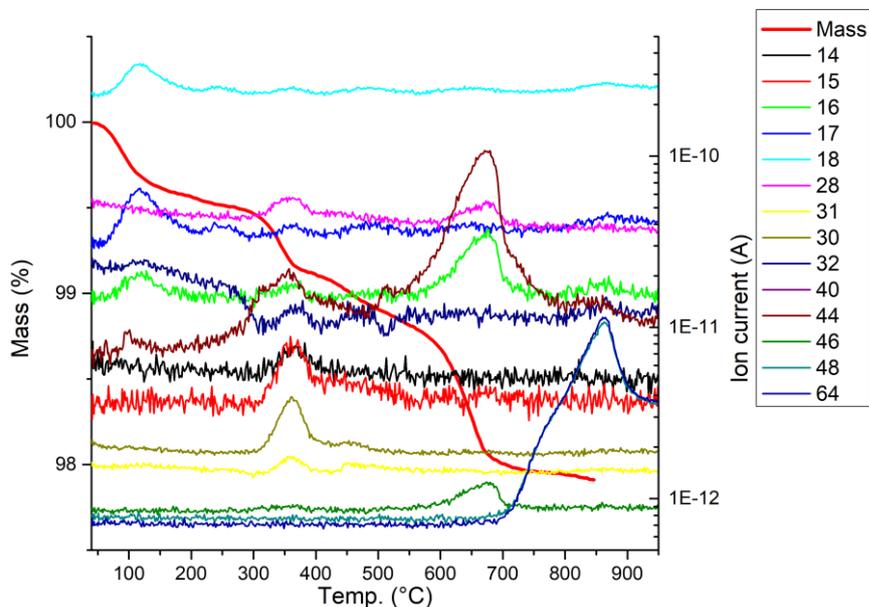


Рисунок 2.43 – Данные TG и QMS образца цемента при нагреве до 950°C

Термический анализ с масс-спектрометрией образца керамической волоконной ткани (рисунок 2.44) также проводился со скоростью нагрева 10 К/мин до 950°C , масса образца использована около 9 мг . Образец волокна теряет суммарно 8% массы в двух выраженных интервалах температур. До 100°C это потеря воды со следовыми количествами углекислого газа и монооксида азота. Второй участок потери массы также сопровождается в основном выделением воды во всем диапазоне. Углекислый газ выделяется в интервале температур $350\text{-}550^\circ\text{C}$ в результате окисления (проседает кривая кислорода). В интервале $450\text{-}700^\circ\text{C}$ фиксируется небольшое количество монооксида азота.

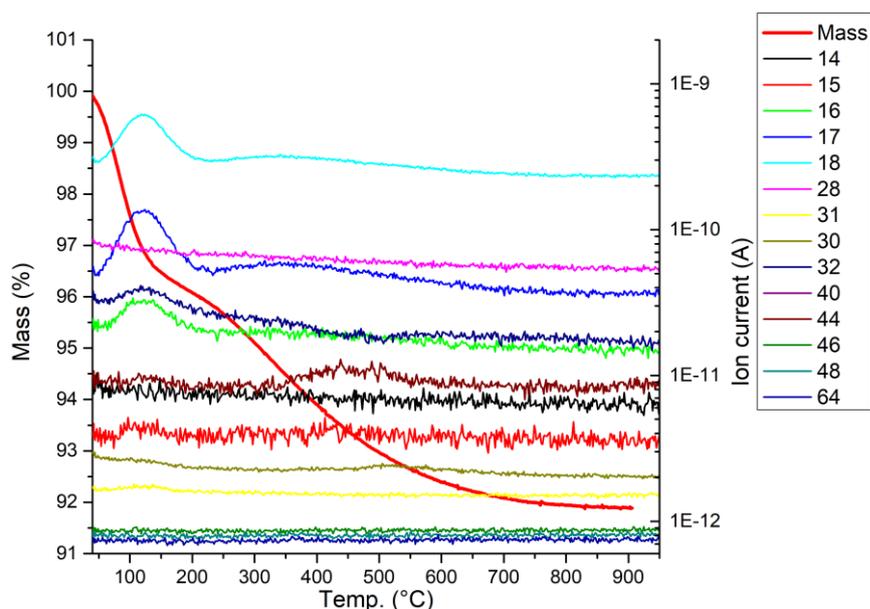


Рисунок 2.44 – Данные TG и QMS образца керамического волокна при нагреве до 950°C

Термический анализ с масс-спектрометрией образца карбида кремния (рисунок 2.45) проводился со скоростью нагрева 10 К/мин до 950°C, масса образца использована около 28 мг. Образец показал незначительную потерю массы 0,09%, а по данным QMS можно заметить выделение углекислого газа при одновременном уменьшении кислорода за счет процесса окисления углерода, также можно отметить выделение монооксида азота.

К функциональным материалам, используемым в электронной компонентной базе, предъявляются повышенные требования как в плане их функциональности, так и в плане отсутствия скоротечной термической деградации в условиях повышенных температур. Проведем термический анализ такого функционального композитного материала, для которого предварительно проведенный термогравиметрический анализ ранее показал прирост массы при исследовании в атмосфере воздуха в области температур до 450°C.

По данным совмещенного TG-QMS исследования (рисунок 2.46) мы также фиксируем этот небольшой прирост массы в 1,5% при температурах выше 300°C. По данным масс-спектрометрии при 350-450°C на участке увеличения массы образца наблюдается некоторое снижение тока для $m/z=32$ (кислород) при соответствующем ему увеличении тока для $m/z=44$ (диоксид углерода). Происходит процесс окисления, при котором кислород расходуется на окисление материала с образованием углекислого газа.

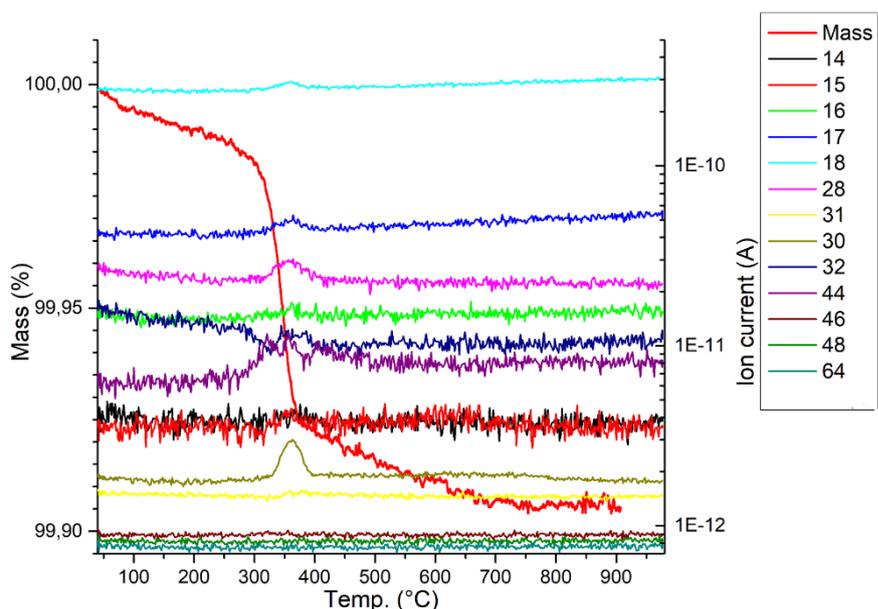


Рисунок 2.45 – Данные TG и QMS образца карбида кремния при нагреве до 950°C

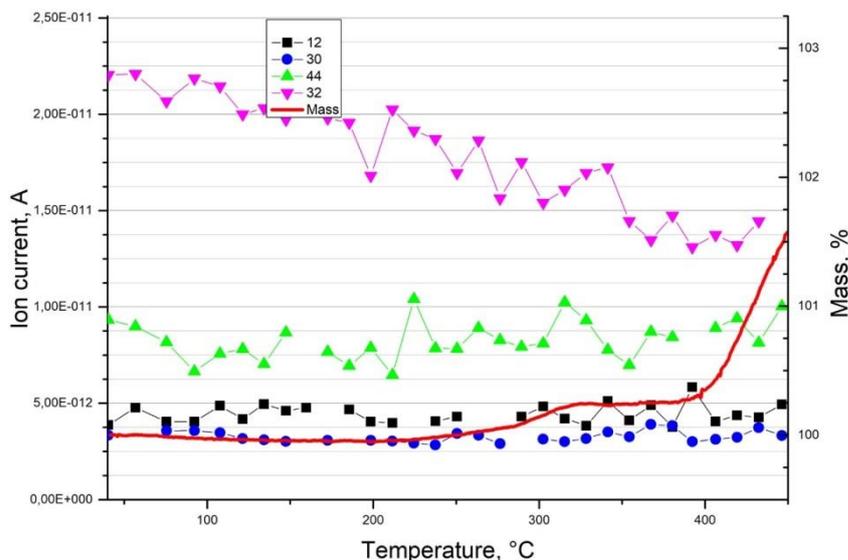


Рисунок 2.46 – Данные TG и QMS образца композитного материала при нагреве до 450°C

Монооксид азота ($m/z=30$) при этом не наблюдается. Углерод атомарный ($m/z=12$), обычно регистрируемый для большинства органических соединений, в данном эксперименте также отсутствует. Вероятны две причины: нет легколетучих продуктов разложения или их концентрации ничтожно малы. В итоге следует заключить, что только для m/z 32 (кислород) наблюдается отклонение зависимости ионного тока от тренда.

Квадрупольная масс-спектрометрия, используемая для анализа газовой фазы в термическом анализе наряду с другими методами идентификации летучих продуктов, значительно расширяет объем информации, получаемый термическими методами. Этот метод успешно применим для комплексного анализа физико-химических свойств широкого

спектра органических и неорганических соединений, сложных нанокomпозитных составов, содержащих полимеры, металлы, керамику и прочие компоненты. Термолиз с масс-спектрометрией можно использовать для определения содержания примесных фаз в тестируемых образцах, проведения сложных экспертных анализов в криминалистике и археологии, экологического мониторинга.

Данная методика может быть широко востребована для научных исследований и целевых разработок новых функциональных материалов, современных биомедицинских продуктов, для созданий инновационных технологий тонкой очистки природного сырья, применяемого в фармакологии. Сопряженную термическую масс-спектрометрию с успехом можно использовать в поисковой геологии, геофизике, анализе объектов внеземного происхождения – метеоритов и проб грунта с космических объектов. Термический анализ с масс-спектрометрией находит свое применение в таких промышленных отраслях как индустрия строительных материалов, производство полимерной продукции, компонентов нанoeлектроники, продуктов питания, и не ограничивается перечисленным.

2.9 Прецизионный термический анализ полимерных и композиционных материалов

Уже многие десятилетия различные методы термического анализа широко востребованы в изучении свойств полимерных и композиционных материалов. При этом базовые методы - термогравиметрия (ТГА) и дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), остаются ведущими в линейке термических методов анализа веществ и материалов для определения термической стабильности, характеристик температурно-зависимых фазовых переходов, параметров термокинетики, сравнительного анализа материалов. Методы эти легко объединяются вместе в приборах синхронного термического анализа, дополняются различными вариантами спектрального анализа продуцируемых газов, газовой хроматографией, оптическими методами, приставками для изучения сорбции, фотополимеризации и так далее.

Как термогравиметрия, так и дифференциальная сканирующая калориметрия, которая в XXI веке стремительно вытесняет дифференциальный термический анализ, позволяют работать в широком температурном интервале, различных газовых средах, использовать минимальные количества изучаемого материала, начиная от одного миллиграмма и даже его десятых долей. Но несмотря на возможность совмещения ТГА и ДСК в одном измерении, более точных результатов можно достигать, используя эти методы раздельно на соответствующих приборах – термомикровесах и дифференциальных

сканирующих калориметрах, в которых не используются компромиссные конструкционные решения, а технически реализуется вся полнота современных приборных возможностей каждого из методов [62, 63].

2.9.1 Краткие характеристики используемых методов анализа

Методом термогравиметрии определяется изменения веса образца в процессе его нагрева или охлаждения при контролируемой температуре. Температурная программа может быть также изотермической, при которой температура постоянна. В одном измерении возможно сочетание нескольких участков нагрева, охлаждения или изотермы, программируемых по скорости изменения температуры, продолжительности и отрезку температурной шкалы.

Термогравиметрия может использоваться в первую очередь для исследования термической или окислительной стабильности при заданных температурах, а также композиционно-обусловленных свойств материалов, в частности при использовании наполнителей, полимерной смолы, растворителей. Потеря или рост веса образцов соответствует различным факторам. Как правило, прирост веса объясняется адсорбцией или окислением, тогда как потеря веса объясняется разложением, десорбцией, дегидратацией или испарением. Термогравиметрический анализ особенно важен в тех приложениях, в которых исследуются полимерные и композиционные материалы, применяемые в различных конструкциях и технологических процессах.

Дифференциальная сканирующая калориметрия является наиболее распространенным из всех методов термического анализа. Это метод, в котором различие между скоростью теплового потока в образце и скоростью теплового потока в эталоне (стандартном образце) регистрируется как функция температуры и/или времени, когда они подвергаются одной и той же температурной программе в одной и той же атмосфере при использовании симметричной (сдвоенной) измерительной системы. Зачастую температурная программа состоит из последовательного набора таких сегментов.

Для получения воспроизводимых результатов важно, чтобы контролируемая атмосфера (динамический поток инертного газа или воздуха) и вес образца были точно определены и поддерживались неизменными, чтобы гарантировать прямое сравнение с референсом. В связи с этим, предварительное проведение термогравиметрии для образца перед его калориметрическим исследованием является важным условием получения точных результатов, поскольку желательно делать ДСК образца именно в диапазоне, где отсутствует изменение его массы. Этот фактор также поможет уберечь сенсоры теплового

потока калориметра от влияния продуктов разложения образца и, следовательно, от загрязнения и коррозии.

Получение с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии таких характеристик как температура стеклования T_g , температура плавления T_m , температура кристаллизации T_c , а также величин удельной теплоемкости ΔC_p , эндотермической теплоты плавления Δh_m и экзотермической теплоты кристаллизации Δh_c дают обширный массив информации, которую можно использовать в материаловедении как непосредственно, так и для изучения характеристик материала с помощью термомеханического анализа, реологии, диэлектрического анализа и кинетических приложений. Схематично характерные виды отображения процессов на кривых ДСК с учетом направленности теплового потока представлены на рисунке 2.47.

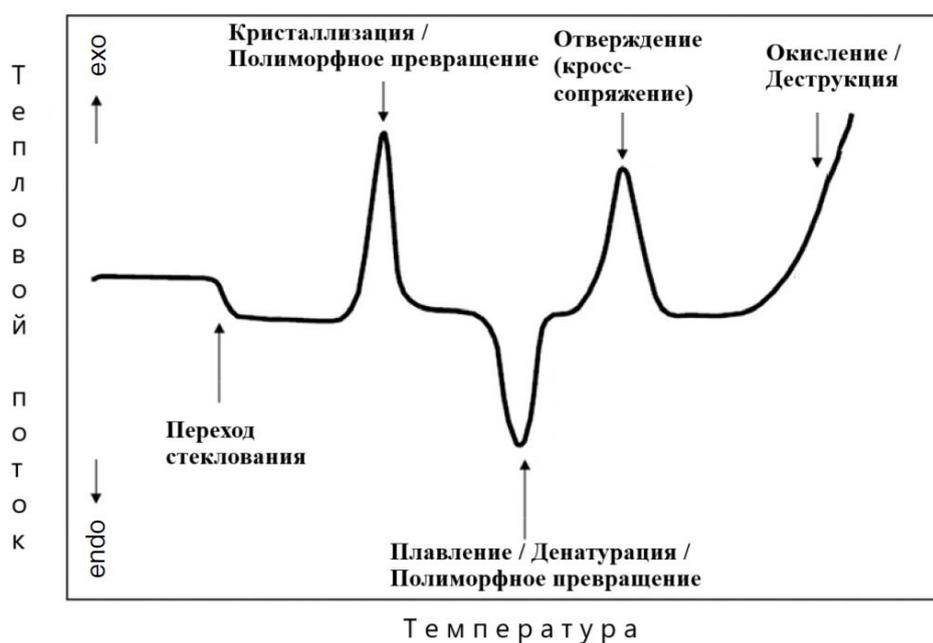


Рисунок 2.47 – Виды отражения процессов на кривой ДСК

2.9.2 Описание принципа действия и функционала используемого оборудования

В работе удобно использовать термогравиметрические анализаторы серии TG309 Libra (Classic, Select и Supreme) или TG209F1 Nevio, позволяющие работать при температурах до 1100°C. Термоанализатор состоит из трех компонентов, обеспечивающих гибкость для точных аналитических данных: весы для измерения веса образца, печь для его контролируемого линейного нагрева и сенсор-держатель, сопряженный с контроллером температуры (рисунок 2.48). Существует ряд переменных, которые могут влиять на чувствительность прибора и изменять форму кривых TG - сам образец непосредственно, а также сенсор-держатель образца, используемый тигель, газовая атмосфера, скорость нагрева. Учитывая это обстоятельство приборы должны быть откалиброваны перед

проведением эксперимента по этим переменным, а также необходима запись базовой линии без артефактов, чего иногда не удается добиться с первого раза. Все это важно чтобы потом соотносить полученный при измерении образца результат именно с его свойствами и характеристиками. Данные кривых TG для лучшего понимания процесса дополняют кривой производной dTG, иллюстрирующей скорость изменения массы на различных участках.

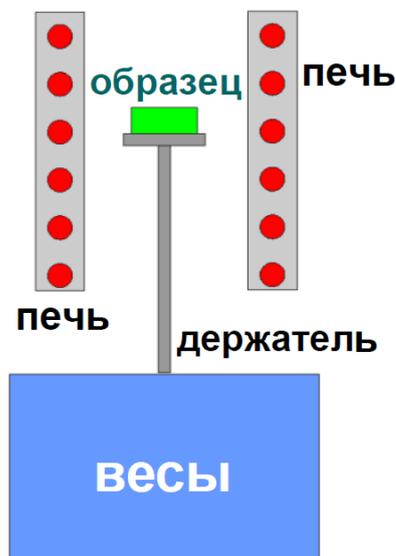


Рисунок 2.48 – Схема термогравиметрического анализатора

Обычный диапазон работы термоанализатора от 30°C до 1100°C, но возможно дополнение прибора системой охлаждения жидким азотом и проведение охлаждения образца, также возможна и установка высокотемпературных конструкций печей и сенсоров с выходом на температуры до двух тысяч градусов. Скорость нагрева может быть использована от 0.1 К/мин до 50 или 100 К/мин, но разумные скорости обычно берутся в диапазоне от 5 до 20 К/мин, а для специфических исследований 1 или 2 К/мин. При очень высоких скоростях нагрева разрешение кривых падает. Масса образца чаще всего берется около 5 мг, хотя можно ее уменьшить до 1 мг или 100 мкг, если образца мало или он предположительно может разлагаться с выделением большого количества кинетической энергии. Иногда можно навеску увеличить до 10 мг, если это обусловлено свойствами самого образца.

Часто при проведении термогравиметрического анализа приходится сталкиваться со сложными и многоступенчатыми кривыми потери массы, поэтому даже имея некоторое представление о составе образца непросто интерпретировать наблюдаемые стадии термолиза. В этом случае может быть использована дополнительная техника – анализ выделяющихся газов (EGA) различными методами, такими как ИК-Фурье спектроскопия, КР-спектроскопия, масс-спектрометрия, газовая хроматография.

К числу актуальных типов калориметров можно отнести серию DSC300 Calibris. Принципиальная схема устройства дифференциального сканирующего калориметра представлена на рисунке 2.49.

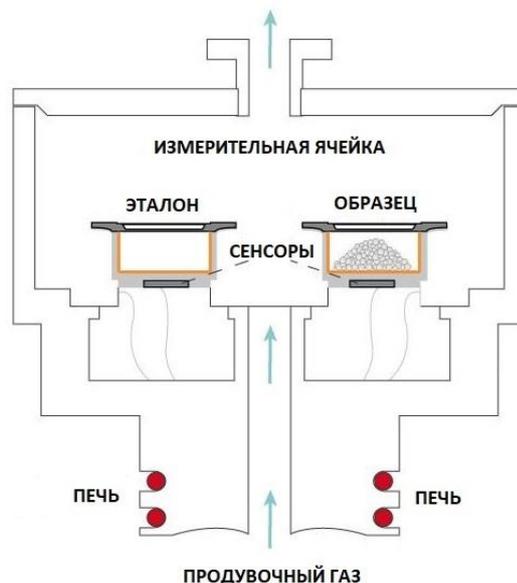


Рисунок 2.49 – Схема установки дифференциально-сканирующего калориметра

В приборе имеются две измерительные ячейки: одна из которых предназначена для исследуемого образца, а другая – ячейка сравнения (референсная) для пустого тигля. Дизайн ячеек максимально симметричен (одинаковые сенсоры, одинаковые используемые тигли, одинаковое расстояние от нагревателя до сенсора и т.д.). В этом случае экспериментально измеряется временная зависимость градиента температур между ячейкой с образцом и ячейкой сравнения. Температурные сенсоры прибора регистрируют эту разницу температур и измеряют очень четко и точно любое изменение тепловых потоков. Такие отклонения тепловых потоков от базовой линии калориметра отображаются в виде экзотермических или эндотермических пиков или ступеней и образуют кривую дифференциального теплового потока.

2.9.3 Описание методики комплексного анализа полимерных образцов

Термостабильность полимера определяется с помощью контролируемого нагрева в инертной атмосфере. В процессе такого нагрева мы определяем потерю массы методом термогравиметрии на встроенных в приборы термического анализа прецизионных весах. Для определения же зольности полимера, то есть остатка при прокаливании, нам потребуются уже более высокие температуры и окислительная воздушная среда для

полноценного термолиза. Используя современные приборы термического анализа, можно запрограммировать проведение обоих экспериментов в единую аналитическую цепочку.

Обычно в случае полимеров и резины несколько мг образца помещают в открытый тигель из корунда и нагревают в инертной атмосфере азота или аргона примерно до 800°C для исследования состава образца. Следующий сегмент измерений проводится в окислительной атмосфере (воздух). При температуре выше 800°C происходит преобразование минеральных компонентов в соответствующие оксиды. Зола состоит из неорганических веществ, и ее количество зависит от основного сырья, используемого для производства полимерного продукта.

Температура 1000°C является для определения зольности достаточной, в особенности, если программу подъема температуры завершить изотермической выдержкой. Рекомендуемая стандартная скорость нагрева для процессов отжига полимера составляет 10 градусов в минуту, также можно использовать скорости 5 или 20 градусов в минуту. Для изучения кинетики процесса потребуется серия измерений при разных скоростях. Масса навески определяется исходя из свойств материала и может варьироваться от 1 до 10 мг.

Для измерений методом дифференциальной сканирующей калориметрии необходимым условием является проведение двух циклов с нагревом и охлаждением. Примерная схема температурной программы представлена на рисунке 2.50.

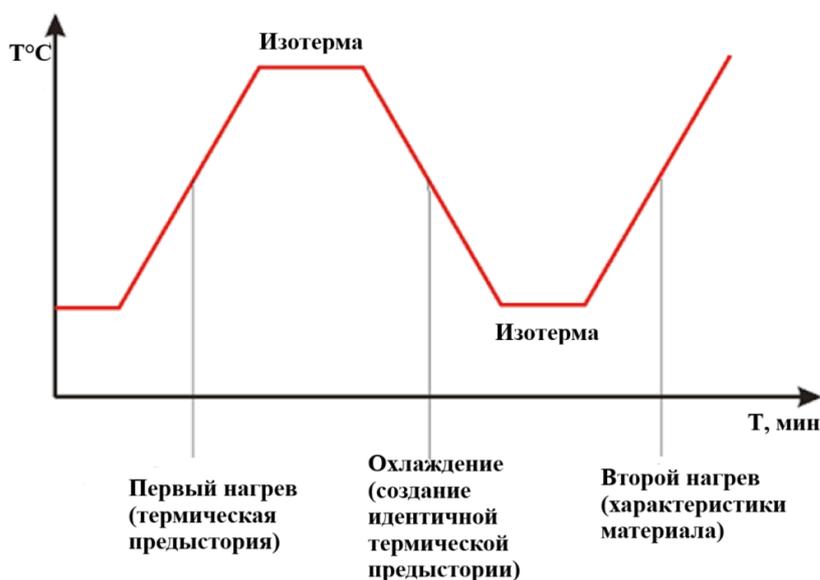


Рисунок 2.50 – Схема температурной программы ДСК

Первый цикл отображает историю образца, в том числе, условия хранения полимера, вулканизацию, пики холодной кристаллизации, второй же непосредственно характеризует само вещество. Таким образом, чтобы получить репрезентативную кривую ДСК для

образца полимера, необходимо уничтожить его предысторию. Это достигается путем нагрева образца в инертной атмосфере выше температуры плавления и последующей изотермы в течение нескольких минут, а затем охлаждения его до начальной температуры. А уже по результатам второго нагрева определяют температуры стеклования и плавления, а также энтальпию плавления. На рисунке 2.51 представлены два цикла нагрева фторэластомера в алюминиевом тигле со скоростью 10 К/мин в атмосфере азота. Оба нагрева отражают переходы стеклования и пики фазовых переходов, однако температурные характеристики этих процессов следует учитывать по второму нагреву. Кроме того, второй нагрев позволяет нам уточнить и типы фазовых переходов.

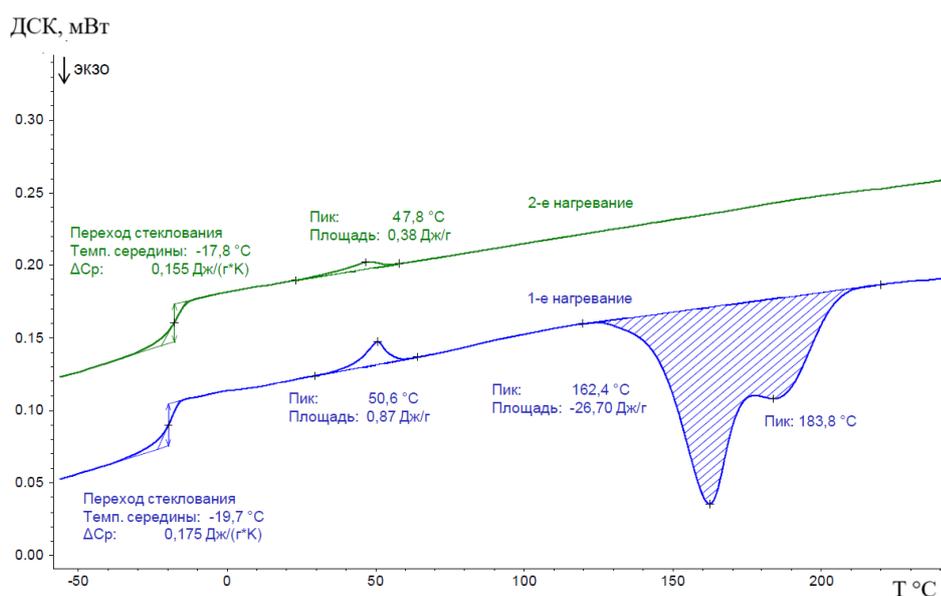


Рисунок 2.51 – ДСК фторэластомера

Особенно важным перед проведением измерений является наличие валидных калибровок прибора с учетом материала используемых тиглей, скоростей и диапазонов нагрева, газовой атмосферы. Необходимым условием надежных и достоверных данных является использование актуальной базовой линии прибора, полученной непосредственно перед измерениями образца.

2.9.4 Практическая реализация методики

В качестве удобного объекта для иллюстрации прецизионного термического анализа полимерных материалов использован силиконовый вулканизат на основе сшитого галогенсодержащего полисилоксана, обладающего бактерицидными свойствами. Этот материал широко используется в современном медицинском оборудовании и в инновационных оптоволоконных устройствах, поэтому постоянный контроль за состоянием и свойствами этого функционального материала на стадии его синтеза, стадии

изготовления из него продукции и в процессе использования такой продукции чрезвычайно важен.

На рисунке 2.52 представлены данные термогравиметрического анализа. Он проводился в воздушной атмосфере с использованием открытых ячеек из корунда емкостью 85 мкл по специальной температурной программе со скоростью изменения температуры 10 К/мин: нагрев от 30°C до 100°C, далее охлаждение до 30°C и повторный нагрев до 800°C.

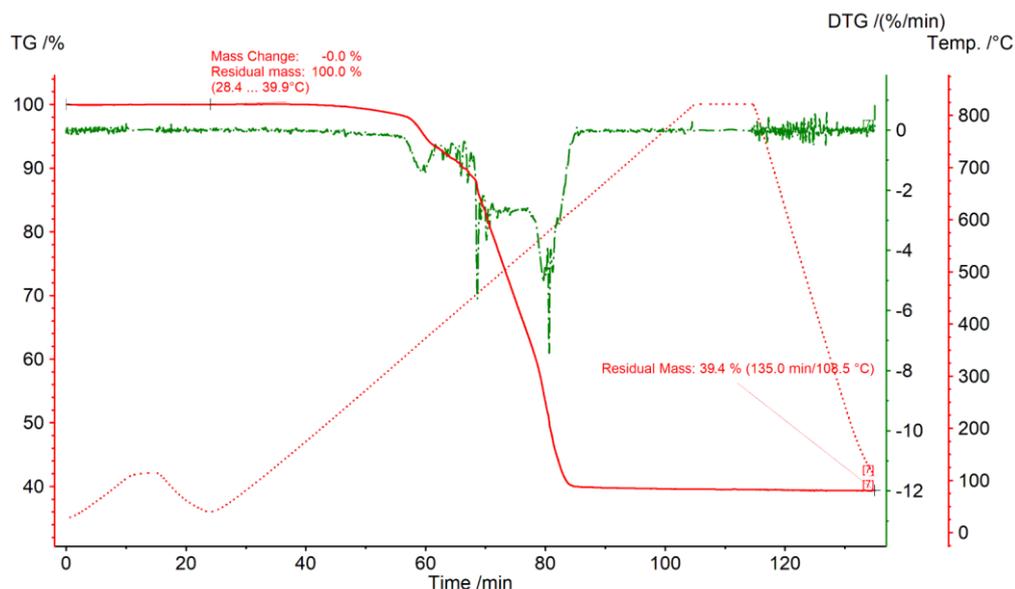


Рисунок 2.52 – Термический анализ силиконового вулканизата – кривые TG и dTG

Красный график представляет TG-кривую изменения массы в зависимости от времени и температуры, зеленый – dTG-кривую скорости изменения массы, а красной точечной линией обозначена используемая температурная программа. Видно, что после нагрева образца до 100°C и последующего охлаждения до исходной температуры образец не потерял массу, следовательно он не содержит примесей легколетучих растворителей или влаги. Далее при нагреве до 800°C и последующих за этим 10-минутной изотермической выдержки и охлаждении до 108°C образец суммарно теряет 60,6% массы, а его зольность, определяемая неорганическим остатком, составляет 39,4%. Данный образец термостабилен до 250°C, после чего до 600°C идет его активное разложение.

Условия проведения дифференциальной сканирующей калориметрии этого же образца (рисунок 2.53) реализованы в две стадии: охлаждение от комнатной температуры до -150°C со скоростью 20 К/мин и обратный нагрев до комнатной со скоростью 10 К/мин в воздушной среде. Если в случае термогравиметрии с учетом высоких температур использовались ячейки из корунда, то в данном случае ячейки из алюминия с перфорированными крышками были наилучшим вариантом с точки зрения проводимости теплового потока.

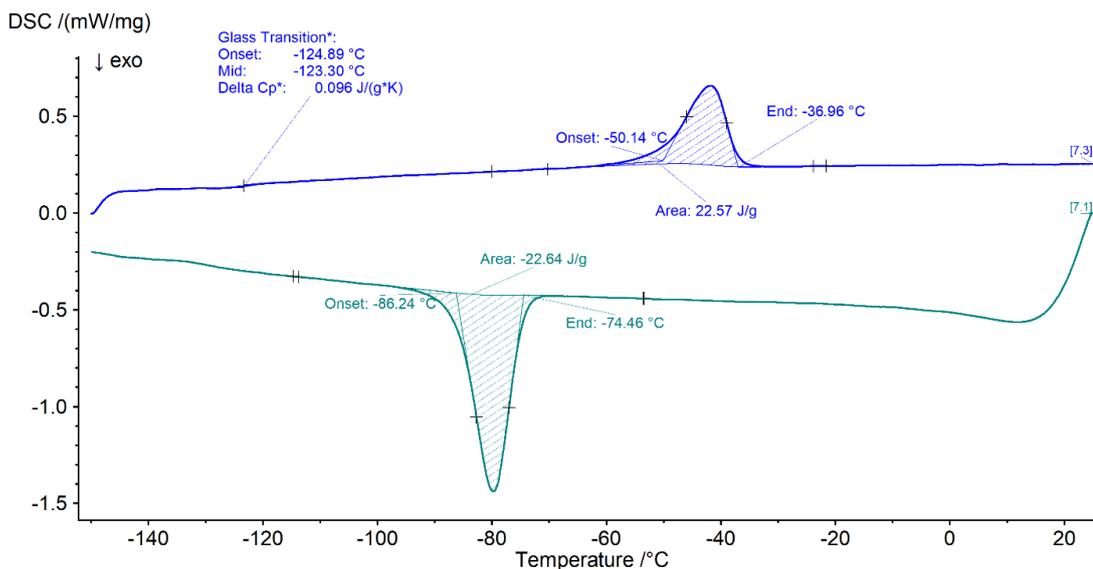


Рисунок 2.53 – Дифференциальная сканирующая калориметрия силиконового вулканизата – кривые охлаждения (снизу) и нагрева (сверху)

На нижней кривой охлаждения в области -80°C присутствует экзотермический эффект, связанный с потерей эластичности, в то время как на кривой нагрева в области -40°C наблюдается эндотермический эффект от размягчения материала. Переход стеклования – одна из самых важных характеристик эластомерных материалов в данном случае хорошо определяется около -124°C с обычным для стеклования полисилоксанов небольшим значением величины ΔC_p^* около $0,1 \text{ J}(\text{g}\cdot\text{K})$

Описанная методика представляется весьма удобным, быстрым и прецизионным методом для определения температурно-зависимых свойств и характеристик полимерных и композитных материалов, а также многих других объектов исследования. Это важно и для идентификации материалов, и для определения степени их чистоты и качества, и для определения остаточного срока службы. По широте охвата при решении подобных задач на термогравиметрию приходится около 20% случаев востребованности, на дифференциальную сканирующую калориметрию около 60%, но еще около 20% приходится на динамический механический анализ (ДМА) и термомеханический анализ (ТМА), которые также могут быть использованы для расширения массива информации или верификации данных описанный выше комплексной ТГА-ДСК методики. Нельзя также забывать и о спектральных, хроматографических и оптических данных, которые смогут дополнить общую картину при подобных исследованиях.

2.10 Методика термического анализа смазочно-охлаждающих жидкостей

Смазочно-охлаждающие жидкости (СОЖ) необходимы для всех операций, связанных с обработкой металла и изделий из него. Они используются в металлопрокатных

и металлорежущих производствах, применяются для сверления, фрезеровки, шлифовки, обработки металла под давлением, также используются в различных механизмах. Основное назначение СОЖ – снижение трения и температуры. Также желательно, чтобы они обладали очищающими поверхность моющими свойствами, защищали от коррозии и имели антибактериальный эффект. При этом для разных типов металлообработки и разных марок стали и сплавов в зависимости от температурных и механических условий работы используются различные СОЖ, как по своему типу, так и по составам.

В основном СОЖ подразделяют на водорастворимые или водо-смешиваемые и чисто масляные. Водорастворимые бывают в виде эмульсий с высокой концентрацией масел, полусинтетическими с концентрацией масел около 50% и синтетическими без добавок масел, состоящие из воды, ПАВ, полимеров и различных добавок, например в виде нанопорошков оксидов. Синтетические СОЖ имеют широкий спектр применения так как обладают отличными охлаждающими и смазывающими характеристиками, хорошо очищают и полируют рабочую зону, производя попутно антикоррозийную и антибактериальную обработку. К тому же синтетические СОЖ более экологичны и безопасны для здоровья персонала, в то время как минеральные масла, несмотря на используемые добавки, существенно испаряются, окисляются, дымят, загрязняют атмосферу. И хотя минеральные масла и имеют высокую смазывающую способность, но при этом они не дают существенной степени охлаждения, поэтому непригодны для высоких скоростей работы [64].

Однако есть немало случаев, где минеральные масла пока незаменимы – это резка металла на большую глубину на небольших скоростях, работа с цветными металлами, чугуном, горячая штамповка и металлопрокат (рисунок 2.54). В ряде случаев используют составы минеральных масел или водорастворимых составов с добавками масел из какого-либо растительного сырья, например пальмовых олеинов. Разрабатываются и технологии использования олеинов высокой степени очистки с добавлением антиоксидантных присадок или без них, однако олеиновые СОЖ и жидкости на основе олеинов обладают всеми теми же недостатками, что и чистые минеральные масла, а более того имеют и собственные недостатки.



Рисунок 2.54 – Смазочно-охлаждающий состав в рабочей зоне

В связи с вышесказанным, очень важным представляется отбор кандидатов среди минеральных масел, синтетических компонентов и олеиновых масел для использования в качестве СОЖ или использования в их комплексных составах. На начальном этапе отбора здесь существенную роль может сыграть использование методов термического анализа, в частности использование приборов синхронного термического анализа (СТА/СТА), объединяющих методы термогравиметрии (ТГА/ТГА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC/ДСК).

2.10.1 Описание и ключевые особенности используемых методов

Термогравиметрия и дифференциальная сканирующая калориметрия являются двумя наиболее распространенными методами термического анализа [65]. Термогравиметрия – метод термического анализа, в котором происходит регистрация изменения массы образца при выполнении температурной программы в заданной атмосфере. Необходимость взвешивания образца приводит к ключевому техническому решению в приборах ТГА – отсутствие теплового контакта между печью и образцом. Подвес или держатель образца должны обладать минимальной массой, то позволяет использовать их с наиболее чувствительными микровесами. Взвешивание печи с образцом неприменимо по нескольким причинам: вес печи и влияние конвективных потоков вокруг печи на ее регистрируемый вес.

Основной реализацией для исследовательских приборов является системы с вертикальной печью и верхним или нижним расположением весов. Это позволяет как снизить массу держателя, который должен работать только на сжатие или растяжение, с минимальным изгибающим моментом, так и сделать направление стационарных и конвективных потоков совпадающими. Верхнее расположение весов имеет преимущество в весе подвеса, но сталкивается с необходимостью защиты весов от нагрева при высоких температурах печи. Так же при верхнем расположении весов возникают сложности с

защитой весов от внешних вибраций. Нижнее расположение весов нивелирует недостатки верхнего расположения, но предполагает более высокую массу держателя.

В приборах термогравиметрии, ввиду невозможности теплопереноса путем теплопроводности, существуют заметные проблемы с контролем скорости нагрева образцов. Особенно при температурах ниже 500°C , когда теплоперенос через излучение начинает играть существенную роль. Нерешаемой сложностью является обеспечение стационарной скорости нагрева вблизи точек старта сегментов нагрева – скорость определяется градиентом температур между печью и тиглем с образцом. Чем меньше доля излучения в теплопереносе и выше скорость нагрева, тем большая разница температур требуется для обеспечения заданной скорости нагрева. При этом до достижения необходимых значений разницы температур нагрев уже идет и приводит к плавному выходу на заданные скорости.

Такой выход на заданную скорость может занимать от 40 до 100°C от стартовой температуры, что вызывает сложности в интерпретации данных. Способы борьбы с данными проблемами являются использование более теплопроводного газа и снижение необходимой скорости нагрева. Идеальным является сочетание продувки гелия и низкие скорости нагрева до 5 К/мин. Но такие режимы дорогие с точки зрения стоимости расходных материалов и времени работы прибора. Стандартными условиями являются: продувка азотом/воздухом и скорости нагрева 10 - 20 К/мин.

Метод дифференциальной сканирующей калориметрии основан на регистрации разницы тепловых потоков между образцом и эталоном в условиях заданной температурной программы. Существуют различные способы регистрации тепловых потоков. К основным относятся компенсационная калориметрия и калориметрия теплового потока. В первом случае регистрируется количество тепла, необходимое для компенсации отклонения температуры образца от заданной. Непосредственно рядом с ячейками с образцом и эталонами располагается источник тепла, который путем подачи электрического тока осуществляет поддержание заданной температуры ячейки. Вся система непрерывно подогревается ввиду расположения в охлаждаемом объеме. Отклонение мощности, необходимой для поддержания температуры образца равной температуре эталона, регистрируется как тепловой поток.

Во втором типе ДСК систем тепловой поток определяется из разности температур образца и эталона. Ключевым элементом является массивный сенсор, температура которого в первом приближении является равной по всей площади. Образец и эталон располагаются на площадках, связанных с сенсором элементами с теплопроводностью существенно ниже, чем в массиве сенсора. Наличие постоянного теплового сопротивления позволяет по

разнице температур определять тепловой поток, откалибровав сопротивление при различных температурах. Вторым методом ДСК является широко распространенным ввиду относительной простоты реализации. Сенсоры могут быть изготовлены из различных материалов с высокой теплопроводностью. Для регистрации сигнала требуются высококачественные термопары и АЦП. Недостатком данного метода является невозможность калибровки на изотермических условиях, необходимость работы в условиях стационарного изменения температуры.

Отклонение скоростей нагрева от заданных отражается на регистрируемом сигнале. В некоторых случаях это возможно использовать для разделения обратимых и необратимых эффектов. Но в общем случае это фактор, существенно влияющий на возможность получения воспроизводимых данных. Для большинства приборов ДСК характерно наличие непосредственного теплового контакта между печью и сенсором, что приводит к относительно простому контролю температуры последнего с высокими скоростями выхода на заданные режимы. Так выход на скорости нагрева 10 К/мин как правило занимает 5-15°C температурной программы, что позволяет быстро выходить на регистрацию эффектов с калиброванным соотношением разницы температур.

Определение тепловых эффектов, происходящих в образце при температурах выше комнатной всегда сопряжено с вопросом о наличии этапов, связанных с изменением массы. Так испарение растворителей или разложение сольватов может приводить к появлению существенных эндотермических эффектов, которые ошибочно могут быть отнесены к фазовому переходу плавления. Аналогично окисление может быть ошибочно связано с релаксацией полимерных материалов или с высокотемпературным синтезом неорганических материалов. При исследовании вновь созданных материалов в подобных условиях как правило требуется проведение комплексного анализа, включающего в себя как исследования тепловых эффектов, так и определение изменения массы, изменения структуры и состава вещества.

В общем случае от методов термического анализа требуется определение зависимости тепловых эффектов и изменения массы по результатам ДСК и ТГА соответственно. Однако непосредственное наложение данных затрудняется ввиду особенностей применения температурной программы в приборах, описанные выше. Кроме того, удлиняется время от получения образца на исследование, до получения результатов. Содержание и обслуживание двух приборов тоже является существенным негативным фактором. Поэтому был разработан сопряженный подход к измерениям – синхронный термический анализ.

СТА – метод термического анализа, в котором одновременно происходит регистрация массы и тепловых эффектов в образце в ходе выполнения температурной программы в заданной атмосфере. Прибор СТА представляет из себя комбинацию приборов ТГА и ДСК (рисунок 2.55), однако являясь компромиссным решением, такое оборудование немного ухудшает параметрические возможности этих методов, реализуемых в отдельных специализированных приборах. Это обуславливает необходимость внимательного подбора условий проведения экспериментов. Увеличение массы держателя образца происходит ввиду необходимости установки тигля сравнения, добавления массивно пластины сенсора.

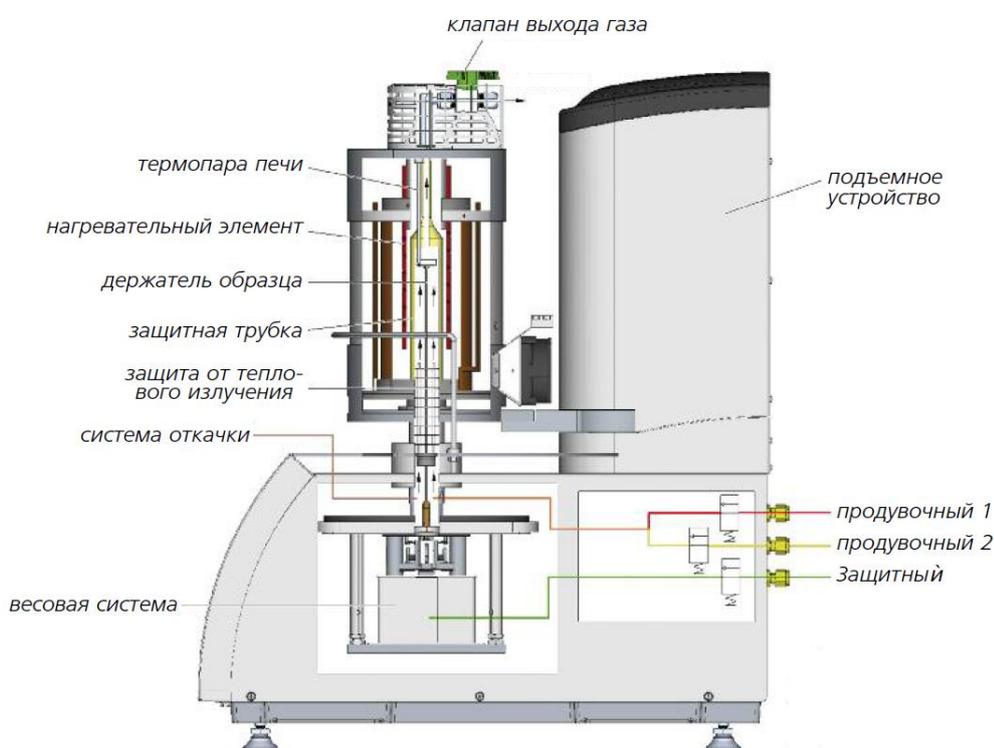


Рисунок 2.55 – Схема конструкции прибора СТА

Рост массы приводит к снижению чувствительности весов. Сенсор, находящийся на держателе, не имеет теплового контакта с печью, что приводит к росту интервала температур до выхода на постоянную скорость нагрева. Данный фактор усугубляется ростом массы держателя, соответственно и тепловой массы. Что приводит к росту разницы температур, необходимой для нагрева всей системы. К плюсам стоит отнести одновременную регистрацию тепловых эффектов и потерь массы. Это сильно упрощает интерпретацию данных в отличие от сравнения данных отдельных экспериментов ДСК и ТГ. Кроме того, прибор позволяет получать данные значительно быстрее в рамках одного эксперимента.

2.10.2 Характеристики СОЖ, определяемые синхронным термическим анализом

К основным характеристикам, которые с практической точки зрения актуальны для тестирования кандидатов на роль СОЖ, относятся: термоокислительная стабильность, общая летучесть, термическая стабильность и смолообразование. Термоокислительная стабильность – это потеря массы при нагреве до температуры, близкой к температуре технологического использования, а общая летучесть – это потеря массы образца за счет термического испарения до определенного значения температуры. Термическая стабильность определяется началом первого фазового перехода по кривой DSC. Смолообразующая способность – это способность технологических смазочных масел при нагреве в воздушной среде образовывать в результате термоокисления и деструкции продукты уплотнения за счет полимеризации и смолистые вещества, которые сгорают с образованием черного нагара – сажи.

Температуры для определения этих параметров выбираются исходя из реальных температур нагрева рабочей зоны использования СОЖ и исходя из наличествующих температурно-зависимых физико-химических процессов. Данная методика рекомендует использовать два температурных интервала потери массы для определения термоокислительной стабильности: 30-240°C и 30-280°C, а для определения общей летучести интервал потери массы на участке 30-460°C. Смолообразующая способность образца будет соответствовать изменению массы по кривой TG между началом и концом второго пика на кривой DSC. Таким образом методика предполагает одновременного измерения потери массы и энтальпийного эффекта термодеструкции.

Значения всех контрольных параметров потери массы удобно определять в процентах потери массы от исходной навески. Таким образом, мы получим величины массопотери в процентах, которые для удобства можно называть коэффициентами термоокисления, летучести и смолообразования соответственно. Чем выше значение каждого из этих коэффициентов, тем менее пригоден этот триботехнический состав для использования в качестве СОЖ или ее компонента.

2.10.3 Особенности подготовки и проведения измерений

Для реализации методики может быть использован практически любой современный прибор синхронного термического анализа с такими функциями, которые имеет, например, анализатор STA449F3 Jupiter, на котором проводилась отработка данной методики. Рекомендуемые параметры проведения эксперимента: нагрев от 30°C до 750°C со скоростью 15 К/мин в атмосфере воздуха потоком 100 мл/мин, генерируемого из компрессора. В качестве защитного газа, необходимого для очистки системы прибора,

используется инертный газ - азот или аргон, поток 50 мл/мин. При измерениях используется сенсор TG-DSC с термопарой типа S из комплектации прибора (или аналогичный по характеристикам) и открытые тигли из корунда (предварительно прокаленные при 800°C в течение не менее часа) объемом 85 мкл.

Процесс отбора образца для измерения и загрузки в тигель, а также запуск эксперимента проводятся в штатном режиме, согласно технологической инструкции к прибору, при отборе жидкой пробы удобно использовать микродозаторы. Рекомендуемая навеска для измерения в случае работы с чистым маслом минерального или растительного происхождения, или СОЖ с его содержанием от 50% и выше, должна быть в пределах 5 мг. Важно отметить, что использование навесок более 5 мг, особенно в случаях анализа масел из растительного сырья, может приводить к более интенсивному образованию летучих продуктов термодеструкции над поверхностью образца в тигле и задерживать его окисление воздухом, сдвигая эффект смолообразования в область более высоких температур и тем самым искажая потерю массы на высокотемпературных участках, по которым определяется коэффициент смолообразования. Аналогично это будет влиять и на параметры термоокисления. Предварительно необходимо снять базовую линию, а также проверить актуальность записанных в приборе калибровок под данную температурную программу.

2.10.4 Практическая реализация методики оценки кандидатов на роль СОЖ

Рассмотрим реализацию методики на нескольких примерах. В качестве объектов возьмем базовые минеральные масла MVI-2 (рисунок 2.56) и SN-80 (рисунок 2.57), лаурат ПЭГ-400 (рисунок 2.58) и олеиновое масло CP-6 (рисунок 2.59). Проведем соответствующую обработку результатов ТГА для определения термоокислительной стабильности по двум температурным точкам, общей летучести до температуры 460°C, по данным DSC определим термическую стабильность, а используя совместно кривые TG и DSC, оценим способность образцов к смолообразованию. Полученные данные сведем в таблицу 2.9.

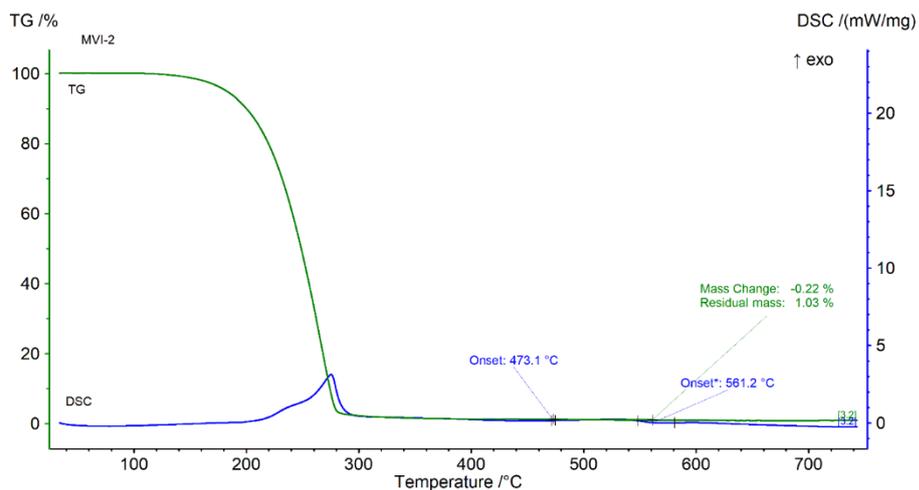


Рисунок 2.56 – TG и DSC данные базового масла MVI-2

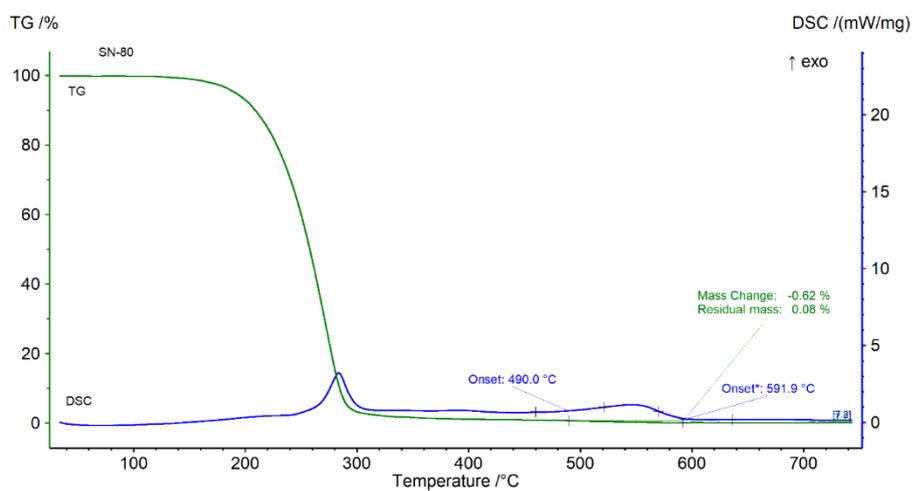


Рисунок 2.57 – TG и DSC данные базового масла SN-80

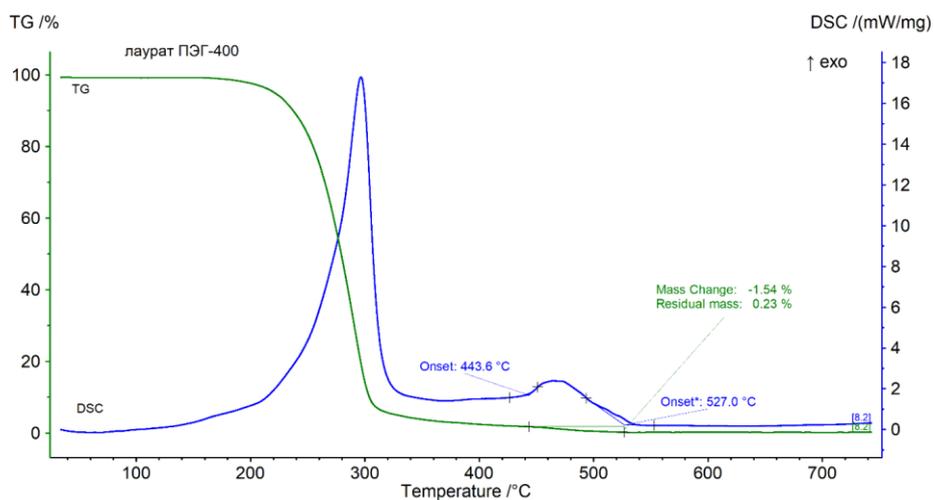


Рисунок 2.58 – TG и DSC данные эмульгатора лаурат ПЭГ-400

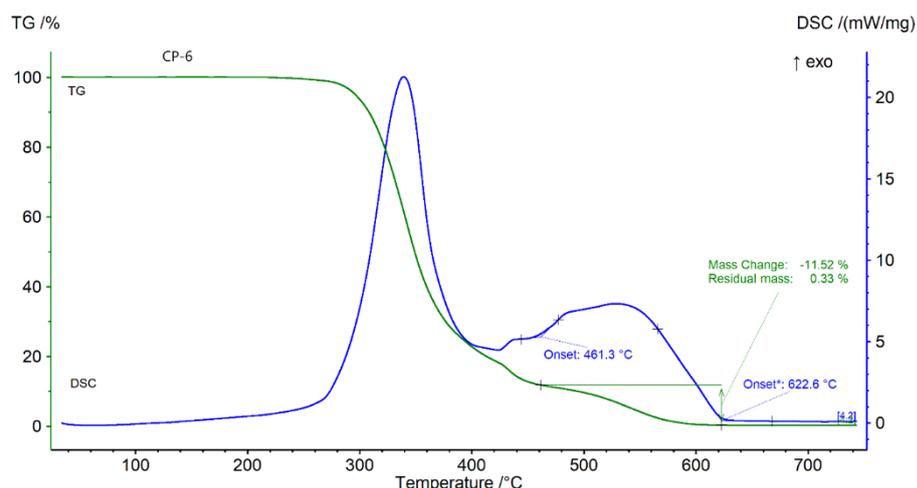


Рисунок 2.59 – TG и DSC данные олеинового масла CP6

Анализируя полученные данные, можно заметить, что высококачественные минеральные масла MVI-2 и SN-80 обладают очень низким коэффициентом смолообразования – 0,2% и 0,6% соответственно, в то время как олеиновое пальмовое масло CP6 имеет коэффициент 11,5%, что явно не характеризует его в качестве идеального кандидата для СОЖ. В то же время термоокислительная стабильность до температур 240/280°C у него достаточно низкая против минеральных масел. Если обратить внимание на общую летучесть, то показатель 90–99% свойственен большинству масел, как растительного, так и минерального происхождения.

Таблица 2.9 - Свойства компонентов СОЖ по данным термического анализа

Наименование тестируемого образца	Термо-окислительная стабильность 30-240°C, %	Термо-окислительная стабильность 30-280°C, %	Общая летучесть, %	Термическая стабильность, °C	Коэффициент смолообразования
Масло MVI-2	39,0	96,3	98,7	220	0,2
Масло SN-80	29,8	84,5	99,1	240	0,6
Лаурат ПЭГ-400	11,5	51,0	98,6	190	1,5
Масло CP6	0,2	1,7	88,0	240	11,5

Отдельно стоит обратить внимание на эмульгатор-диспергатор лаурат ПЭГ-400. Это продукт этерификации полиэтиленгликоля лауриновой кислотой растительного происхождения, сложный эфир ПЭГ-400 и лауриновой кислоты, состоящий из моноэфиров.

Как видно из полученных данных он имеет низкий коэффициент смолообразования 1,5% и при этом неплохую термоокислительную устойчивость, поэтому идеален как кандидат в качестве эмульгатора для комплексных СОЖ.

Несмотря на наличие стендовых методов тестирования СОЖ и специально сконструированных приборов с датчиками, лабораторные методы термического анализа, такие как термогравиметрия и дифференциальная сканирующая калориметрия, реализованные в комплексе прибора СТА, представляются весьма удобными и практичными средствами для определения температурно-зависимых свойств СОЖ и их компонентов, как при моделировании составов для определенных целей, так и для оценки качества продукции поставщика. Вместе с тем, при необходимости они могут быть дополнены данными термической реологии или динамического механического анализа.

2.11 Рекомендации по подбору условий переходных этапов температурной программы для достижения высокой воспроизводимости данных ТГА и ДСК

Методы термогравиметрии (ТГА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) являются одними из самых популярных методов термического анализа. Простота пробоподготовки, быстрота и отработанные методики получения и анализа данных делают эти методы применимыми как для заводских лабораторий, так и для научных исследований. Относительная простота составления температурной программы часто приводит к сложностям в интерпретации данных. Отсутствие учета факторов внешней среды нередко приводит к проблемам с получением надежных данных. Анализ причин основных ошибок при конфигурации переходных режимов в ТГА и ДСК и методические рекомендации по получению воспроизводимых данных в изменяющихся условиях среды вокруг прибора представляют содержание данной методики.

2.11.1 Краткое описание методов ТГА и ДСК

Метод термогравиметрии [66] заключается в регистрации массы образца в ходе выполнения температурной программы. Ключевой особенностью приборов является отсутствие теплопереноса между печью и образцом за счет теплопроводности. Тигель, в который помещен образец, находится либо на держателе образца, либо на подвесе в печи. Теплоперенос осуществляется преимущественно за счет конвекции до 350°C и за счет ИК и видимого излучения при температурах выше 700°C. В интервале 350-700°C оба способа теплопереноса имеют заметный вклад.

Для приборов термогравиметрии применяются две принципиальные схемы взвешивания: с использованием образца сравнения и без него. Системы с дублированием

печей и наличием балансировки в целом менее чувствительны к неоптимальности конфигурации измерения. Однако не исключают проблем с невоспроизводимостью базовой линии на переходных режимах в части несовпадения температур образцов от измерения к измерению. Оба метода теплопереноса существенно зависят от геометрии системы, однако есть общие закономерности, применимые к большинству приборов.

Термогравиметрические анализаторы представляют из себя комбинацию высокоточных весов и печи. Образец, находящийся в печи, с помощью держателя связан с весами. Существует 3 типа приборов: с нижним, верхним и боковым расположением весов. Последний вариант редко встречается в лабораторных установках ввиду необходимости использования существенных навесок для компенсации погрешностей, вносимых несовпадением направления конвективных и стационарных потоков продувочного газа. Далее будут даны методические рекомендации, относящиеся к первым двум типам ТГ анализаторов, но выводы в большой степени применимы и к системам с боковым расположением весов.

Наибольшее распространение в данный момент имеют системы с вертикальными трубчатыми печами и верхним/нижним расположением весов. Образец с помощью удерживающего устройства располагается максимально близко к оси тепловых полей в печи. Это позволяет достичь равномерности нагрева/охлаждения и симметричности газовых потоков вокруг образца. Весы могут быть как с балансировкой тигля сравнения на рычажном механизме, так и с современными электронными весами с электромагнитной компенсацией массы с одиночной печью. Обе системы имеют преимущества и недостатки, которые будут обсуждены далее.

При рассмотрении факторов, влияющих на воспроизведение базовой линии, далее будут рассматриваться системы с инертными образцами, где все изменения регистрируемого веса связаны с влиянием факторов, не связанных с образцом. Для понимания причин влияния следует детальнее рассмотреть компоненты измерительной системы и условия постановки экспериментов. Регистрируемый вес инертного образца определяется силами, действующими на ту часть измерительной системы, которая взвешивается в ходе эксперимента. Влияние внешних условий на сами весы исключены из рассмотрения. Действующие силы включают в себя силу тяжести, силу Архимеда, силу аэродинамического взаимодействия.

В случае инертного образца сила тяжести остается постоянной в пределах текущего географического положения прибора. Влияние притяжения Луны способно незначительно влиять на регистрируемые значения массы. Архимедово выталкивание определяется плотностью продувочного газа, его температурой и атмосферным давлением. Плотность

продувочного газа при нулевых условиях определяется его молярной массой и является постоянной при использовании баллонного газа в рамках одного баллона. Для исключения влияния температуры газа на массивные элементы в весовой части используется термостатирование весового блока, что фактически стало стандартом для аналитических приборов ТГА.

Как правило приборы термогравиметрического анализа представляют из себя открытые системы, в которых продувочный газ сбрасывается в атмосферу. Таким образом давление внутри прибора равно атмосферному на выходе из прибора. Давление вокруг прибора определяется в первую очередь атмосферным давлением. Соответственно плотность продувочного газа может меняться в пределах 10-15% за счет изменения погодных условий. Динамические изменения давления вокруг прибора могут определяться как скачками давления за счет хлопка двери непосредственно около прибора, так и порывами ветра, создающими кратковременные скачки давления в помещении.

Последние два фактора оказывают кратковременное влияние и в первую очередь определяют шумность базовой линии. Изменение атмосферного давления существенно влияет на выталкивающую силу и может приводить к кажущимся изменениям массы образца, что не соответствует действительности. Переменное влияние силы выталкивания происходит непосредственно на те элементы ТГ анализатора, где происходит нагрев: держатель образца, тигель и образец непосредственно в печи. При повышении температуры Архимедово выталкивание снижается и регистрируемый вес должен расти. Однако часто этого не происходит за счет пропорционального увеличения скорости продувочного газа ввиду его температурного расширения. Динамическое выталкивание осуществляется за счет аэродинамического сопротивления тигля с образцом и держателя набегающему потоку газа.

Продувка в ТГ анализаторах с вертикальным положением печи всегда осуществляется снизу вверх (рисунок 2.60) для исключения неламинарных потоков, возникающих при взаимодействии конвективных потоков, направленных вверх и потока продувочного газа при использовании продувки сверху вниз. Таким образом поток газа всегда направлен вверх и таким образом аэродинамическая сила тоже направлена вверх и снижает регистрируемый вес. Помимо стационарного потока газа при температуре печи равной температуре весов, присутствует эффект увеличения скорости при одновременном снижении плотности газа при температуре печи выше температуры помещения.

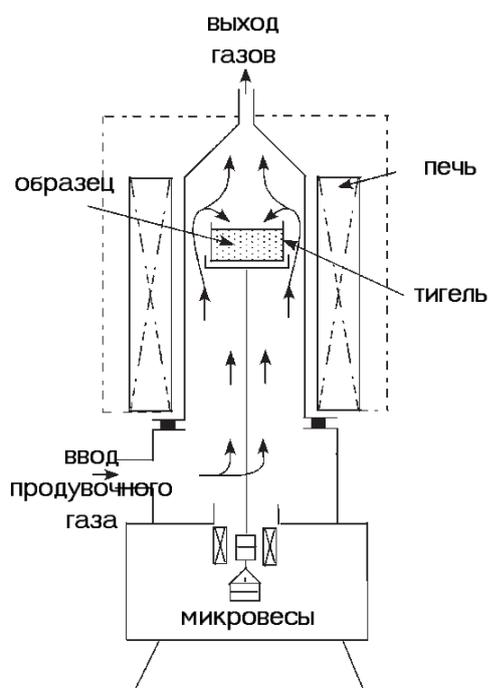


Рисунок 2.60 – ТГ анализатор с вертикальной конструкцией печи

Примечательно, что согласно формуле гидродинамического давления, уменьшение плотности компенсируется увеличением скорости, так как скорость входит в формулу со степенью 2.

$$F = C_F \frac{\rho V^2}{2} S \quad (1),$$

где F – сила давления,

C_F – коэффициент аэродинамического сопротивления,

ρ – плотность среды,

V – скорость потока,

S – площадь сечения.

Таким образом незначительное изменение температуры печи приводит к заметному изменению выталкивающей силы. Стоит отметить, что факторы влияния атмосферы вокруг образца имеют существенное значение в приборах без образца сравнения. В случае системы с двумя печами изменение выталкивающей силы происходит симметрично для образца сравнения и измеряемого образца. Влияние не компенсируется полностью, но условное вычитание полученных сигналов позволяет получать более стабильные данные, особенно на длительных измерениях, когда начинают влиять погодные условия. Это является существенным преимуществом такого рода систем над анализаторами с одной печью. К важному недостатку таких систем необходимо отнести их высокую стоимость. Как правило современные аналитические приборы ТГА построены с использованием одной печи.

Динамическая сканирующая калориметрия теплового потока [67] – метод термического анализа определяющего тепловой поток от/к образцу путем определения разницы температур образца и эталона при использовании соответствующей калибровки. Метод, как следует из названия оперирует данными, полученными в динамических условиях. Принципиальная схема прибора представлена на рисунке 2.61.

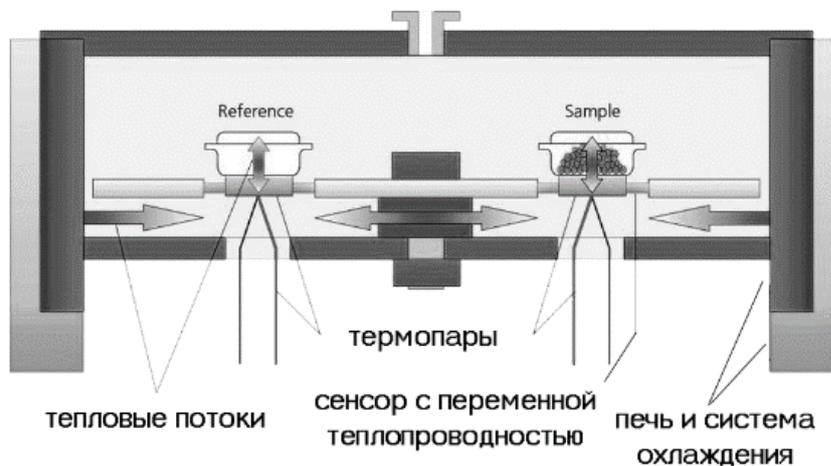


Рисунок 2.61 – Принципиальная схема калориметра теплового потока

Между сенсором и печью существует непосредственный тепловой контакт, что облегчает контроль температуры образца. Сигналом для метода ДСК является разность температур между образцом и эталоном. Эта разность определяется в первую очередь скоростью изменения температуры сенсора, в первом приближении равной температуре печи. При этом неизменность сигнала базовой линии определяется постоянством скорости нагрева. Такие условия соответствуют стационарным условиям, достигаемым на линейных участках нагрева.

В случае исследования образцов на пределе нижнего значения интервала температур прибора критически важно достигать выхода на стационарные условия на максимально коротком интервале времени, что означает минимальный нагрев от стартовой температуры. Достижение воспроизводимости стартовых условий позволяет не только быстро достигать стационарных условий, но и иметь возможность анализировать данные до достижения последних, что фактически расширяет диапазон исследования практически до стартовой температуры нагрева.

2.11.2 Температурная программа для измерений

Температурная программа – зависимость температуры образца или печи в ходе выполнения термического анализа. В общем случае в данный термин включается так же зависимость типа газов и их потоков в ходе течения эксперимента. Температурная программа как правило состоит из изотермических этапов и этапов линейного изменения

температуры. В некоторых специальных случаях используются нелинейные участки, участки с наложением синусоидальных, квадратичных или спонтанных колебаний температуры с заданными характеристиками. В особых случаях температурная программа является производной процессов, происходящих в образце, и определяется в ходе каждого анализа. В рамках данных рекомендаций будут рассмотрены только переходы между линейными сегментами.

Существуют различные способы задания и контроля температуры. Это может быть как контроль температуры печи, так и точный контроль температуры образца. Оба метода имеют преимущества и недостатки. Так контроль температуры печи позволяет получать хорошо воспроизводимые кривые для приборов с отсутствием теплового контакта между печью и образцом (ТГ, ДСК, ТМА и т. п.). Однако данный метод за счет отсутствия обратной связи по температуре образца может приводить к перегреву, недогреву, переохлаждению образца. Это приводит к тому, что быстрый подбор температурной программы возможен только опытным оператором либо требует значительного времени на подбор условий эмпирическим путем.

Контроль температуры образца часто применяется в приборах с прямым контактом печи и держателем образца, что позволяет относительно просто подготавливать температурную программу и не допускать существенных отклонений температуры образца от заданных значений. К недостаткам относятся: невоспроизводимый характер работы систем охлаждения и печи, которые подстраиваются к данным условиям, где масса, теплоемкость образца и масса тигля (при наличии) влияют на ход кривой.

Активное участие ПИД контроллеров в регулировании температуры вносит стохастический вклад в получаемые данные. Вторым следствием активной работы ПИД является невозможность плавного регулирования температуры вблизи истощения ресурсов системы охлаждения вблизи точки минимальной температуры эксплуатации прибора. Для обоих способов контроля температуры очень большой вклад в невоспроизводимость базовой линии вносят переходные режимы: участки температурной программы, где происходит изменение скорости нагрева.

В рамках данных методических рекомендаций будут рассмотрены следующие переходные этапы температурной программы:

- старт динамического сегмента
- переход от нагрева/охлаждения к изотерме.

2.11.3 Старт динамического сегмента

Для термогравиметрии важнейшим условием для старта измерения является точное совпадение начальной температуры от измерения к измерению. Нужно обращать внимание не только на температуру образца, но и на температуру печи и их соотношение. Например, в случае, когда недавно был завершен анализ и образец остыл до заданной температуры наблюдается ситуация, когда при этом есть занижение температуры печи. В случае старта температурной программы в данных условиях возможно отставание температуры образца на начальном этапе с последующим перегревом, что приведет к отклонению от базовой линии.

Для достижения воспроизводимой температуры печи и образца в момент старта рекомендуется придерживаться следующих рекомендаций:

1. Стартовая температура должна быть не менее чем на 5°C выше температуры системы охлаждения.

2. По завершении эксперимента всегда используется полное охлаждение до температуры не выше старта следующего измерения с записью данных.

3. Перед началом измерения используется подготовительное изотермирование при температуре не выше температуры старта последующего измерения. Это может быть как скрытый подготовительный этап без записи данных, так и явный изотермический сегмент перед нагревом. Этот сегмент не будет учитываться при расчете потерь масс.

4. В общем случае температуру завершения предыдущего эксперимента лучше использовать ниже, чем температуру старта следующего, на $3-5^{\circ}\text{C}$. В этом случае перед экспериментом всегда будет предварительный этап нагрева, который нивелирует небольшие (до $0,5-1^{\circ}\text{C}$) отклонения температуры.

Использование температуры старта на $5-10^{\circ}\text{C}$ выше температуры системы охлаждения предполагает в случае воздушного охлаждения нагрев образца выше комнатной температуры. В случае неблагоприятных условий в помещении, например в летний период или при работе мощных теплонагруженных установок поблизости, температура старта может достигать $35-45^{\circ}\text{C}$, что может приводить к началу потери массы образцом. В таком случае стоит рассмотреть использование систем кондиционирования или перенос измерительного оборудования в более прохладное помещение.

Для образцов, высокочувствительных к нагреву выше комнатной температуры, требуется использование систем охлаждения, позволяющих снижать температуру ниже комнатной. В общем случае этот подход применим для всех измерений, но следует учитывать возможность конденсации паров воды на холодных частях прибора в период с высокой влажностью атмосферного воздуха. В некоторых случаях конденсированная влага способна вызвать короткое замыкание в электрических цепях прибора.

Специфика выхода на стартовые условия в методе ДСК заключается в необходимости воспроизводимо создавать состояние, при котором кривая изменения скорости нагрева сенсора от нуля до заданного значения будет совпадать от эксперимента к эксперименту. Кривая выхода сенсора на заданную скорость нагрева определяется в первую очередь соотношением мощности нагревательного элемента печи и системы охлаждения.

Общими рекомендациями являются следующие:

1. Использование постоянной мощности системы охлаждения на предстартовом и стартовом сегментах при возможности контроля.
2. Температура старта должна быть на 10°C и более выше температуры системы охлаждения.
3. При старте от температуры отличающейся комнатной следует использовать ту же температурную программу, что и в случае повторных нагревов при наличии.

Переключение режима охлаждения непосредственно перед стартом нагрева нарушает баланс и происходят невоспроизводимые изменения мощности на нагревательном элементе, осуществляемые PID контроллером, для компенсации изменившихся условий охлаждения. При использовании динамических режимов контроля системы охлаждения, позволяющие снижать расход охладителя, приводит к схожим эффектам, когда контроллер печи и контроллер охлаждения решают одну и ту же задачу одновременно. Крайним случаем такого взаимодействия являются автоколебания температуры печи.

Старт от температур, близких к температуре контура охлаждения в приборе ДСК осложняется недостаточной мощностью системы охлаждения в этих условиях, когда PID контроллер, настроенный на существенную дельту температур, допускает колебания температуры печи, что приводит к нестабильности стартовой температуры.

2.11.4 Переход от нагрева или охлаждения к изотерме

В термогравиметрии условия перехода от изотермы к нагреву/охлаждению стоит осуществлять при установившемся равновесии. Определение времени изотермирования осуществляется эмпирически путем анализа разницы температуры образца и печи с течением времен. Так достаточным условием является постоянство температуры образца в течение 15-30 секунд. Причинами нестабильности температуры может быть то, что недостаточная мощность охлаждения не обеспечивает достаточного градиента температуры для охлаждения образца. Также на этапах нагрева и охлаждения существует

существенный градиент температур печи и образца, что обеспечивает эффекты перегрева и переохлаждения образца, для компенсации которых требуется время.

Определение точных значений осуществляется эмпирически с использованием температурной программы с соответствующим набором этапов нагрева/охлаждения и изотерм с заведомо избыточными ожиданиями на изотермах. После получения данных о времени стабилизации температур производится оптимизация ожидания на изотермических сегментах. Последующие измерения делаются именно по оптимизированной программе, позволяющей экономить как время измерения, так и расход ресурсов: продувочных газов электричества, ресурса прибора.

Минимальная разность температуры печи и образца в ДСК как правило позволяет использовать минимальные времена ожидания на этапе изотермы, исчисляемые 2-3 мин, достаточными для установления равновесного состояния системы охлаждения и печи. Сложности возникают на температурах близких к пределу системы охлаждения. В этом случае рекомендации схожи с теми, что озвучены для термогравиметрии. Единственное отличие – возможность изменения условий охлаждения для достижения заданной температуры. Временное повышение мощности системы охлаждения позволяет быстрее достичь заданной температуры. В таком случае сегмент изотермы разбивается на два: выход на заданную температуру при максимально интенсивном охлаждении с последующей стабилизацией прибора при пониженном расходе охладителя.

2.11.5 Примеры неудачных температурных программ

Рассмотрим для метода термогравиметрии переход от изотермы к нагреву (рисунок 2.62). Два последовательных нагрева пустого тигля в ходе подготовки базовой линии. Контроль температуры печи. Хорошо видно, что температуры печи совпадают в двух нагревах. Но ввиду слабого теплопереноса вблизи комнатной температуры между тиглем и печью тигель не успевает остыть и старт нагрева происходит при повышенной температуре, что приводит к существенному отклонению базовой линии. Не учтена рекомендация по ожиданию изотермирования при стартовой температуре.

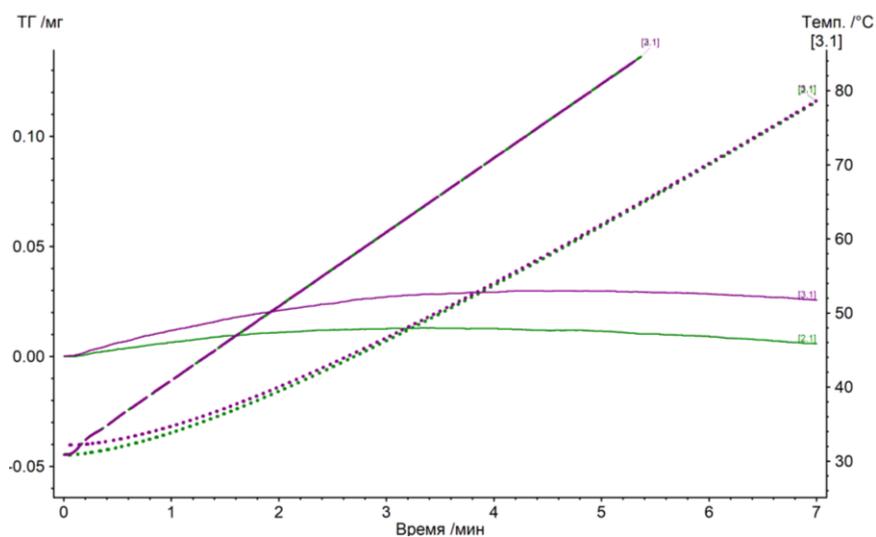


Рисунок 2.62 – Пример неудачной температурной программы в ТГА

Для дифференциальной сканирующей калориметрии рассмотрим изотермирование перед стартом и старт нагрева (рисунки 2.63 и 2.64).

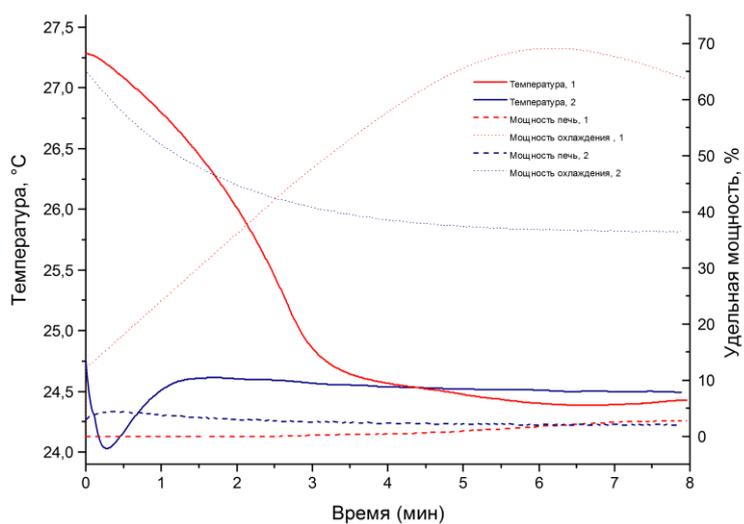


Рисунок 2.63 – Пример изотермирования перед стартом в ДСК

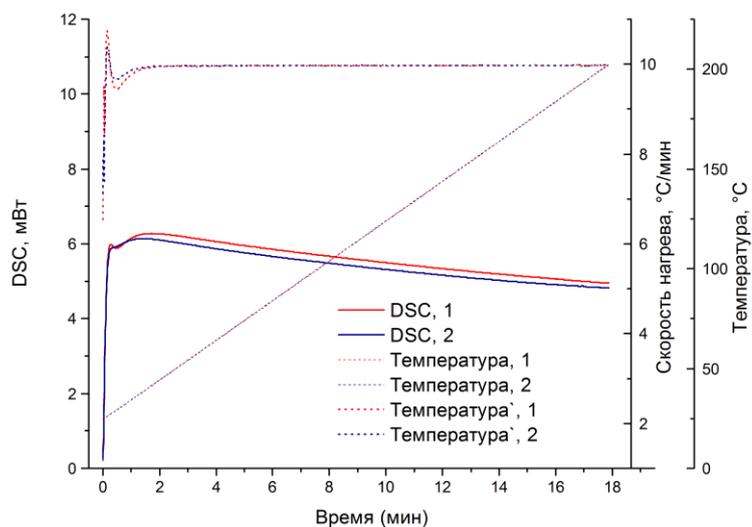


Рисунок 2.64 – Пример старта нагрева в ДСК

Первое изотермирование с охлаждением от комнатной температуры, второе после сегмента охлаждения температурной программы в рамках одного измерения. Контроль температуры печи. Хорошо видно, что время изотермирования на первом этапе недостаточное – система охлаждения не успевает прийти к стационарному значению мощности. Это приводит к некоторому отклонению температуры образца относительно второго сегмента изотермирования в область более низких температур (рисунок 2.63).

Однако более существенной проблемой, вытекающей из несбалансированности печи и системы охлаждения, является компенсация этого незначительного на первый взгляд отклонения на старте нагрева (рисунок 2.64). Данный эффект хорошо виден на графике скорости нагрева, где для первого сегмента заметны существенные отклонения от графика второго нагрева. Это в свою очередь приводит к несовпадению хода кривых ДСК на стартовых условиях примерно до 3-й минуты нагрева. Это приводит к невозможности сравнения результатов измерения на интервале температур в 20К от старта, что в некоторых случаях критично. Простое применение рекомендации увеличения времени ожидания до полного изотермирования позволило бы избежать потери данных.

Выполнение относительно простых рекомендаций, приведенных в данное методической работе, позволяет существенно сократить время на выполнение составления надежной температурной программы с воспроизводимой базовой линией. Результатом является экономия расходных материалов, ресурсов прибора и времени оператора. Полученные данные позволяют с уверенностью интерпретировать процессы, происходящие в образце. Дополнительным преимуществом является возможность значительного снижения массы исследуемых образцов.

2.12 Калориметрические определения функциональных свойств текстильных материалов

Современные текстильные материалы широко применяются в быту, в технике, в качестве специальных защитных средств и для многих других целей. Основными задачами химиков-технологов в производстве тканей является улучшение качества текстильной продукции, а также придания ей специфических свойств. Имеются в виду такие функции как водонепроницаемость, гидрофильность, теплоизолирующие качества, термическая устойчивость, антибактериальные характеристики, антистатические свойства [68]. Современные синтетические волокна практически не вызывают аллергических реакций, они улучшают потребительские качества и дизайн, производимого текстиля, их можно использовать в качестве утеплителей [69, 70]. Химические волокна при добавлении к натуральным тканям придают изделиям долговечность, устойчивость к износу. Такие ткани легко стираются и быстро сохнут, сохраняют форму, размер, не вытягиваются, остаются яркими и не линяют при стирках.

Химические волокна незаменимы в изготовлении тканей для спецодежды. Такие рабочие костюмы имеют высокие защитные свойства, что ценно в специфических областях промышленности: нефтегазовой отрасли, медицине, металлургии, электроэнергетике и др. Синтетические материалы очень востребованы в изготовлении одежды для профессиональных спортсменов. Спортивные костюмы испытывают повышенные нагрузки, и использование химических волокон напрямую влияет на целостность, защитные свойства и внешний вид тканей. Необходимые свойства волокна приобретают, в частности, при использовании различных пропиток, улучшающих характеристики этих тканей.

В связи с этим на сегодняшний день актуальна разработка новых текстильных материалов, обладающих заданными свойствами с использованием как природных, так и синтетических волокон. Представляет важность также синтез новых пропиток различного строения и состава, с усиленной степенью фиксации препаратов на волокне. Полученные текстильные материалы должны быть устойчивы к многократным стиркам и не терять своих характеристик в процессе эксплуатации. Проведение научных исследований в этом направлении позволит увеличить производство качественных текстильных материалов, обладающих необходимыми свойствами.

Для изучения изменений свойств текстильных материалов, волокна которых уже обработаны пропитками, метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) используется неоправданно редко [71]. В данной методической работе показано, что термические методы, и в частности, ДСК позволяют наиболее полно оценить поведение

тканей при нагревании. Использование термических методов совместно с другими методами оценки свойств текстильных материалов, может обеспечить получение дополнительной полезной информации.

2.12.1 Определения и краткие характеристики используемых методов анализа

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) – метод, непрерывно регистрирующий разницу в количестве теплоты, необходимой для повышения температуры образца и эталона на одну и ту же величину. В результате эксперимента регистрируется тепловой поток как функция от температуры или времени, выделяющийся или поглощающийся, в каком-то процессе при нагревании или охлаждении образцов по заданной температурной программе. Эксперимент проводится с выбранной скоростью нагрева/охлаждения, либо в изотермическом режиме, или же при их совмещении. Газовая атмосфера может быть инертной или окислительной в зависимости от целей эксперимента.

Есть возможность использования нескольких вариантов приборов для решения выше поставленной задачи. Были выбраны калориметр Кальве С80 и прибор синхронного термического анализа STA 449 F1 Jupiter. В данной методической статье впервые предложено использование калориметра С80 типа Кальве в режиме ДСК для сравнения изменения величины теплового потока в тканях, обработанных разными пропитками, в процессе нагрева в атмосфере воздуха по сравнению с исходной необработанной тканью.

2.12.2 Описание используемого оборудования

Для термогравиметрических исследований использовали прибор синхронного термического анализа STA 449 F1 Jupiter производства Netzsch, который может использоваться в интервале температур от комнатной до 1500°C. Испытания проводили в корундовых тиглях цилиндрической формы. Общий вид прибора приведен на рисунке 2.65, а его функциональная схема на рисунке 2.66.



Рисунок 2.65 – Прибор синхронного термического анализа STA 449 F1 Jupiter

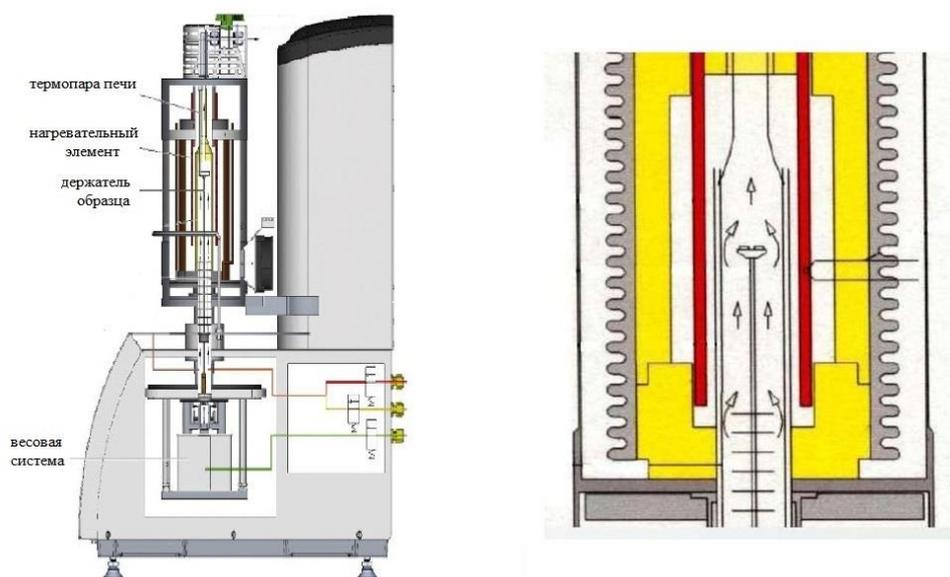


Рисунок 2.66 – Функциональная схема прибора STA 449 F1 Jupiter

Также для проведения калориметрического анализа использовали калориметр С80 типа Кальве производителя SETARAM. Он может использоваться как в изотермическом, так и в дифференциальном сканирующем режиме в интервале температур от комнатной до 300°C. Общий вид калориметра С80 представлен на рисунке 2.67, а конструкция калориметрического блока этого прибора с трехмерными датчиками теплового потока в разрезе на рисунке 2.68. Для проведения исследования использовали ячейку из нержавеющей стали (Hastelloy) для образцов менее 7 см³, которая приведена на рисунке 2.69. Ячейка с исследуемым материалом опускается на специальном держателе в стакан-термостата, вокруг которого расположен датчик теплового потока из прецизионных термопар.



Рисунок 2.67 - Калориметр С80 типа Кальве

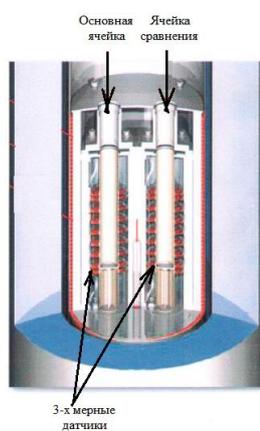


Рисунок 2.68 – Калориметрический блок калориметра С80 типа Кальве

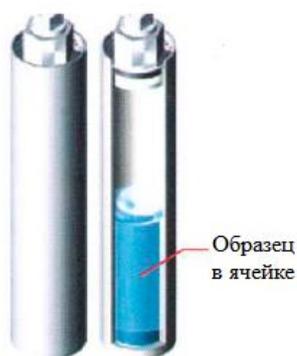


Рисунок 2.69 – Вид ячейки калориметра С80 типа Кальве

2.12.3 Описание методики сравнения текстильных материалов методом ДСК

В настоящей работе продемонстрированы преимущества метода ДСК с использованием калориметра С80 типа Кальве перед прибором STA 449 F1 Jupiter для оценки характеристик современных текстильных материалов. В ходе исследования изучены отличия в термическом поведении тканей, обработанных различными пропитками

от необработанных, при температурных воздействиях от комнатной температуры до 100°C на воздухе.

Для исследования текстильных материалов с использованием синхронного термического анализа (STA) вырезался образец порядка 5 мг, который помещался в открытый корундовый тигель объемом 85 мкл. Такая масса образца обусловлена размером тигля и конструкцией сенсора. Образцы нагревались с линейной скоростью 10 К/мин от комнатной температуры до 100°C на воздухе. Тигель сравнения оставался пустым. При достижении температуры начала эксперимента автоматически запускалась заранее написанная программа термического нагрева. Предварительно прибор был откалиброван согласно приборной документации. Кроме того, непосредственно перед экспериментом снималась базовая линия прибора без образца. Базовая линия должна быть плавной и воспроизводимой от прогона к прогону (рисунок 2.60).

Для изучения текстильных материалов с использованием калориметра С80 типа Кальве из исследуемых текстильных материалов вырезались полоски образцов одинаковой прямоугольной формы и взвешивались (~65мг), это обеспечило представительность пробы. Ширина образца составила 15 мм, а длина - 35 мм, что соответствует внутренней длине окружности ячейки. В измерительную ячейку помещался образец ткани так, чтобы она образовывала кольцо и при этом прилегала к стенкам ячейки. Ячейка сравнения оставалась пустой.

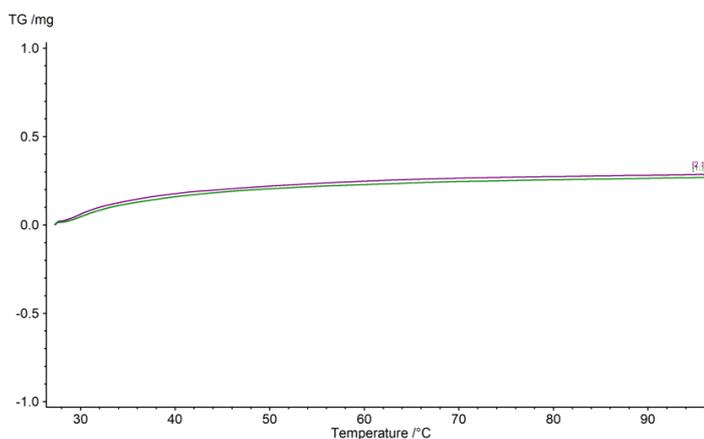


Рисунок 2.60 – Вид базовой линии на STA 449 F1 Jupiter

Обе ячейки погружались в стаканы калориметра. После этого по достижении равновесия, что видно из стабильности базовой линии, при выбранной температуре, соответствующей началу эксперимента, запускалась заданная программа. Уровень шума базовой линии не должен превышать 1 мкВт, что показано на рисунке 2.71. Образцы нагревались с линейной скоростью 1 К/мин от комнатной температуры до 100°C на воздухе.

Скорость нагрева была уменьшена, так как увеличивалась масса образца, что связано с тем, что тепловой поток является функцией массы образца и скорости сканирования.

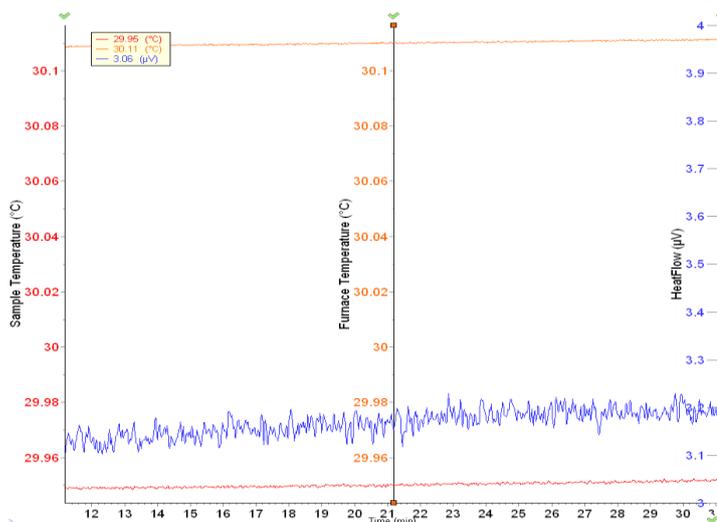


Рисунок 2.71 – Вид базовой линии на калориметре С80 типа Кальве

Управление калориметром и программирование эксперимента происходит в программе Calisto Data Acquisition. Предварительно калориметр калибруется по методике, описанной в приборной документации.

2.12.4 Полученные результаты и их обсуждение

Рассмотрим для примера четыре хлопчатобумажные ткани, три из которых были обработаны различными пропитками. Содержание в образцах изучаемых пропиток, в данном случае очень мало. Поэтому ДСК исследование на приборе STA 449 F1 Jupiter мало информативно. Однако отсутствие выраженных пиков говорит об отсутствии термодеструкции в исследуемых образцах. Следовательно, пропитки стабильны в данном интервале температур. Зато из ТГ кривых можно сделать вывод, что не обработанная ткань более влагопроницаема (синяя кривая). Полученные термограммы представлены на рисунке 2.72.

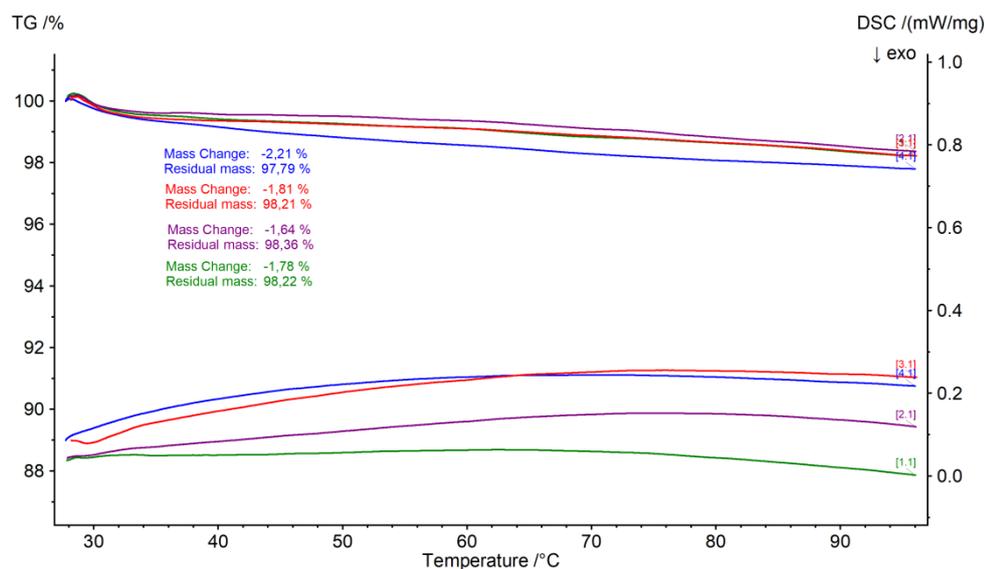


Рисунок 2.72 – Синхронный термический анализ: TG - верхние кривые, DSC - нижние. Не обработанная ткань - синяя кривая, остальные кривые, относятся к тканям с различными пропитками.

При проведении ДСК анализа большую роль играет размер образца, и чтобы избежать градиента температуры внутри образца предпочтительно брать небольшой образец, что также дает лучшее разрешение. С другой стороны, чувствительность прибора возрастает с увеличением размера образца. Калориметр С80 типа Кальве позволяет изучать в ДСК режиме образцы, массы которых в 10-20 раз превосходят массы допустимые для исследования на приборах STA 449 F1 Jupiter.

Так как исходная ткань была одна и та же, а количество пропитки на исследуемых образцах было минимально, то требовался образец существенного размера. Кроме того, термические датчики расположены в калориметре С80 типа Кальве так, что позволяют снимать тепловой поток не только с дна, но и с боковой поверхности цилиндрической ячейки, в которой происходит термический процесс, в то время как в STA 449 F1 Jupiter только с дна тигля. По этим причинам представляется, что в данном случае использование калориметра С80 типа Кальве будет наиболее оправданно.

На рисунке 2.73 представлены ДСК-кривые исследованных образцов с учетом холостого опыта на приборе С80. Видно, что кривые существенно отличаются от кривых ДСК на приборе STA, что и должно быть, так как в данном случае количество пропитки на исследуемых кусочках ткани в 10-20 раз больше. Кроме того, наблюдаются существенные отличия от ДСК-кривой для ткани без нанесения пропитки. Именно это позволяет говорить об улучшении, либо ухудшении свойств изучаемых пропиток.

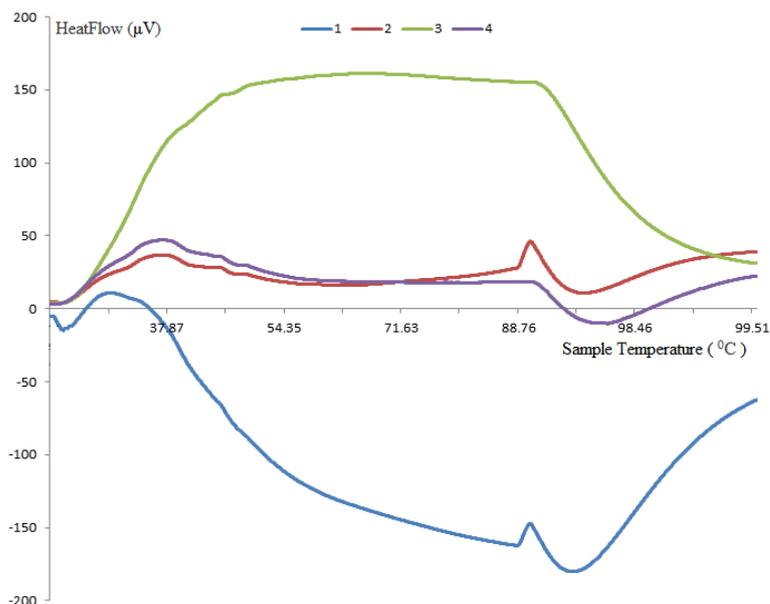


Рисунок 2.73 – Кривые ДСК на калориметре С80 типа Кальве: 1,2,3 – ткань, обработанная разными пропитками, 4 – необработанная ткань

Из рисунка 2.73 видно, что кривые 1 и 3, соответствующие тканям, обработанным пропитками, сильно отличаются от необработанной ткани 4, причем, антибатно. Следовательно, пропитки 1 и 3 значительно влияют на теплоемкость этих тканей. Кривая 2 мало отличается от кривой 4, что говорит о том, что эта пропитка вносит небольшие изменения в теплоемкость данного текстильного образца, а, следовательно, и в его свойства.

Изучение характера ДСК-кривых для текстильных материалов позволяет сравнить на сколько сильно выражены отличия в анализируемом свойстве пропитки по сравнению с необработанной тканью. Что в свою очередь, позволяет сделать выводы о том, как пропитки устойчивы к нагреву, как влияют на качество тканей, а также оценить, насколько материал с данной пропиткой соответствует его назначению.

Учитывая выше сказанное, можно сделать вывод о том, что метод дифференциальной сканирующей калориметрии является весьма полезным дополнительным методом оценки используемых пропиток для текстильных материалов.

2.13 Спектроскопия диффузного отражения поверхности реструктурированной биологической ткани.

Спектрально-оптические характеристики уникальны для различных биологических тканей, а также несут информацию о присутствии патологического состояния. Предлагается рассмотреть метод получения диагностической информации, полученной с помощью спектроскопии в видимом и ближнем ИК диапазоне, различных видов тканей, и основанной на принципе разделения суммарного спектра поглощения на спектры

поглощения компонентов, входящих в состав биологических тканей [72]. Поглощение поверхности биологически объектов есть сумма поглощений саркоплазмы, актомиозинового комплекса и стромы [73]. Пробоподготовка образцов позволяет произвести разделение основных составляющих биологического объекта вследствие установленной различной растворимости таких компонентов.

2.13.1 Спектрофотометр Lambda 1050 Perkin Elmer (США)

Прецизионный спектрофотометр Lambda 1050 Perkin Elmer является двухлучевым сканирующим спектрофотометром с двойным монохроматором. Спектрофотометр позволяет проводить прецизионные измерения в УФ, видимом и ближнем ИК-диапазоне спектра следующих оптических характеристик: оптической плотности, коэффициентов отражения и пропускания жидких и твердых веществ и материалов, включая светорассеивающие неорганические, органические и биологические объекты. Основные технические характеристики прибора следующие:

спектральный диапазон: 175 - 3300 нм;

разрешение: УФ/видимый диапазон ≤ 0.05 нм, ближний ИК ≤ 0.20 нм;

точность установки длины волны: УФ/видимый диапазон ± 0.08 нм, ближний ИК диапазон ± 0.30 нм;

воспроизводимость установки длины волны: УФ/видимый диапазон ± 0.005 нм, ближний ИК диапазон ± 0.01 нм;

фотометрическая точность (метод двойной апертуры, 1 А): ± 0.0003 А;

фотометрическая воспроизводимость (0.3А фильтр NIST 930D): ≤ 0.00008 А;

фотометрический диапазон: 8 А (в УФ, видимом и ближнем ИК диапазонах спектра);

стабильность базовой линии: ± 0.0007 А;

дрейф нуля (500 нм): ≤ 0.0002 А/ч.

Ключевой особенностью спектрофотометра Lambda 1050 является решение различных задач спектрального анализа с помощью сменных аналитических приставок-модулей. В комплект имеющегося в РЦ ОЛМИВ прецизионного спектрофотометра Lambda 1050 входит три сменных модуля:

а) аналитический модуль 3D WB Det. Module для проведения классических измерений оптического пропускания или поглощения в диапазоне 175-3300 нм включает три детектора для полного перекрытия УФ, видимого и ближнего ИК диапазонов:

- фотоэлектронный умножитель R6872 бессетчатой конструкции для диапазона от 175 до 860 нм;

- высокочувствительный широкополосный с трехстадийным Пельтье-термостатированием полупроводниковый InGaAs-детектор для высокоточных измерений в диапазоне от 860 до 2500 нм с высокой воспроизводимостью при любых условиях эксплуатации спектрофотометра;

- Пельтье-охлаждаемый полупроводниковый PbS-детектор для проведения измерений в спектральном диапазоне от 1800 до 3300 нм;

б) аналитический модуль UV/Vis/NiR URA - универсальная приставка для измерения коэффициента зеркального отражения образцов размером от 8 мм до 15 см в диапазоне 185 - 3100 нм для углов падения от 8° до 65°.

в) аналитический модуль 150 mm InGaAs Int. Sphere - интегрирующая сфера для анализа рассеивающих образцов, образцов с переменной толщиной, анализа диффузного отражения порошков, твердых и жидких образцов в диапазоне 250-2500 нм.

Остановимся подробнее на особенностях конструкции и возможностях данного аналитического модуля спектрофотометра, используемого при выполнении исследований образцов в рамках данной методики.

Приставка 150 мм интегрирующая сфера спектрофотометра Lambda 1050 Perkin Elmer предназначена для измерений величин отражения или пропускания твердых веществ, жидкостей, порошков или других образцов, которые подойдут по своим размерам для установки и регистрации спектра в портах пропускания или отражения. Оптическая схема приставки представлена на рисунке 1б. Свет, попадающий внутрь приставки, направляется к одному из двух портов, расположенных на сфере: порт опорного сигнала и порт аналитического сигнала. Опорный луч попадает внутрь сферы через овальный оптический вход, отражаясь от зеркала M5. Аналитический луч проходит внутрь сферы через входной порт (он же порт пропускания), отражаясь напрямую от зеркала M2.

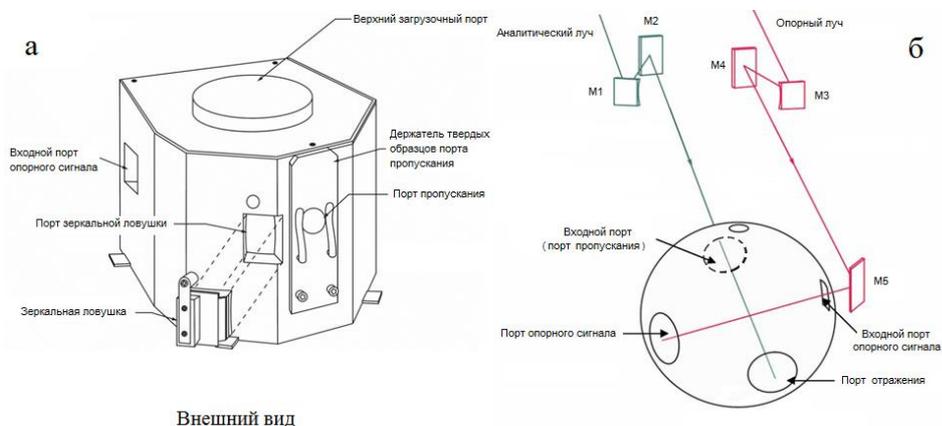


Рисунок 2.74 – Приставка 150 мм InGaAs интегрирующая сфера. Внешний вид приставки (а) и ее оптическая схема (б)

Конструкционно модуль приставки состоит из нескольких компонентов: сама интегрирующая сфера, плата предусилителя детектора и система оптических зеркал, расположенных внутри пространства модуля приставки. Внутри интегрирующей сферы находятся два детектора. Детектор УФ/ВИД диапазона – это фотоумножитель типа R955, рабочий спектральный диапазон которого 160 нм - 900 нм. Второй фотоприемник – это полупроводниковый InGaAs-детектор с Пельтье-термостатированием для высокоточных измерений. Следует отметить, что особенности отражения света материалом Spectralon препятствуют регистрации спектров для длин волн более чем 2500 нм. Внешний вид интегрирующей сферы представлен на рисунке 2.74а.

Интегрирующая сфера состоит из двух полусфер, установленных одна на другую, внутренняя поверхность которых покрыта материалом Spectralon. Этот материал обладает повышенной отражательной способностью в диапазоне 250 - 2500 нм. Внутренний диаметр сферы составляет 150 мм, внутри нее расположены четыре порта и «зеркальная ловушка» (рисунок 2.74б). «Зеркальная ловушка» предназначена для захвата зеркальной составляющей диффузного отражения света и направления ее внутрь сферы с последующей аккумуляцией на детекторе. При удалении зеркальной ловушки из сферы зеркальная составляющая сигнала отражения захватывается поглощающим экраном снаружи сферы. Данная возможность выбора режима измерения диффузного отражения света реализована благодаря тому, что аналитический луч падает на порт отражения под углом около 8 град. Все порты, за исключением входящего отверстия опорного луча, предназначены для установки и измерения образцов и/или стандартов. Верхний загрузочный порт предназначен для расположения образцов нестандартного размера внутри сферы (в базовом исполнении модуль сферы снабжен заглушкой). Возможность установки образцов внутри сферы позволяет, например, выполнять измерения спектра поглощения образцов с поправкой на величину отраженного света, т.к. отраженный свет захватывается сферой, попадает на фотоприемники и не вносит ошибку в измеряемую величину оптической плотности. В комплекте аналитического модуля имеется два держателя для установки внутрь сферы образцов разного типа и размера.

2.13.2 Предмет исследования

На чёрно-белом рисунке 2.75 видны главные бронхи и ольвеоллярную ткань. Ольвеоллярная ткань занимает 97 % легкого.



Рисунок 2.75 – Образец альвеолярной ткани

Любые внутренние ткани биологически объектов состоят в основном из белковых веществ, часть которых образует структурный скелет волокна и его морфологических элементов. Они и называются структурными белками или строимой волокна. Так же можно указать, что в составе различных тканей организма присутствуют не только белковые вещества, но и липиды, углеводы, минеральные вещества и вода [74].

Внутренние органы можно подразделить на две группы: деятельность одних не сопряжена с двигательной функцией, такие как печень, легкие, почки, головной мозг, селезенка, и деятельность которых целиком или частично связана с двигательными функциями, такие как сердце, диафрагма, язык, желудок. Внутренние органы состоят из паренхимы и основы – остова. Такой состав свойственен для внутренних органов, не выполняющих двигательные функции организма животного. В остове внутреннего органа в основном будет соединительная ткань, в которой будут проходить кровеносные и лимфатические сосуды, а также нервные волокна. В отдельных участках органа расположена паренхима, разделенная соединительнотканым остовом. Паренхима - это специфическая ткань органов, то есть железистая ткань, выполняющая основную функцию определенного внутреннего органа. Для органа, функции которого частично связаны с двигательной активностью, основной тканью будет мышечное волокно.

Строительными блоками, составляющими внутренние органы, являются все компоненты саркоплазмы, актомиозинового комплекса и строимы. Саркоплазма или же миоплазма состоит из водорастворимой части мышечной ткани [73]. В саркоплазме локализованы органические вещества, минеральные соли, субклеточные частицы [75, 76]. Актомиозиновый комплекс состоит из контрактильных белков, таких, как актин, миозин, тропомиозин, тропонины, миомезин, креатинкиназа, филамин, пататропомиозин, белки цитоскелета. Строма - это основа паренхиматозного органа, состоящая из белково-углеводного комплекса. Это комплекс состоит из белков соединительной ткани (коллаген и эластин) и мукополисахаридов.

Спектры отражения необходимо получить для: исходной ткани, трахеи, измельченной формы и последовательной экстракции компонентов.

Пробоподготовка исходно замороженного свиного легкого состояла из следующих этапов.

Первоначально производилась медленная разморозка тканей, далее они были доведены до однородности по массе путем двойного измельчения. Следующими этапами происходила последовательная водная экстракция, она удаляет водорастворимые соединения саркоплазмы. Экстракция 10% раствором NaCl производит вымывание белков фибрилла, экстракция 10% раствором NaOH оставляет строматопротеины [72].

2.13.3 Спектроскопия поглощения и диффузного отражения с использованием аналитического модуля 150 mm InGaAs Int. Sphere спектрофотометра Lambda 1050 Perkin Elmer

Для закрепления образцов вертикально в порт отражения использовался держатель, изготовленный из политетрафторэтилена с небольшим углублением в центре. Материал держателя обусловлен химической инертностью, что позволяет не изменить объект измерения. Углубление не дает образцу сдвинуться во время измерения. Количество образца достаточно для поглощения в слое.



Рисунок 2.76 –Черно-белая фотография образца с объектом

Держатель образца (рисунок 2.76) располагается под углом 8 градусов к входящему свету, чтобы зеркальная составляющая осталась в интегрирующей сфере, а не ушла через входной порт, это схематически показано на рисунке 2.77.

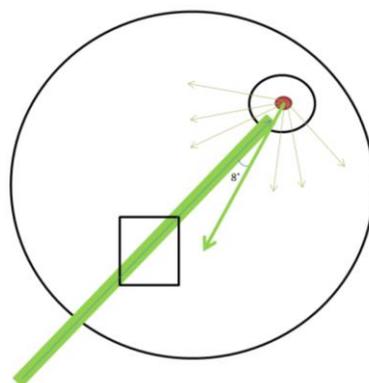


Рисунок 2.77 – Схематическое изображение расположения образца в интегрирующей сфере относительно излучения

Параметры получения спектров отражения на приборе Lambda 1050, были следующими: диапазон 200-900нм, шаг сканирования 1нм, время накопления сигнала 0,1секунда.

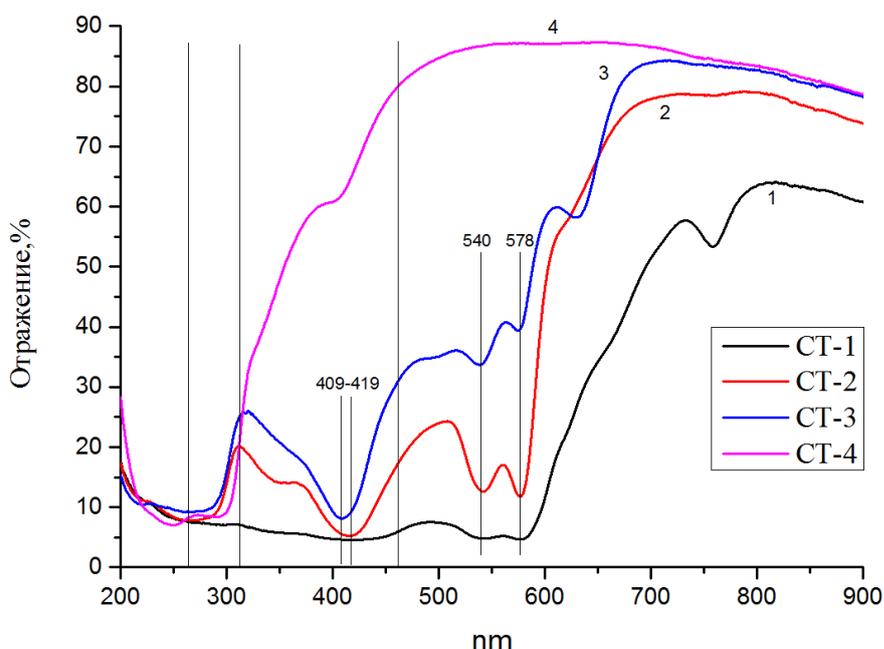


Рисунок 2.78 – Спектры отражения СТ-1 – измельченная ткань, СТ-2 – после водной промывки, СТ-3 – после солевой промывки, СТ-4 – после щелочной промывки

Спектр отражение можно разделить на несколько областей, отвечающих за свои составляющие ткани:

- 220-300нм - суммарный вклад белковых структурных элементов, простые сахара и олигосахариды;
- 320-380нм – область поглощения насыщенных жирных кислот липидных компонентов;
- 400-430нм – плавные максимумы мукополисахаридов;
- Дуплет на 540нм и 580нм – пигментного белка [72, 77, 78].

Рассмотрим полученные спектры отражения для свиной трахеи до и после последовательных промываний соответствующими растворами (рисунок 5). Видно, что на спектре отражения мышечного волокна СТ-1 при водной экстракции уменьшается общее количество водорастворимых соединений саркоплазмы, остается спектр стромы СТ-2 [73], а также происходит понижение поглощения мукополисахаридов на длине волны 420нм. После обработки солевым раствором в спектре отражения уменьшается дуплет пигментного белка 540нм и 578нм, остается спектр отражения белков мышечных волокон СТ-3. После щелочной экстракции СТ-4 остаются только белки стромы (коллаген и эластин).

Получены спектры отражения для компонентов биологического объекта. Благодаря ступенчатой последовательной пробоподготовке из цельной неоднородной части трахеи свиньи мы выделили следующие спектральные диапазоны: 220-300нм вклад белковых структурных элементов, 320-380нм – область поглощения насыщенных жирных кислот липидных компонентов, 400-430нм – плавные максимумы мукополисахаридов.

2.14 Исследование гетероструктуры ZnTe/CdTe методами спектроскопии комбинационного рассеяния света и экситонного отражения

Спектроскопия комбинационного рассеяния света (КР-спектроскопия) представляет собой метод регистрации неупруго рассеянного света и позволяет идентифицировать колебательные состояния (фононы) молекул. Поэтому КР-спектроскопия является бесценным аналитическим инструментом для изучения состава веществ и контроля изменений в молекулярной структуре связей (например, изменений состояний и нагрузок).

По сравнению с другими методами колебательной спектроскопии, например, ИК-Фурье, КР-спектроскопия имеет ряд преимуществ. Во-первых, этот метод не требует специальной подготовки образца. Во-вторых, спектры могут быть получены даже в том случае, когда длина волны источника излучения попадает в область прозрачности материала (самый распространённый случай). Таким образом, КР-спектроскопия позволяет проводить процесс непосредственного измерения в твердых, жидких и газообразных средах, а также измерения через прозрачные материалы, например, стекло, кварц, пластмассу.

Еще одним точным и чувствительным методом исследования вещества является спектроскопия отражения. В частности, на основе анализа спектров экситонного отражения материала можно сделать вывод о ширине его запрещённой зоны.

Особый интерес представляет наблюдение экситонных спектров в полупроводниках. Исследование оптических экситонных спектров (люминесценции и отражения) в прямозонных кристаллах дает важную информацию о взаимодействии экситона с поверхностью и приповерхностной областью в веществе. Во многих случаях, экситонные состояния возможно наблюдать лишь при достаточно низких (окологелиевых) температурах, т.к. при повышении температуры происходит безызлучательная рекомбинация электрона и дырки, составляющих экситон.

Одним из интересных объектов для исследования оптических свойств является теллурид цинка (ZnTe). ZnTe является прямозонным полупроводником, обычно с дырочным типом проводимости. Так как ZnTe легко легируется акцепторными примесями, он является удобным материалом для применения в оптоэлектронике. Также используется для создания светодиодов с синим и зеленым излучением [79], полупроводниковых лазеров, в солнечных элементах и в СВЧ-генераторах [80]. В солнечных элементах может использоваться в качестве подслоя совместно с теллуридом кадмия [81]. Теллурид цинка, как и ниобат лития, часто используются для генерации электромагнитных импульсов терагерцевого диапазона. Генерация терагерцевого излучения в кристаллах ZnTe возбуждается высокоинтенсивными импульсами светового излучения и обусловлена нелинейными оптическими эффектами, приводящими к преобразованию энергии оптического излучения в энергию терагерцевых электромагнитных волн. И наоборот, облучение монокристалла ZnTe терагерцевым электромагнитным излучением вызывает в нём эффект двойного лучепреломления, изменяющий поляризацию проходящего света, что пригодно для создания детекторов терагерцевого излучения [82].

Исследование туннелирования носителей заряда в полупроводниковых гетероструктурах имеет большое значение для детального изучения квантово-механических процессов и для приложений в устройствах, использующих туннельный эффект. Особый интерес представляют структуры на основе широкозонных соединений II–VI, в частности, теллуридов цинка и кадмия. Характерной особенностью гетероструктур, содержащих несколько слоев узкозонного материала (CdTe), внедренных в широкозонную матрицу (ZnTe), является формирование квантовой ямы (КЯ) из пространственно-неоднородного твердого раствора ZnCdTe. В таких КЯ возникают наноразмерные области с большим (по сравнению со средним) содержанием CdTe, которые во многом обладают свойствами квантовых точек. Свойства таких объектов во многом зависят от технологий роста. Оптическими и электронно-микроскопическими методами установлено, что в системе CdTe/ZnTe слой CdTe является однородным при его номинальной толщине менее

двух монослоев (ML), более толстые слои распадаются на планарные ансамбли квантовых точек [83-85].

Данная работа посвящена исследованию структурных и энергетических свойств гетероструктуры ZnTe/CdTe с толщиной в 1 монослой теллурида кадмия. Для исследования этого объекта были проведены исследования методом КР-спектроскопии, а также спектроскопии экситонного отражения. По данным, полученным из спектров экситонного отражения, была определена ширина запрещённой зоны данной гетероструктуры. Спектры КР были получены при температуре 20К и 200К, спектры экситонного отражения были получены в диапазоне температур 20-300 К.

2.14.1 Характеристики оборудования

КРС-спектрометр T64000 (Horiba Scientific), являющийся оборудованием РЦ ОЛМИВ, обладает несколькими отличительными свойствами относительно других КРС-спектрометров центра. Данный прибор разработан для решения исследовательских задач, требующих особых условий, например, для изучения температурных зависимостей оптических спектров. Спектрометр обладает высокой светосилой и позволяет исследовать антистоксовы компоненты рассеяния, спектры люминесценции и отражения.



Рисунок 2.79 - Внешний вид КРС-спектрометра T64000 (Horiba Scientific), используемого в эксперименте

Исследования оптических характеристик проводились с помощью спектрометра комбинационного рассеяния света (КРС) исследовательского класса Horiba Jovin Yvon T64000, оснащенного криостатом Cryo Industries. Данный спектрометр позволяет

проводить измерения спектров КРС, люминесценции и отражения в широком спектральном диапазоне при различных температурах (от 20 до 350К) исследуемого образца. В качестве дисперсионного элемента использовалась дифракционная решётка 1800 штр/мм, детектор – ПЗС-матрица на основе кремния с охлаждением по методу Пельтье до -70 градусов Цельсия. Излучение фокусировалось на поверхность образцов с помощью длиннофокусного объектива с увеличением 50х (числовая апертура 0,6).

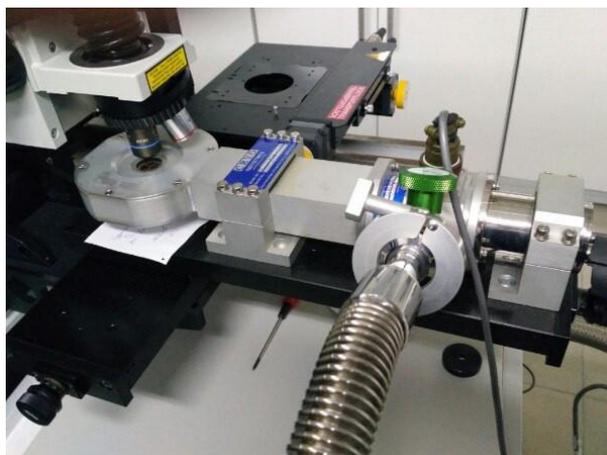


Рисунок 2.80 – Криокювета для измерения спектров КРС

В данной работе КРС-спектрометр T64000 использовался в режиме тройного монохроматора с вычитанием дисперсии, т.к. спектр гетероструктуры ZnTe/CdTe не содержит особенностей, для которых необходимо чрезвычайно высокое спектральное разрешение.

В качестве источников излучения использовались твердотельный лазер с длиной волны 532 нм (для получения спектра КРС), и галогеновая лампа подсветки микроскопа (для получения спектра отражения).

Образец располагался на медную шайбу диаметром 3 см и закрывался крышкой с кварцевым окном. Кювета работает в замкнутом цикле и оснащена двумя насосами, один из которых откачивает рабочее пространство до 10^{-4} Торр, а второй обеспечивает циркуляцию гелия в системе. В случае образцов очень малых размеров, на шайбу наносится специальная паста, предотвращающая скатывание объекта при вибрациях во время работы форвакуумного насоса. Расстояние от поверхности медной шайбы до кварцевого окна не превышает 5 мм, что ограничивает максимальную толщину исследуемых образцов. Для упрощения загрузки образцов очень малых размеров, криостат оборудован вакуумным пинцетом.

Все спектры были построены и обработаны в программе Origin.

2.14.2 Описание образца

В данной статье описана методика проведения исследований гетероструктуры ZnTe/CdTe с толщиной в 1 монослой теллурида кадмия при околорельевной температуре и температурах вплоть до комнатной. Слои ZnTe были выращены на подложке арсенида галлия (GaAs) методом молекулярно-пучковой эпитаксии, слои CdTe были нанесены методом атомно-слоевого осаждения. Расстояние между слоями CdTe и поверхностью составляет около 50 нм. Слои ZnTe были выращены в кубической фазе структуры цинковой обманки (сфалерита). Постоянная решетки $a = 0.61$ нм (рисунок 2.81). Элементарная ячейка содержит 2 атома, кристаллическая структура гранецентрированная. Слои CdTe, в зависимости от толщины, растут либо как двумерные слои, либо как планарный массив квантовых точек.

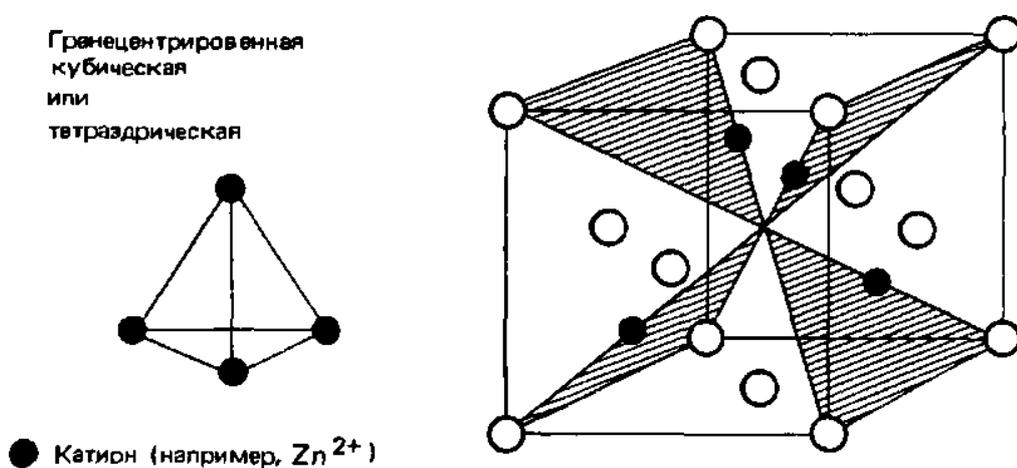


Рисунок 2.81 – Структура цинковой обманки, черным отмечены атомы теллура, белым – атомы цинка [86]

Теллурид цинка это прямозонный полупроводник с шириной запрещенной зоны около 2,26 эВ [86].

2.14.3 Проведение эксперимента и анализ результатов

КРС-спектрометр T64000 оборудован тремя входами для внешних источников излучения, однако требуется их юстировка. Эта процедура проводится с помощью двух зеркал на внешнем входе прибора (рисунок 2.82).

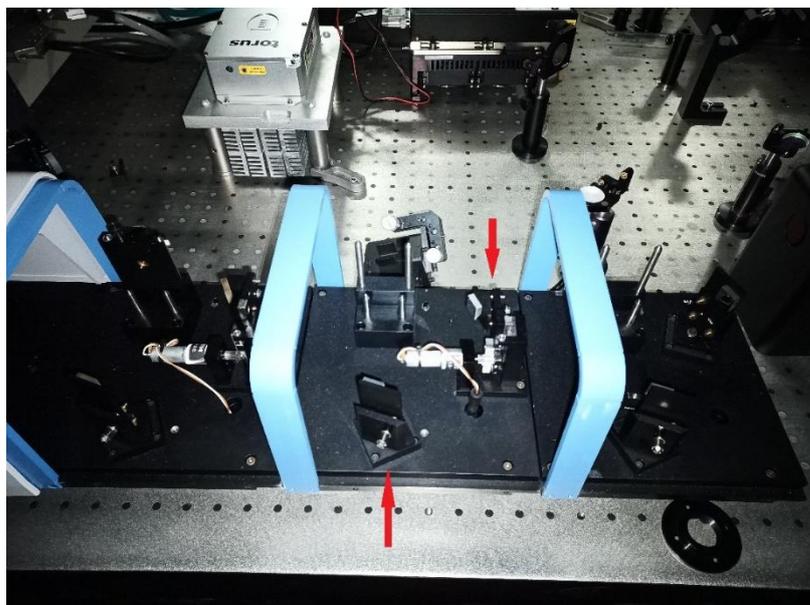


Рисунок 2.82 – Внешние входы для источников излучения, красными стрелами отмечены юстировочные зеркала

На зеркале с внешней стороны расположены 3 юстировочных винта – для вертикальной, диагональной и горизонтальной подстройки (рисунок 2.83).



Рисунок 2.83 – Юстировочное зеркало

С помощью юстировки добивается параллельный ход луча относительно оптической оси спектрометра, при этом изображение лазерного пятна камере, отраженное от образца, не смещается относительно центра при изменении z-координаты столика (рисунок 2.84).

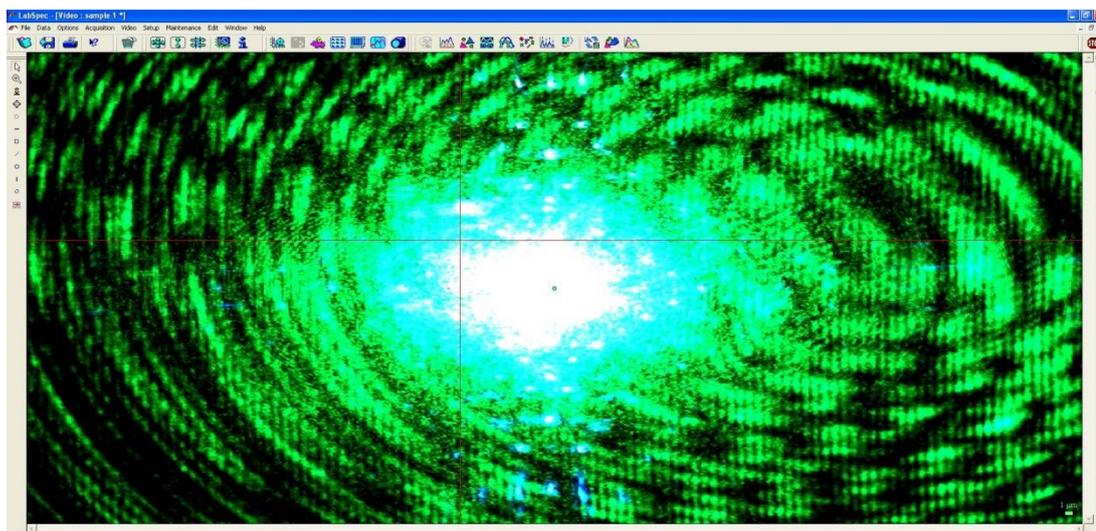


Рисунок 2.84 – Изображение лазерного пятна в программе LabSpec

Для использования лампы подсветки в качестве источника излучения, нужно передвинуть светоделитель в положение «Камера» с помощью переключателя справа на нижней стороне блока камеры (рисунок 2.85).

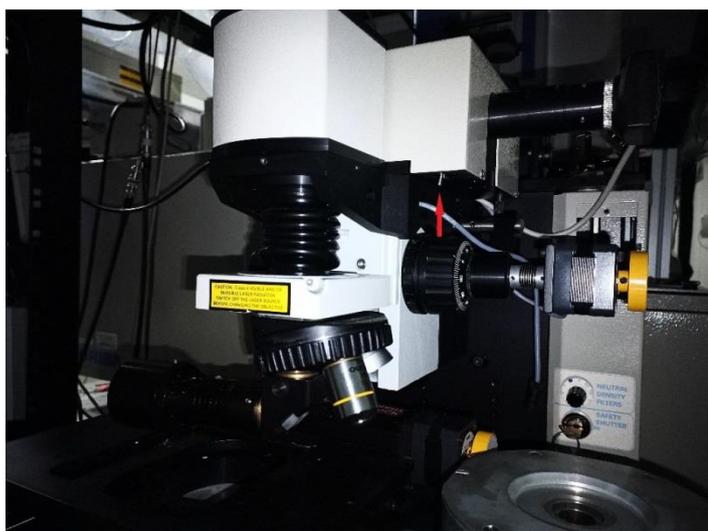


Рисунок 2.85 – Рычаг переключения положения светоделителя

Спектр КРС слоёв кристалла ZnTe был получен при температуре -20 К, длина волны возбуждения лазера составляла 532 нм (рисунок 2.86), использовался микрообъектив с увеличением $50\times$. Поскольку использовался лазер видимой части спектра, то для этого и следующего метода были выбраны дифракционные решётки 1800 штр/мм.

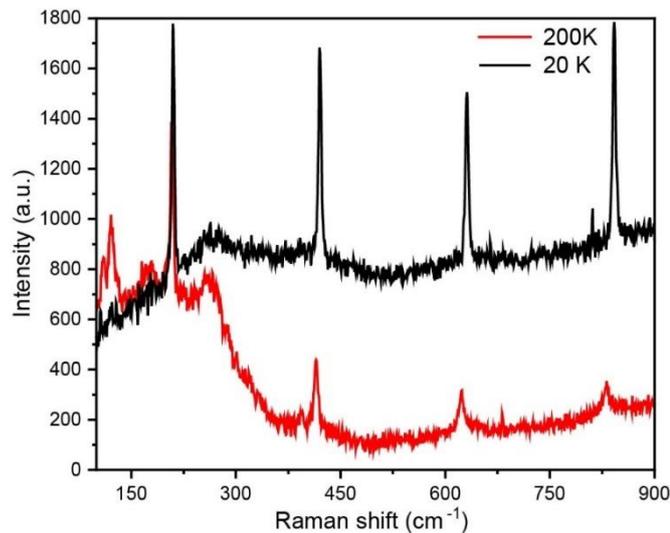


Рисунок 2.86 - Спектры КРС слоёв исследуемой гетероструктуры

Полученные данные показывают, что условия резонанса, создаваемые при регистрации спектров КРС, меняются при изменении температуры. Интенсивность линий заметно уменьшается при увеличении температуры, причём это изменение неоднородно ввиду изменения резонансных условий с температурой. Важно отметить, что линии обертонов по интенсивности близки к линии основного колебания при 20 К из-за резонансных условий. При увеличении температуры (вплоть до 300 К) максимумы линий обертонов сдвигаются в сторону низких энергий, однако этот сдвиг не превышает $2,5 \text{ см}^{-1}$, что приближается к разрешающей способности регистрирующего прибора. Интенсивность же этих линий существенно падает при росте температуры из-за выхода системы из резонансных условий. Ширина линий обертонов также меняется неоднородно при изменении температуры. Частоты, полученные в эксперименте, хорошо совпадают с литературными данными для объёмного кристалла ZnTe [88]. Область ниже 150 см^{-1} содержит колебательные моды кристаллического теллура, поэтому не была выбрана для рассмотрения. Дополнительных максимумов, соответствующих колебаниям теллурида кадмия, не было обнаружено.

Спектр отражения был получен при температуре 20 К, в качестве источника излучения использовалась лампа подсветки микроскопа. Время интегрирования составляло 10 сек, число повторов 2 (рисунок 2.87).

Ширина запрещенной зоны E_g образцов была исследована с помощью спектроскопии отражения. Измерение спектров отражения было проведено в диапазоне температур от 20 до 300 К (рисунок 2.87). В качестве источника излучения была использована галогеновая лампа. Присутствующая на спектрах интерференция обусловлена отражением между слоями структуры при взаимодействии с падающим светом. Величина ширины запрещенной зоны определялась как граница между фоновым

отражением и интерференцией. Кроме того, в образце при температуре 20 К присутствуют также особенности в отражении, соответствующие экситонным энергетическим состояниям.

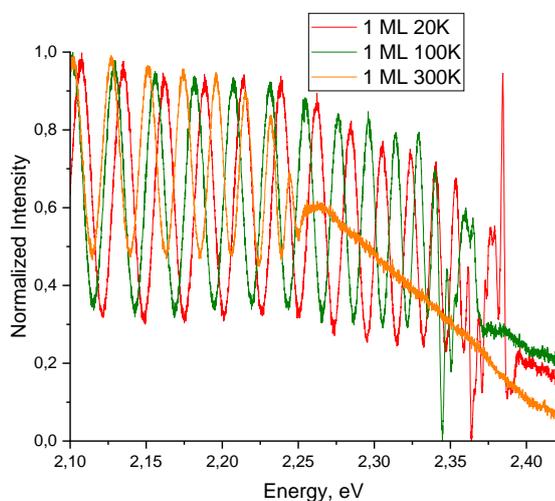


Рисунок 2.87 – Спектр отражения гетероструктуры ZnTe/CdTe при температурах 20К, 100К и 300К. Спектры нормированы на максимум интенсивности

Зависимость ширин запрещенной зоны образцов от температуры представлена на рисунке 2.88.

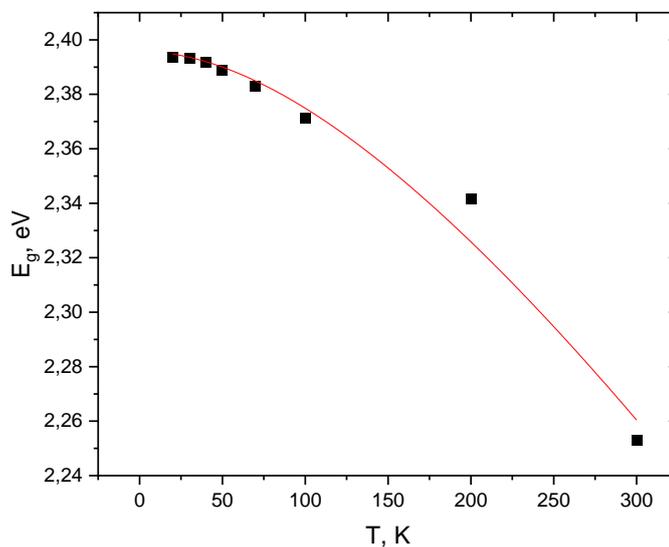


Рисунок 2.88 – Температурная зависимость спектров отражения гетероструктуры ZnTe/CdTe в диапазоне температур 20-300К

Для описания температурного поведения данных кривых было использовано уравнение Варшни [89]:

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{AT^2}{T + B},$$

где $E_g(0)$ – ширина запрещённой зоны при 0 К, А и В – постоянные величины.

Аппроксимация экспериментальных данных позволила получить значение для $E_g(0)$ 2,3959 эВ, что согласуется с данными, полученными для похожих объектов [90].

Данный эксперимент показывает, что спектрометр Т64000 является прибором, позволяющим проводить исследование спектров КРС и отражения, в частности, для наблюдения температурных зависимостей экситонных спектров. По полученным данным можно сделать вывод об энергетических свойствах исследуемых объектов, в частности, для определения ширины запрещённой зоны.

2.15 Реализация люминесцентной термометрии на основе нанокристаллических частиц $Gd_2O_3:Eu^{3+}$, Tb^{3+} для задач микроэлектроники

Термометрия имеет важнейшее значение для развития современной науки и техники, поскольку температура представляет собой один из фундаментальных параметров, характеризующих множество процессов в физической и химической науке. Для определения температуры было разработано большое количество разнообразных термодатчиков, среди которых термопары и жидкостные термометры, являющиеся наиболее известными представителями традиционных контактных датчиков. Современные технологические требования в таких областях, как микроэлектроника, фотоника, микрофлюидика и наномедицина, достигли такого уровня, что использование традиционной контактной термометрии не позволяет проводить измерения при уменьшении пространственного разрешения до субмикронного масштаба, как, например, при флуктуациях внутриклеточной температуры и температурном картировании микросхем и микрофлюидов. Например, твердотельные термометры, основанные на температурной зависимости электрического сопротивления, должны иметь высокоточное устройство, поскольку такие эффекты, как дробовой шум и туннельные переходы, могут быть очень значительными в наномасштабе. Кроме того, термометрические свойства должны оставаться стабильными вне зависимости от условий эксплуатации, чтобы избежать частых калибровок. Более того, при переходе к наноразмерным объектам одни физические свойства меняются, а другие появляются: например, теплоперенос и связанные с ним термодинамические явления радикально изменяются. Поэтому точное измерение температуры с субмикронным разрешением имеет решающее значение для понимания многочисленных особенностей микро- и наноразмерных электронных и фотонных устройств, таких как теплоперенос, теплоотдача, профили теплопередачи и тепловых реакций.

2.15.1 Методы бесконтактной термометрии

Одной из первых оптических стратегий, примененных к наноразмерным технологиям, была инфракрасная тепловая микроскопия, которая использует тот же принцип, что и стандартные инфракрасные тепловизоры. В данном методе измерение температуры основано на излучении каждым объектом электромагнитного поля, характеристики которого зависят от его температуры. Длина волны обычно находится в ИК-диапазоне (от 2 до 12 мкм), а спектральное распределение излучения может быть аппроксимировано с помощью теории излучения черного тела, которая используется для преобразования оптического сигнала в тепловую карту. Пространственное разрешение подобных термометров существенно ограничивается дифракционным пределом, который для ИК-микроскопии составляет несколько микрометров. Инфракрасная тепловая микроскопия – быстрый метод, позволяющий создавать двумерное картирование и, следовательно, полезный в микроэлектронике. Однако этот метод измерения температуры страдает теми же ограничениями, что и стандартное инфракрасное тепловизионное изображение, то есть он позволяет определить температуру только поверхности образца. Кроме того, поскольку большинство объектов не являются идеальными черными телами, абсолютные температуры могут быть измерены только с учетом коэффициента серости конкретного материала, что приводит к ошибкам более 1 °С.

Интерферометрия и спектроскопия комбинационного рассеяния света являются двумя бесконтактными методами термометрии с улучшенным пространственным разрешением и возможностью 3D-картирования. Основной принцип детектирования температуры с помощью интерферометрии - отслеживание изменений показателя преломления жидкости, вызванных температурой. Интерферометрия – простой и быстрый метод исследования образцов, погруженных в жидкости, который ограничен только необходимостью построения модели для определения показателя преломления жидкости.

Спектроскопия комбинационного рассеяния света может быть применена к гораздо более широкому спектру образцов и условиям эксперимента, но она требует большого времени для регистрации оптического сигнала, который обычно слаб. Когда свет определенной длины волны освещает молекулу, большая часть рассеивается, меняя направление распространения, но сохраняя ту же длину волны (рэлеевское рассеяние). Однако небольшая часть света взаимодействует с молекулой таким образом, что она либо поглощает, либо излучает небольшую долю энергии, и, таким образом, длина волны результирующего рассеянного света немного смещается (комбинационное рассеяние). Каждое вещество имеет определенный спектр комбинационного рассеяния, поскольку набор колебательных мод является уникальным. Определение температуры с помощью комбинационного рассеяния света требует освещения образца лазером, регистрации

рассеянного сигнала с помощью спектрометра высокого разрешения, а затем анализа основных мод колебаний с точки зрения спектрального положения, ширины или интенсивности. Основное преимущество этого метода заключается в том, что он не требует сложной пробоподготовки и может применяться в широком диапазоне сред, даже во время химических реакций или в экстремальных условиях давления и температуры. Спектроскопия комбинационного рассеяния света работает в широком диапазоне температур, но при высоких температурах она ограничена из-за излучения абсолютно черного тела (выше ~ 1000 К), а при низких температурах из-за слабой заселенности колебательных мод.

Люминесцентный метод теплового зондирования имеет очевидные преимущества перед большинством других бесконтактных методов из-за возможности непрерывного считывания тепловой информации в реальном времени, высокого пространственного и температурного разрешения, простоты реализации, универсальности применения и устойчивости к электромагнитным помехам или жестким условиям окружающей среды. Люминесцентная термометрия основана на мониторинге температурно-зависимых параметров фотолюминесценции, включая интенсивность, время жизни, спектральное положение и ширину спектральных полос.

Среди люминесцентных термометров большее внимание привлекают оптические термометры, основанные на ратиометрическом методе. На соотношение интенсивностей двух переходов (LIR) не влияют изменения концентрации люминофора, неоднородность материала и оптоэлектронный дрейф источника возбуждения и детекторов, что делает этот метод более надежным по сравнению с отслеживанием интенсивности только одного люминесцентного перехода. К настоящему времени разработаны люминесцентные тепловые сенсоры на основе органических красителей, комплексов рутения, спин-кроссоверных наночастиц, полимеров, двойных слоистых гидроксидов, полупроводниковых квантовых точек и материалов на основе лантаноидов. Помимо этих однокомпонентных систем, существуют и более сложные двухкомпонентные люминофоры, в которых температурная зависимость интенсивности излучения зонда (и/или времени жизни излучающего состояния) индуцируется вторым компонентом. В большинстве случаев таким термочувствительным материалом является полимер, например, поли (N-изопропилакриламид) [91, 92], или органико-неорганический гибридный носитель [93].

Для оценки качества и сравнения температурных сенсоров были введены термометрические характеристики, в том числе: тепловая чувствительность и температурное разрешение. Тепловая чувствительность является одним из основных

параметров температурного датчика. Относительная тепловая чувствительность S_r показывает относительное изменение температурно-зависимого параметра Δ на градус изменения температуры и определяется следующим образом:

$$S_r = \frac{1}{\Delta} \frac{\delta\Delta}{\delta T} \quad (1)$$

Этот параметр (обычно выражаемый в единицах % изменения на один Кельвин изменения температуры, % K^{-1}) был определен в 2003 году в контексте точечного измерения температуры с помощью оптического волокна [94] и широко используется для сравнения различных термометров. S_r не зависит от природы термометра (т.е. механического, электрического, оптического), что позволяет проводить прямое и количественное сравнение между различными температурными сенсорами, что является мощным инструментом при рассмотрении разных методик.

Температурное разрешение δT показывает наименьшее изменение температуры, которое может быть обнаружено при использовании конкретного термометра. Если предположить, что температурное разрешение зависит только от изменения Δ , то δT определяется разложением в ряд Тейлора изменения температуры при изменении Δ :

$$\delta T = \frac{\partial T}{\partial \Delta} \delta \Delta + \frac{1}{2!} \frac{\partial^2 T}{\partial \Delta^2} (\delta \Delta)^2 + \dots + \frac{1}{n!} \frac{\partial^n T}{\partial \Delta^n} (\delta \Delta)^n \quad (2)$$

где $\delta \Delta$ - неопределенность в определении Δ . Учитывая, что в разложении по T доминирует первый член [95], это уравнение можно записать через S_r :

$$\delta T = \frac{1}{S_r} \frac{\delta \Delta}{\Delta} \quad (3)$$

2.15.2 Люминесцентная термометрия на примере наночастиц $Gd_2O_3:Tb^{3+}/Eu^{3+}$

В статье [96] был реализован метод определения температуры микроэлектронных компонентов (SMD резистора и микроконтроллера) с помощью люминесцентной термометрии, основанной на использовании наночастиц с двумя люминесцентными центрами.

Температурные эксперименты проводились на модульном флуоресцентном спектрометре Horiba Fluorolog-3, оснащенный оптическими волокнами. Температурная калибровка синтезированного порошка проводилась с помощью температурного столика, управляемого прибором ThorLabs TC200 с тепловым разрешением $0,1^\circ C$. Для достижения стабильного температурного режима перед каждым измерением выдерживался период ожидания 5 мин.

Температура резистора ($R = 22$ Ом, 0805 SMD резистор) изменялась путем регулировки тока с помощью источника постоянного тока GW Instek GPD-733035. В

качестве примера современной печатной платы с микроэлектронными компонентами была использована платформа Arduino Uno. Люминофор наносился на микроэлектронные компоненты тонким слоем из коллоидного раствора наночастиц в изопропиловом спирте методом последовательного капельного осаждения.

На рисунке 2.89 представлена схема экспериментальной установки на основе флуоресцентного спектрометра Fluorolog-3. Излучение ксеноновой лампы поступало на двойной монохроматор возбуждения, затем полученный пучок выводился с помощью оптического волокна на поверхность микроэлектронного компонента, покрытую слоем люминофора. Излучение люминофора собиралось с помощью второго оптического волокна и поступало на двойной монохроматор люминесценции, затем интенсивность излучения регистрировалась с помощью ФЭУ и в дальнейшем результаты обрабатывались на ПК с программным обеспечением FluorEssence на базе OriginLab Origin 8.

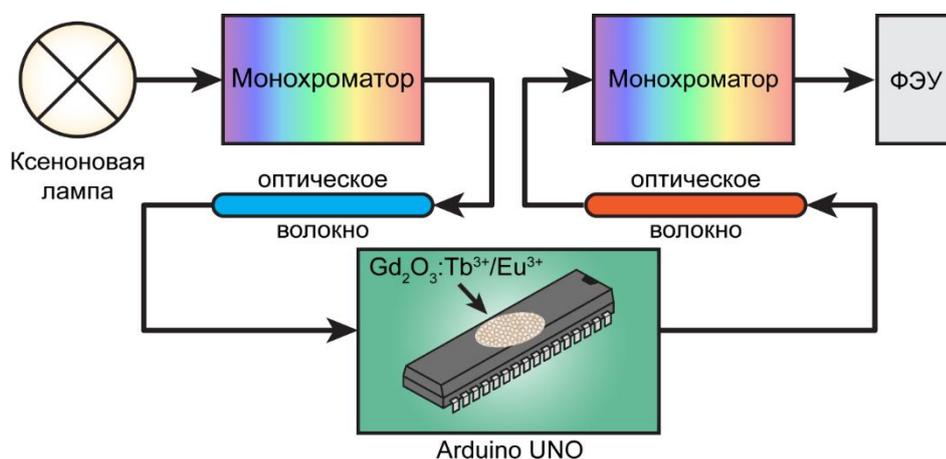


Рисунок 2.89 – Оптическая схема экспериментальной установки

Спектры возбуждения люминесценции солегированных и смешанных образцов $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$, наблюдаемые на переходах $^5\text{D}_4-^7\text{F}_5$ (ионы Tb^{3+} , 545 нм) и $^5\text{D}_0-^7\text{F}_2$ (ионы Eu^{3+} , 613 нм), представлены на рисунке 2.90. Длина волны возбуждения 310 нм, соответствующая переходу в ионах гадолиния $^8\text{S}_{7/2} - ^6\text{P}_{3/2}$, была выбрана для получения оптимальных интенсивностей люминесценции ионов Tb^{3+} и Eu^{3+} .

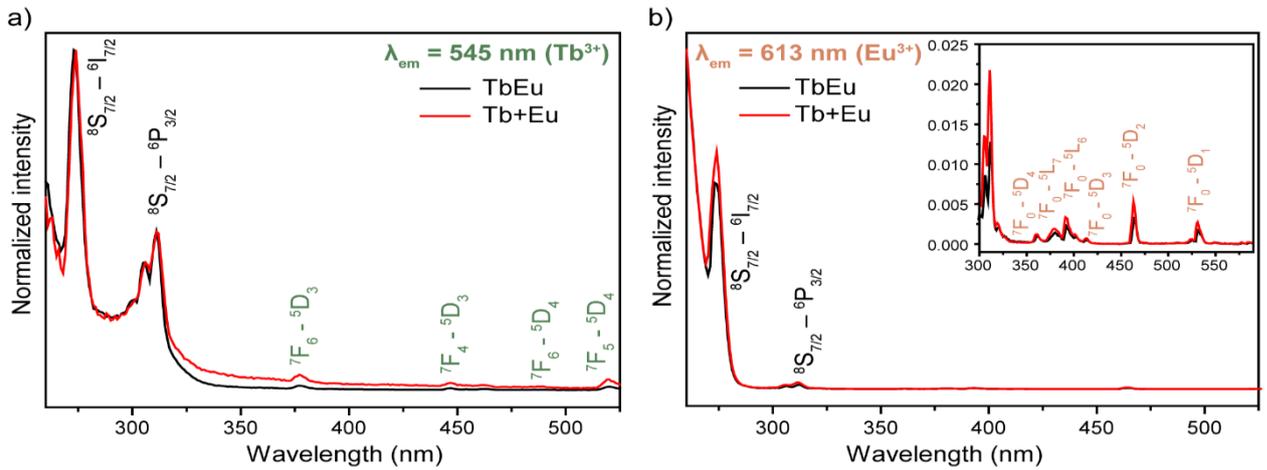


Рисунок 2.90 – Нормированные спектры возбуждения солегирированных и смешанных образцов $Gd_2O_3:Tb^{3+}/Eu^{3+}$, наблюдаемые на переходах а) $^5D_4-^7F_5$ (ионы Tb^{3+} , 545 нм) и б) $^5D_0-^7F_2$ (ионы Eu^{3+} , 613 нм)

Спектры люминесценции солегирированного образца TbEu при возбуждении на длине волны 310 нм для различных температур показаны на рисунке 2.91а. Полученные спектры состоят из типичных узких линий люминесценции, которые соответствуют переходам внутри 4f-оболочки. В наблюдаемые спектры вносят вклад как ионы Tb^{3+} , так и ионы Eu^{3+} : $^5D_3-^7F_5$ (415 нм, Tb^{3+}), $^5D_3-^7F_3$ (465 нм, Tb^{3+}), $^5D_4-^7F_6$ (490 нм, Tb^{3+}), $^5D_4-^7F_5$ (542 нм, Tb^{3+}), $^5D_4-^7F_4$ (581 нм, Tb^{3+}), $^5D_0-^7F_1$ (593 нм, Eu^{3+}), $^5D_0-^7F_2$ (611 нм, Eu^{3+}), $^5D_0-^7F_3$ (651 нм, Eu^{3+}) и $^5D_0-^7F_4$ (707 нм, Eu^{3+}) [97–99]. В спектрах доминирует вынужденный электрический дипольный переход $^5D_0-^7F_2$ в ионах Eu^{3+} .

Видно, что температура по-разному влияет на интенсивность люминесценции ионов Tb^{3+} и Eu^{3+} . Рост температуры приводит к постепенному снижению интегральной интенсивности перехода $^5D_4-^7F_4$ (Tb^{3+}), в то время как интенсивность перехода $^5D_0-^7F_2$ (Eu^{3+}) монотонно возрастает (рисунок 2.91б). Монотонное уменьшение интенсивности люминесценции Tb^{3+} обусловлено усилением переноса энергии $Tb^{3+}-Eu^{3+}$ и миграцией энергии между ионами тербия к поверхности наночастиц с последующим тушением на примесях [100]. Усиление переноса энергии $Tb^{3+}-Eu^{3+}$ и $Gd^{3+}-Eu^{3+}$ приводит к увеличению интенсивности люминесценции Eu^{3+} . Противоположное тепловое поведение интенсивностей люминесценции ионов Tb^{3+} и Eu^{3+} делает их перспективными кандидатами для ратиометрической термометрии. В качестве температурно-чувствительного параметра было использовано соотношение интенсивностей люминесценции между ионами Tb^{3+} ($^5D_4-^7F_5$) и Eu^{3+} ($^5D_0-^7F_2$). Предложенное LIR было рассчитано с использованием интегральных интенсивностей излучения указанных переходов: $^5D_4-^7F_5$ (538–554 нм) и $^5D_0-^7F_2$ (608–614 нм), поскольку такой подход обеспечивает более надежное считывание по сравнению с LIR на основе точечных интенсивностей пиков [101]. На рисунке 2.91с показана температурная

зависимость LIR в диапазоне 30–80 °С. В выбранном температурном диапазоне LIR демонстрирует постепенное снижение, которое может быть аппроксимировано линейной функцией.

Аналогичные термометрические эксперименты были проведены и со смешанным нанокристаллическим образцом Tb+Eu. На рисунке 2.91d представлены спектры люминесценции смешанного люминофора при различных температурах. Видно, что наблюдаемые спектральные положения и относительные интенсивности линий люминесценции для смешанного порошка практически такие же, как и для солегированного. На рисунке 2.91e показано монотонное изменение интенсивностей линий $^5D_4-^7F_5$ (уменьшение) и $^5D_0-^7F_2$ (увеличение) с ростом температуры. Рассчитанное LIR для смешанного Tb0.01+Eu0.2 образца также демонстрирует линейный спад (рисунок 2.91f).

Относительная тепловая чувствительность S_T постепенно увеличивается с ростом температуры как для солегированного, так и для смешанного образцов: 0.77–1.25 % °С⁻¹ (TbEu) и 0.82–1.37 % °С⁻¹ (Tb+Eu). Температурное разрешение для солегированного люминофора TbEu было получено $\delta T = 0.3$ °С при 30 °С. Смешанный образец Tb+Eu демонстрирует несколько худшее значение: $\delta T = 0.4$ °С при 31 °С.

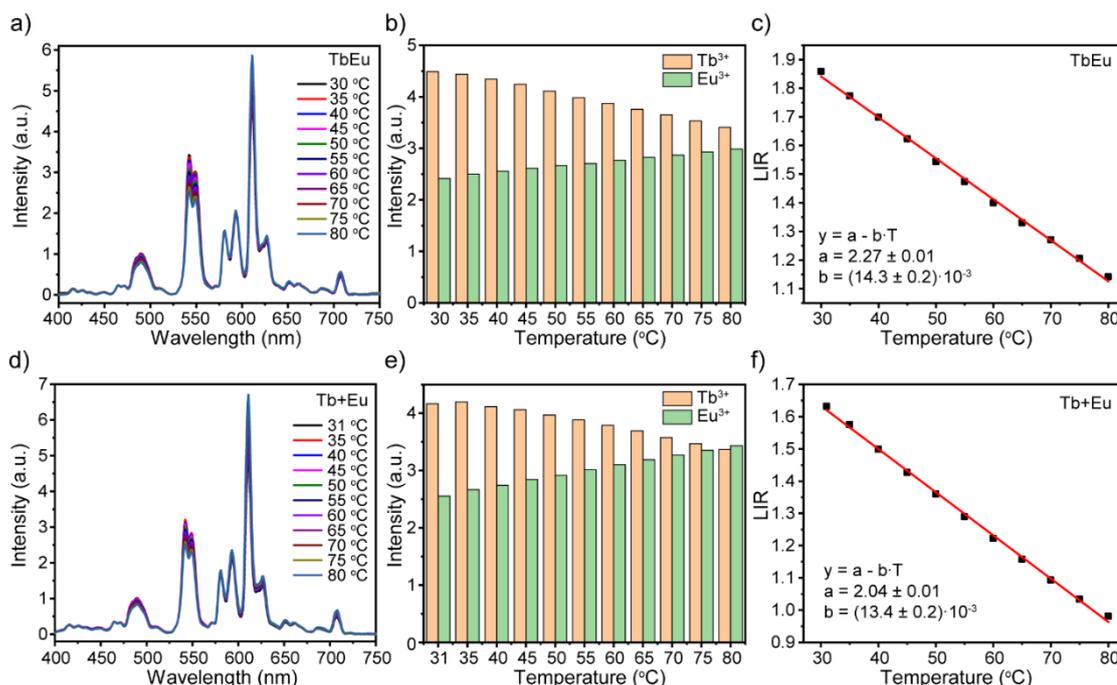


Рисунок 2.91 – Спектры люминесценции образцов а) солегированного и d) смешанного $Gd_2O_3:Tb^{3+}/Eu^{3+}$, измеренные при различных температурах ($\lambda_{ex} = 310$ нм); температурная зависимость интегральных интенсивностей переходов Tb^{3+} и Eu^{3+} для образца b) солегированного и e) смешанного $Gd_2O_3:Tb^{3+}/Eu^{3+}$; температурная зависимость LIR для образца c) солегированного и f) смешанного $Gd_2O_3:Tb^{3+}/Eu^{3+}$

Солегированные и смешанные нанокристаллические порошки $Gd_2O_3:Tb^{3+}/Eu^{3+}$ могут обеспечить точное тепловое зондирование, которое может быть использовано в

микроэлектронике. В качестве доказательства концепции была проведена дистанционная термометрия микроэлектронного компонента (резистора) на печатной плате, с использованием как солегированного, так и смешанного образцов. Для проведения люминесцентного термозондирования был приготовлен коллоидный раствор люминофоров в изопропиловом спирте и нанесен тонким слоем на верхнюю часть резистора. Температура резистора изменялась с помощью регулировки электрической мощности в диапазоне 0-120 мВт. Спектры люминесценции измерялись при каждой приложенной мощности (рисунки 2.92a и 2.92c), а температура резистора была получена с помощью тепловых калибровок, представленных ранее (рисунки 2.92b и 2.92d).

Помимо люминесцентной термометрии, температура резистора была измерена также инфракрасной камерой Fluke Ti32 и термопарой. Для калибровки инфракрасной камеры при измерении температуры использовалась излучательная способность поверхности резистора (0,93). Анализируя результаты, можно сделать вывод, что значения температуры, полученные с помощью люминесцентной термометрии и инфракрасной камеры, хорошо совпадают, в то время как термопара сильно занижает значение температуры. Разница в температурах, определенных разными методами, достигает 14 °С. Это можно объяснить охлаждением резистора через тепловой контакт с термопарой во время измерения температуры. Такое поведение наглядно демонстрирует непригодность контактной термометрии для малых объектов. Далее, в качестве контрольного метода теплового зондирования применялась только инфракрасная термография.

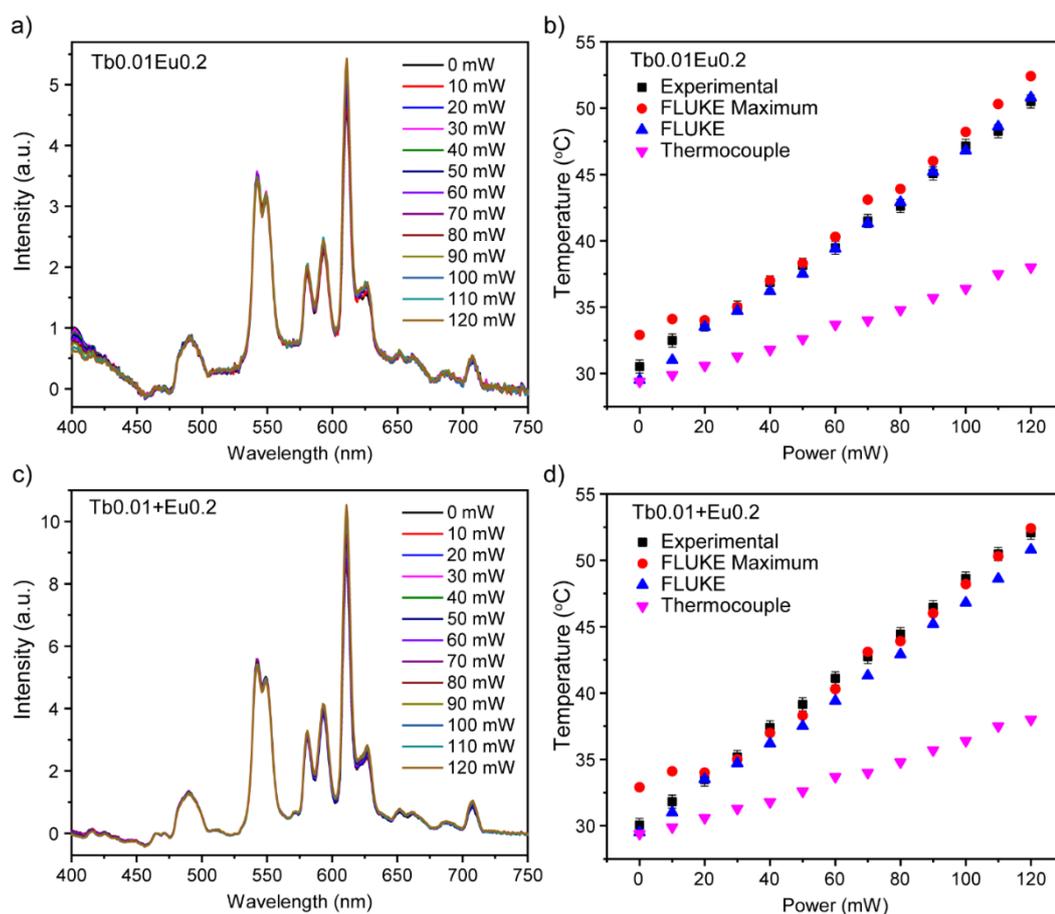


Рисунок 2.92 – Спектры люминесценции а) солегирированного и с) смешанного образцов $Gd_2O_3:Tb^{3+}/Eu^{3+}$, осажденных на резистор при различной приложенной электрической мощности; б), d) температура резистора, полученная с помощью люминесцентной термометрии, инфракрасной термографии и термопары

В качестве наглядного примера современной широко распространенной микроконтроллерной платы была выбрана Arduino Uno с микроконтроллером Microchip ATmega328P. Было установлено, что различные вычислительные задачи не приводят к заметному нагреву микроконтроллера - температура увеличивается не более чем на 10 °С. Поэтому для значительного нагрева Arduino использовалась в качестве источника напряжения для резисторов ($R = 22 \text{ Ом}$), подключенных к выводам микроконтроллера.

Температура микроконтроллера измерялась с помощью люминесцентной и инфракрасной термографии. Для люминесцентной термометрии на поверхность микроконтроллера был нанесен тонкий слой люминофора. Фотографии микроконтроллера с нанесенным люминофором при дневном свете и в процессе измерения показаны на рисунках 2.93а и 2.93б. На рисунке 2.93с показано тепловое изображение работающего микроконтроллера с 3 резисторами. Температуры, полученные для разного количества нагруженных резисторов, представлены на рисунках 2.93d и 2.93е. Люминесцентная термометрия проводилась с использованием солегирированных и смешанных люминофоров $Gd_2O_3:Tb^{3+}/Eu^{3+}$. Видно, что температуры, измеренные различными методами, хорошо

совпадают. Единственное несоответствие наблюдалось для микроконтроллера с осажденным солегирированным TbEu образцом, на который было нагружено 4 резистора. Учитывая линейный характер роста температуры с увеличением количества резисторов, можно сделать вывод, что температура, полученная методом люминесцентной термометрии, была завышена.

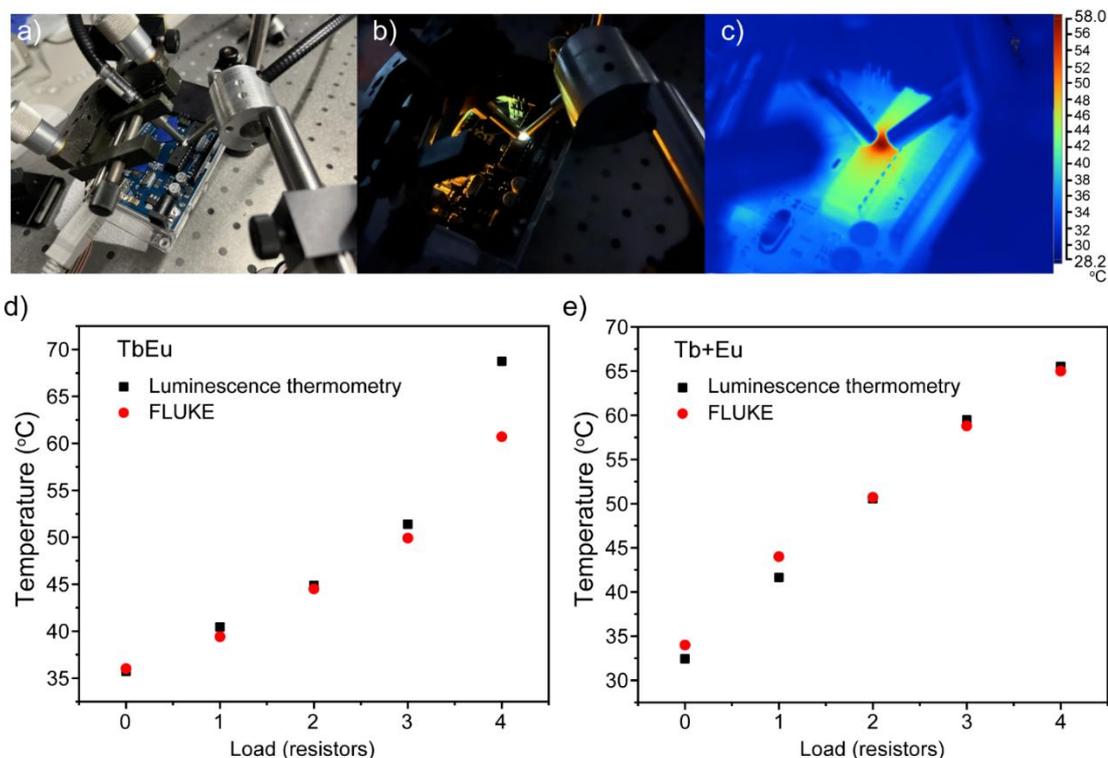


Рисунок 2.93 – Фотографии установки при а) дневном свете, б) люминесценции и в) тепловое изображение Arduino Uno с образцом $Gd_2O_3:Tb^{3+}/Eu^{3+}$ нанесенным на микроконтроллер; д), е) температура микроконтроллера, измеренная с помощью люминесцентной термометрии и инфракрасной термографии

Люминесцентная термометрия в ходе циклических экспериментов, включающих последовательное включение и выключение напряжения на выходных контактах Arduino Uno, нагруженных резисторами, позволяет получить информацию об изменении температуры во времени. Различные режимы работы были изучены с точки зрения мониторинга температуры. Сначала между периодами «включения» было установлено достаточное время (15 мин) (рисунки 2.94а-с). В этом случае было обнаружено, что между активными циклами микроконтроллер остывает почти до начальной температуры. Такое поведение было подтверждено тепловыми измерениями люминесценции как солегирированного, так и смешанного образцов.

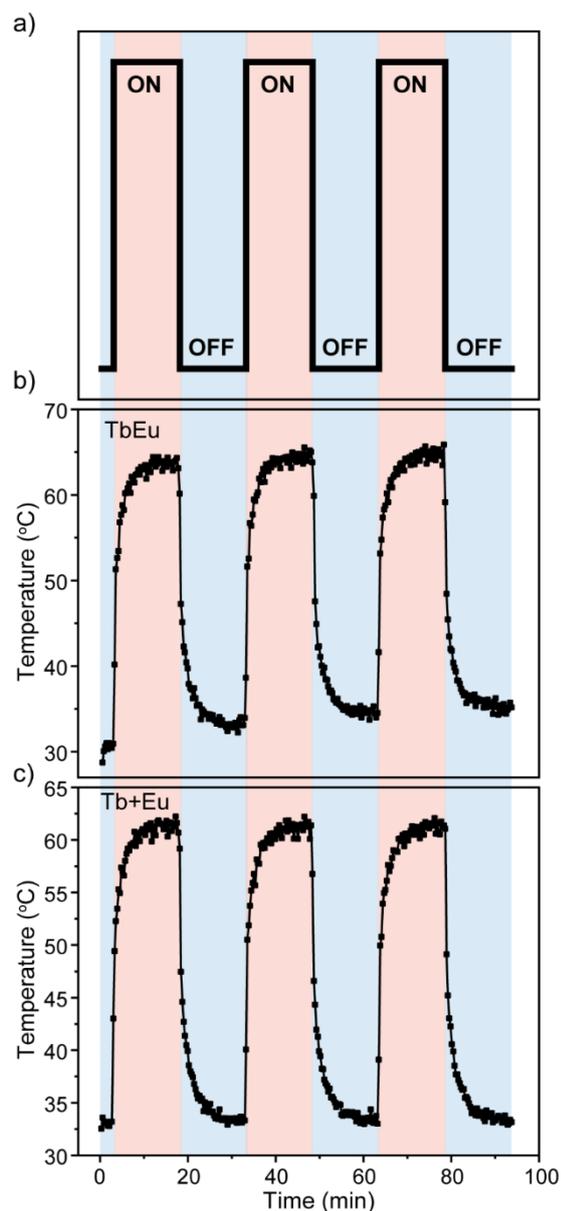


Рисунок 2.94 – а) Схема циклических измерений температуры; температура микроконтроллера Arduino Uno, измеренная методом люминесцентной термометрии для б) солегированного и с) смешанного образцов $Gd_2O_3:Tb^{3+}/Eu^{3+}$

Кроме того, были проведены измерения более коротких циклов, в которых периоды включения и выключения значительно сократились (рисунки 2.95а-с). Видно, что 2 мин «выключения» недостаточно для охлаждения микроконтроллера до начальной температуры. Таким образом, работа в данном режиме приводит к постепенному нагреву электронных компонентов даже между активными фазами.

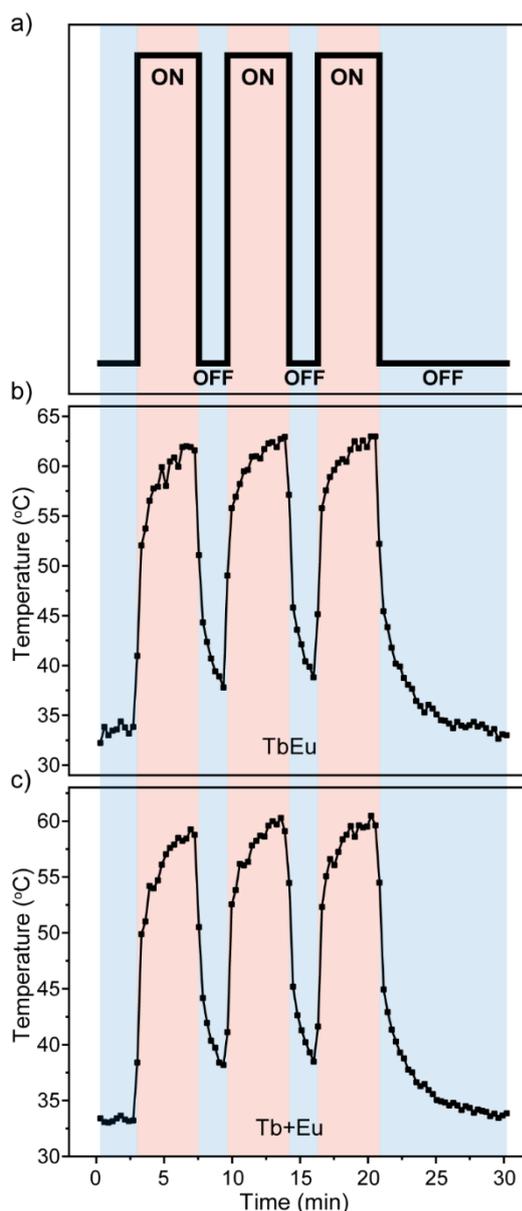


Рисунок 2.95 – а) Схема измерений температуры для коротких циклов; температура микроконтроллера Arduino Uno, измеренная методом люминесцентной термометрии на образцах б) солегированным и с) смешанным $Gd_2O_3:Tb^{3+}/Eu^{3+}$

2.16 Лазерный комплекс РЦ ОЛМИВ: Часть 7. Взаимодействие лазерного излучения с газовыми средами

История и развитие человечества неразрывно связаны с познанием окружающего мира и одной из основных проблем, волновавших человека на протяжении веков, является вопрос о том, из чего состоит материя вокруг нас. Идея о существовании атомов - мельчайших неделимых частиц, впервые была сформулирована древнегреческими философами Левкиппом, Демокритом и Эпикуром. В XVII веке эта идея получила продолжение в трудах французских философов П. Гассенди и Р. Декарта, английского химика Р. Бойля. И уже в XX веке на основе работ немецких физиков В. Гейзенберга и М.

Борна, австрийского физика Э. Шрёдингера и английского физика П. Дирака создана современная квантово-механическая теория атома [102].

Одним из мощнейших инструментов исследования законов атомной физики является изучение спектров электромагнитного излучения, которые возникают при переходах между энергетическими уровнями в атомах и молекулах, а также образованных из них макроскопических объектах. Таким исследованием занимается раздел физики, называемым спектроскопией, в широком смысле спектроскопия занимается изучением спектров различных видов излучения.

В зависимости от вида изучаемого спектра, таких как эмиссия, поглощение, отражение, рассеяние и люминесценция — различают соответствующие виды спектроскопии, например, спектроскопия поглощения, спектроскопия комбинационного рассеяния, спектроскопия отражения и т.д.

Одним из важнейших применений спектроскопии является исследование энергетической структуры атомов, молекул и макроскопических тел, образованных из них, а также свойств и возможностей, которые такие исследования предоставляют.

В данной методической статье будет рассмотрен спектроскопический метод изучения двух видов взаимодействия лазерного излучения с газовыми средами — сверхизлучение в парах Rb и ионизация холодных атомов лазерным излучением.

2.16.1 Сверхизлучение в парах Rb

Сверхизлучением (СИ) называется кооперативное спонтанное излучение фотонов группой атомов и является одним из важнейших когерентных оптических эффектов. В режиме СИ ансамбль из N возбужденных атомов излучает в течение времени $\tau_s \sim \tau_0 N$, где τ_0 — время излучения единичного атома. Отсюда также следует, что интенсивность излучения I возрастает и пропорциональна N^2 . Это два основных отличия СИ от обычного спонтанного излучения, где $\tau \sim \tau_0$ и $I \sim N$, что объясняется появлением фазовых корреляций между атомами в случае СИ, в то время как, в случае обычного излучения фазовые корреляций отсутствуют.

Сверхизлучение характеризуется временной задержкой $t_0 \sim \tau_s \ln(N)$, возникающей между актом возбуждения и актом высвечивания СИ, а также выраженной направленностью СИ вдоль оси возбуждения. Временная задержка СИ является следствием необходимости наличия конечного времени, необходимого для фазировки атомных диполей. Все описанные выше результаты являются справедливыми для систем, размеры которых не превышают длину волны возбуждающего излучения, для более протяженных

систем длительность импульса пропорциональна $\tau_s \sim \tau_0 n_0 \lambda^2 l$, где n_0 – концентрация возбужденных атомов, λ – длина волны излучения, l – длина образца.

Основным отличием СИ от других известных коллективных эффектов (затухание свободной поляризации, фотонное эхо и др.) является наличие корреляций между состояниями частиц – согласованность фаз волновых функций, в результате чего вся система ведет себя как единое целое.

Скоррелированный атомный ансамбль можно получить, например, воздействуя на систему резонансным лазерным импульсом. Стоит отметить, что накачка должна быть кратковременной, и атомная система должна оставаться когерентной в течение всего процесса [103].

Эффект сверхизлучения был теоретически предсказан в 1954 году американским физиком Робертом Дикке в работе [104]. Для описания СИ он использовал модель атомного диполя. Идея модели состоит в том, что под действием электромагнитного излучения атом поляризуется, и может быть описан как электрический диполь. В момент времени следующий за возбуждением будет происходить спонтанное излучение атомов и если между атомами расстояние допускает диполь-дипольное взаимодействие, то будет происходить корреляция направления и фаз дипольных моментов каждого атома, в следствии чего волновые функции атомов согласуются, и система становится когерентной. Такую систему можно описать как единый диполь.

Первая экспериментальная демонстрация эффекта СИ была предложена Скрибановичем и др. в 1973 году [105]. Эксперимент проводился над фтористым водородом HF , СИ наблюдалось в инфракрасной области спектра и было связано с кооперативным спонтанным переходом между вращательными подуровнями молекулы.

На настоящий момент было проведено большое количество экспериментальных и теоретических работ по изучению СИ в различных диапазонах длин волн. Первое наблюдение этого эффекта в парах рубидия было сообщено в 1979 году в работе [106]. При лазерном возбуждении уровней $6P$ в естественной изотопной смеси атомов Rb наблюдалось СИ от некоторых переходов на нижние уровни. СИ был получен на переходах $6P-6S$ и $6P-4D$. В работах [107-109] экспериментально наблюдали инфракрасные импульсы СИ на длинах волн 5,23 мкм, 1,37 мкм и 1,32 мкм на переходах $5D_{5/2}-6P_{3/2}$, $6S_{1/2}-5P_{3/2}$ и $6S_{1/2}-5P_{1/2}$ соответственно. В работе [110] сообщают о наблюдении когерентных импульсов УФ-света путем когерентного рассеяния ИК-импульсов в парах атомов рубидия на переходе $12P-5S$. Также в работе [111] проводилась демонстрация перехода от так называемой связанной суперфлуоресценции к СИ в рубидии на длине волны 420,2 нм. Проведено исследование зависимости интенсивности СИ от формы облака пара рубидия в [112]. Результаты

показали, что интенсивность при цилиндрической форме больше, чем при сферической. В этой же работе экспериментально наблюдали задержку между входным импульсом и СИ как функции плотности атомов за счет загрузки различного числа атомов в магнитооптическую ловушку.

Задержка между входным импульсом и СИ была исследована в [113], как функция плотности возбужденных атомов путем изменения энергия входного импульса и температуры пара. Порядок величины задержки равен сотням пикосекунд.

В данной работе атомы термального пара рубидия возбуждаются двухфотонной накачкой из основного $5S_{1/2}$ -состояния в $5D_{5/2}$ -состояние через промежуточный уровень $5P_{3/2}$. Этот переход обусловлен лазерными импульсами 778 нм длительностью 100 фс. Возбужденные атомы распадаются на состояние $6P_{3/2}$ а затем до состояния $5S_{1/2}$ с испусканием электромагнитного излучения на длине волны 420,2 нм. Именно излучение на переходе $6P_{3/2}-5S_{1/2}$ будет исследоваться (рисунок 2.96).

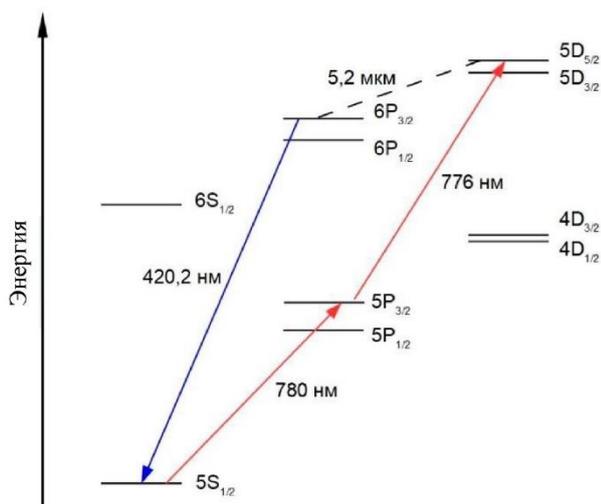


Рисунок 2.96 – Энергетическая схема уровней Rb

Экспериментальная схема установки изображена на рисунке 2.97. Лазерный комплекс (1) состоит из титан сапфирового лазера Coherent Mira 900 и APE PulseSwitch (прореживатель частоты). Лазер испускает импульс длительностью 100 фс на длине волны $\lambda=778$ нм со спектральной шириной $\Delta\lambda=8$ нм, с частотой повторения 54,5 МГц, прореживатель частоты снижает частоту повторения до 545 кГц. Далее возбуждающее излучение проходит через прозрачную пластинку (3), где часть излучения отражается и направляется на детектор излучения №1 (5), который передает электрический сигнал на схему совпадений (13). После прохождения пластинки (3) свет проходит через устройство (4), с помощью которого регулируется мощность излучения.

Далее свет фокусируется линзой (6) с фокусным расстоянием 50 см на кювету с рубидием (8). Кювета подогревается от печки и представляет собой стеклянный цилиндр с диаметром $d=2$ см и длиной $L=15$ см. Получившееся излучение из кюветы фокусируется линзой (9) с фокусным расстоянием 15 см на монохроматор (11). Монохроматор настроен на частоту 420,2 нм. С монохроматора излучение поступает на детектор излучения №2 (12). Электрический сигнал из детектора излучения №2 поступает в схему совпадений (13). Элементы схемы (2), (7) и (10) – зеркала.

Рассмотрим схему чуть подробнее. Момент регистрации импульса на детекторе №1 может быть использован как начало отсчета при временном описании излучения, пришедшего на детектор №2. Схема совпадений работает таким образом, что она включается в момент регистрации света на детекторе №1 (стартовый сигнал) и выключается в момент регистрации света на детекторе №2 (стоповый сигнал). Этот процесс повторяется достаточное для уверенной регистрации количество раз, приводя каждый раз к различным значениям времени задержки. Каждый импульс записывается на графике со своим временем. Таким образом, получается вероятность обнаружения фотона с определенным временем излучения.

Устройство (4), с помощью которого регулируется мощность излучения, представляет конструкцию из фазовой пластинки $\lambda/2$ и поляризационного кубика. Регулировка интенсивности осуществляется вращением полуволновой пластинки. Значение интенсивности измеряется фотодетектором MenioSystems FPD 510-FV.

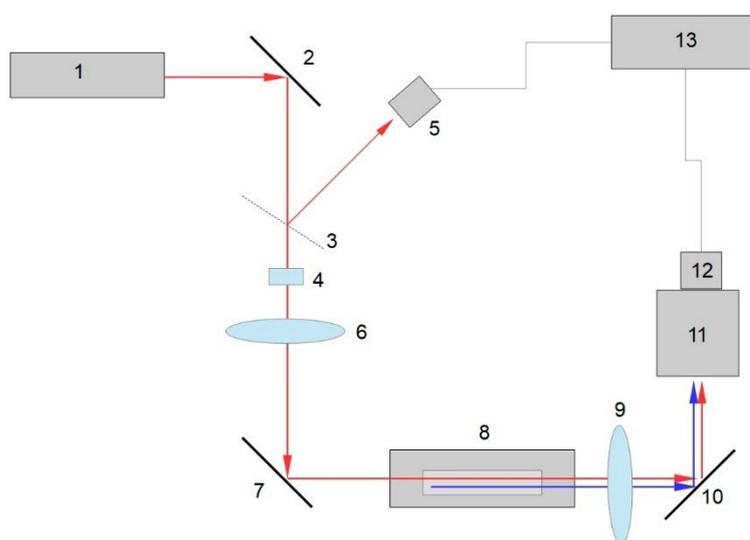


Рисунок 2.97 – Схема экспериментальной установки по измерению кинетики излучения

Результаты соответствующих измерений представлены на рисунке 2.98. При относительно низкой температуре (60C^0) кинетика люминесценции характеризуется медленным нарастанием и спадом, что соответствует медленному заселению и распаду

уровня $6P_{3/2}$. При увеличении температуры до 100 C° уровень $6P_{3/2}$ быстро заселяется за счёт сверхизлучения с уровня $5D_{5/2}$ и медленно распадается. Уменьшение времени жизни связано с увеличением числа столкновений в следствии нагрева, что соответствует увеличению концентрации насыщенных паров Rb. Дальнейшее увеличение температуры приводит к сверхизлучению с уровня $6P_{3/2}$ и кинетика излучения приобретает импульсный характер.

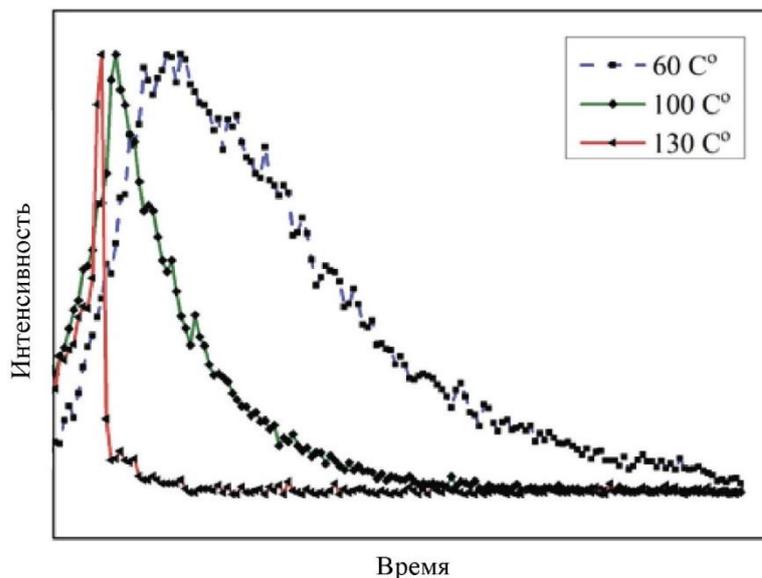


Рисунок 2.98 – Кинетика люминесценции на длине волны 420 нм при различных температурах

Данное сверхизлучение характеризуется высокой (относительно люминесценции) интенсивности и направленностью излучения, а также высокой степенью когерентности. Фотографии сверхизлучения представлены на рисунке 2.99 и рисунке 2.100.



Рисунок 2.99 – Фотография кюветы со сверхизлучением Rb на длине волны 420 нм

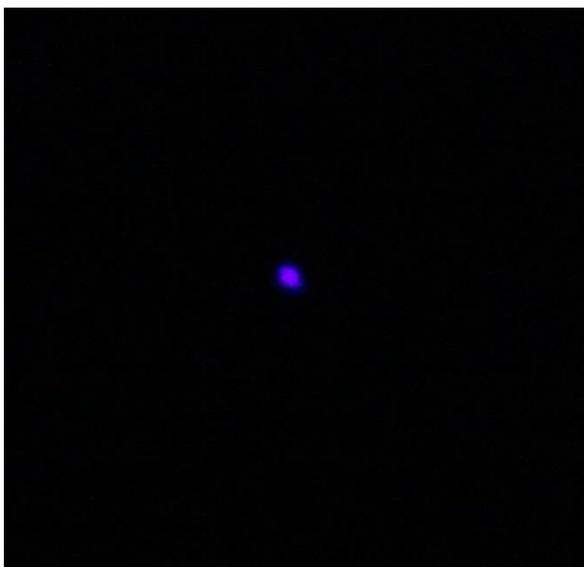


Рисунок 2.100 – Фотография луча сверхизлучения на удаленном экране

2.16.2 Ионизация холодных атомов лазерным излучением

Для проведения эксперимента по взаимодействию холодных атомов Rb87 с лазерным излучением, была использована магнито-оптическая ловушка (МОЛ) MiniMOT™ Torica Photonics. Описание принципа действия и устройство данной ловушки описано в предыдущей методической статье (см. Лазерная часть 6. Магнитооптическая ловушка).

В данной работе измерялось время разлета облака холодных атомов. Разлет атомов происходил вследствие взаимодействия атомов в ловушке с интенсивным лазерным излучением энергия фотонов которого превышала порог ионизации атомов Rb, находящихся в возбужденном состоянии. В качестве источника излучения использовался лазер Coherent CUBE 448nm. Экспериментальная схема установки по измерению времени разлета холодных атомов Rb представлена на рисунке 2.101. В начальный момент времени несфокусированное лазерное излучение направляется на шаттер, в следующий момент времени, синхронизированный с приемной системой, состоящей из монохроматора и ФЭУ, шаттер открывается и лазерное излучение попадает на облако холодных атомов в следствии чего происходит ионизация и разлет атомов из облака. Приемная система детектирует сигнал люминесценции от облака атомов Rb в зависимости от времени, прошедшего с открывания шаттера. Время открывания шаттера считается малым по сравнению с временем разлета. Фотография установки представлена на рисунке 2.102.

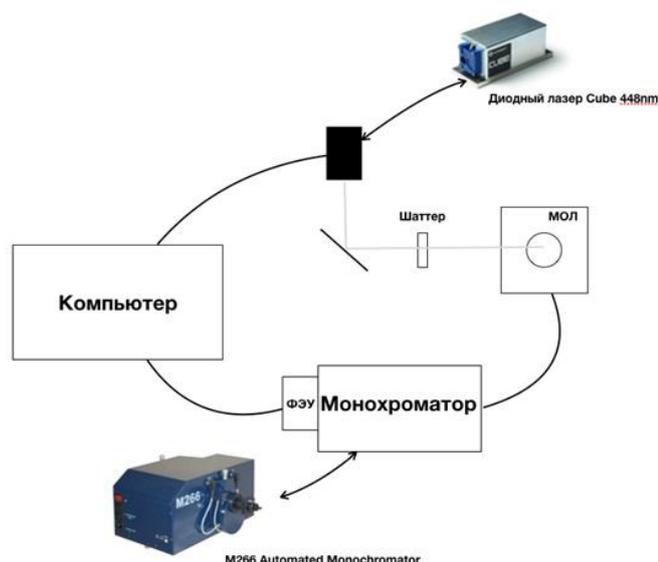


Рисунок 2.101 – Схема экспериментальной установки по изучению времени разлета атомов

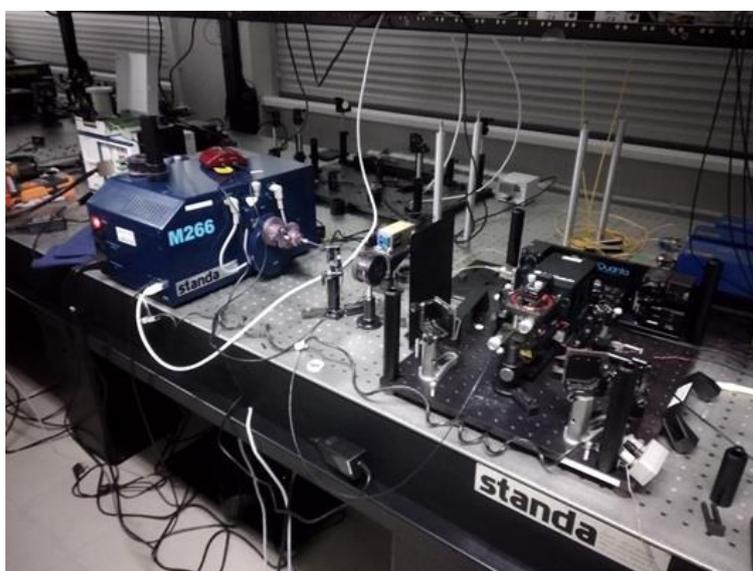


Рисунок 2.102 – Фотография экспериментальной установки по изучению времени разлета атомов

Результаты экспериментальных данных представлены на рисунке 2.103. Поведение каждой кривой характеризуется уменьшением времени разлета с увеличением мощности ионизирующего излучения, что, очевидно, связано с увеличением числа фотонов, участвующих во взаимодействии. Соответственно, чем больше фотонов попадает в единицу времени на ансамбль атомов, тем больше атомов из ансамбля ионизируется в единицу времени.

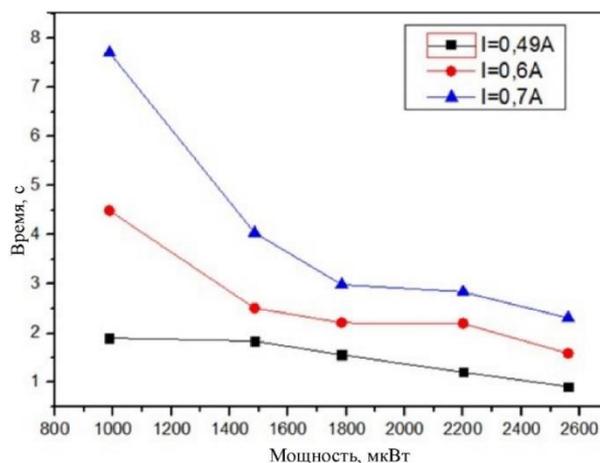


Рисунок 2.103 – Зависимость времени разлета атомов от мощности ионизирующего излучения при различных значениях силы тока

Увеличение времени разлета с увеличением сил тока, подающегося на катушки Геймгольца, связано с увеличением концентрации атомов ансамбля. Таким образом, увеличивается число взаимодействий, требуемое для разлета всех атомов из облака.

02

2.17 Метод спектроскопии комбинационного рассеяния света для изучения структурных особенностей стекол системы Ga-Ge-S

В настоящее время оптические кабельные системы, используемые в качестве средств телекоммуникаций, находятся вне конкуренции, как по объему передаваемой информации, так и по темпам развития. Волоконная база эры глобальной информатизации сложилась в результате впечатляющих достижений последних десятилетий в сфере высоких технологий. Быстрый прогресс волоконных линий связи стал возможным благодаря одновременному развитию волоконных усилителей и полупроводниковых лазеров. Основные усилия в настоящее время направлены на создание усилителей для существующих волоконно-оптических линий связи ближнего ИК диапазона и разработку таких устройств на средний ИК диапазон. В этих диапазонах в качестве оптических материалов используются кварцевые, фторидные, халькогенидные и др. матрицы, активированные трехвалентными ионами редкоземельных элементов (эрбия Er^{3+} , иттербия Yb^{3+} , неодима Nd^{3+} , празеодима Pr^{3+} , и др.).

В ионах редкоземельных элементов имеет место сильное перекрытие энергетических областей, соответствующих четвертому и пятому электронным слоям. Под действием нескомпенсированного локального электрического поля в матрице стекла электронные уровни примесных ионов расщепляются на подуровни (эффект Штарка). В результате снимаются запреты на многочисленные электрические дипольные переходы,

значительная часть которых находится в интересующей нас ближней и средней ИК области. Наибольшее внимание в настоящее время привлекают переходы $^1G_4 - ^3H_5$ празеодима и $^4I_{13/2} - ^4I_{15/2}$ эрбия, позволяющие реализовать усиление в диапазоне минимальных оптических потерь квантовых волоконных световодов ($\lambda \approx 1.55$ мкм).

В связи с этим, длительное время наблюдается повышенный интерес к исследованиям ионов редких земель в полупроводниковых матрицах различной природы. Одной из решаемых задач в этих исследованиях является создание гибридного полупроводникового лазера (с инжекционной накачкой и непрямым фотовозбуждением через поглощение на переходе валентная зона - зона проводимости). В рамках решения этой задачи необходимо решить два принципиальных вопроса: изучить механизмы передачи энергии между полупроводниковой матрицей и редкоземельным ионом и определить и научиться управлять люминесцентными (а в конечном итоге и генерационными) характеристиками редкоземельного иона в полупроводниковой среде.

Перспективными полупроводниковыми материалами, могут быть новые материалы квантовой электроники - халькогенидные стекла, активированные редкоземельными ионами. Халькогенидные стекла обладают рядом свойств, необходимых при разработке активных сред нового класса: возможность управлять шириной запрещенной зоны и возможность активации редкоземельными ионами практически без изменения и потерь оптических и полупроводниковых свойств основы.

2.17.1 Методика измерения спектров комбинационного рассеяния света

Существует несколько способов возбуждения комбинационного рассеяния света в образцах различной фазы. В зависимости от размеров, формы, оптических свойств (прозрачность в измеряемом диапазоне длин волн, полированность сторон), фазового состояния образца и т.д., могут применяться следующие способы освещения:

- освещение под углом 90° для образцов, имеющих форму параллелепипеда, либо помещенных в пробирки жидкостей, с хорошей прозрачностью в измеряемом диапазоне длин волн. Таким образом, возбуждается довольно большой объем образца и, как следствие, увеличивается интенсивность регистрируемого сигнала;

- освещение на просвет порошкообразных образцов, спрессованных в таблетки малой толщины. Толщина таблеток подбирается таким образом, чтобы проходящий лазерный луч полностью рассеивался, но оставалась возможность регистрировать КР-сигнал;

- обратное рассеяние применяется в случае непрозрачных образцов, полностью поглощающих лазерную возбуждающую линию. В этом случае лазерный луч фокусируется

на поверхности образца либо обычной тонкой линзой (тогда происходит возбуждение малого "точечного" участка поверхности), либо цилиндрической линзой (в этом случае возбуждается узкая полоска поверхности);

- освещение под углом 45° . Представляет собой одну из конфигураций обратного рассеяния. Этот способ освещения позволяет в большей степени, чем предыдущий, избавиться от паразитного отраженного от поверхности образца лазерного излучения.

При исследовании халькогенидных стекол, активированных редкоземельными ионами, было обнаружено, что в области прозрачности в видимом диапазоне на спектр КР накладываются линии люминесценции РЗИ. Поэтому для возбуждения ХГС, активированных Er^{3+} использовалась линия 476.5 нм. Эта линия лежит за краем фундаментального поглощения (~ 500 нм) ХГС, активированных Er^{3+} , т.е. в непрозрачной области. Поэтому был выбран вариант обратного рассеяния с освещением под углом 45° . Схема освещения представлена на рисунке 2.104.

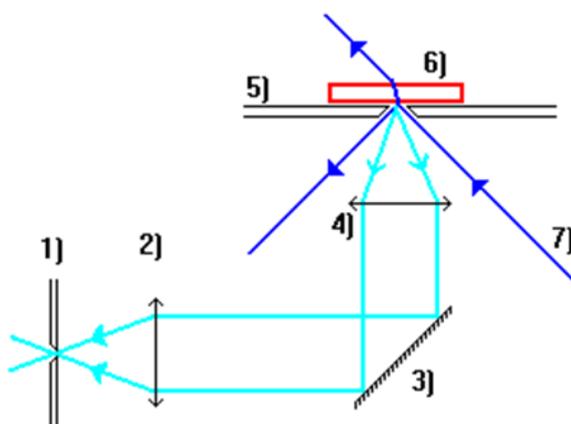


Рисунок 2.104 – Оптическая схема возбуждения спектров КР в исследуемых образцах при освещении под углом в 45°

(1) входная щель монохроматора; 2), 4) линзы коллиматора; 3) зеркало; 5) предметный столик с осветительным отверстием; 6) исследуемый образец; 7) возбуждающий лазерный луч)

Полученные спектры пересчитывались в единицы "см⁻¹" по формуле:

$$\omega = \frac{1}{\lambda_L} - \frac{1}{\lambda_S};$$

где λ_L - длина волны линии возбуждения, λ_S - длины волн регистрируемого спектра КР, ω - частота линии КР.

2.17.2. Методика обработки экспериментальных данных

Современный подход к проблеме связи между колебательными спектрами и структурой стекол, который ограничивается рассмотрением записанных экспериментально

КР спектров, является качественным подходом. Положение, амплитуда и форма спектральных линий в таких спектрах известны, но отличаются от истинных колебательных частот, интенсивностей и форм линий. Это различие связано с (I) оптической функцией, которая записывается экспериментально, а так же (II) с тем фактом, что записанный спектр определяется не только исследуемым материалом, но и условиями измерений. Качественные изучения КР спектров проводятся в основном в отношении новых типов стекол, для которых могут быть интересны даже примерные оценки положения и относительных амплитуд основных линий. Для традиционных неорганических типов стекол, наоборот, в основном интересны такие характеристики, как общее число полос внутри данного диапазона, точные частоты и интенсивности линий, а так же аналитическая форма линий. Эти свойства могут быть получены только из количественного анализа.

Количественный анализ КР спектров включает в себя несколько последовательных шагов. Первым шагом является преобразование записанного спектра в приведенный спектр, чьи параметры имеют физический смысл. Второй шаг связан с тем, что колебательные спектры неорганических стекол (не только оксидных, но халькогенидных и фторидных), как правило, многополосные, так что линии всегда перекрываются. Поэтому, в общем случае полная процедура количественной обработки данных должна включать разделение многополосного спектра на отдельные полосы.

2.17.2.1 Первый шаг преобразования данных

Основная причина искажения формы полос в записанных КР спектрах интенсивности $I(\omega)$ это эффект температурной заселенности возбужденных уровней. Эффект может быть устранен вычислением приведенного спектра:

$$I_{red}(\omega) = I(\omega) / [1 + N(\omega)].$$

Здесь $N(\omega) = [\exp(hc\omega / k_B T) - 1]^{-1}$ - коэффициент температурной заселенности Бозе-Эйнштейна, где ω - Рамановская частота, T - абсолютная температура образца, c - скорость света, h и k_B - постоянные Планка и Больцмана соответственно. Изменения в КР спектрах за счет температурной заселенности возбужденных уровней происходят только при малых волновых числах и несущественны при волновых числах, больших $\nu \approx 400 \text{ см}^{-1}$. Интенсивность линий записанного спектра КР связана с колебательной плотностью уровней не только через фактор температурной заселенности, но и через фактор $1/\omega$, действие последнего меньше, чем предыдущего.

Приведенные спектры необходимо использовать для устранения температурной зависимости, искажающей форму низкоэнергетических фононных пиков, например,

Бозоновских пиков, наблюдаемых в области $0-100 \text{ см}^{-1}$. Кроме того, приведенные спектры позволяют проводить сравнительный анализ форм и интенсивностей линий КР спектра, поскольку только линии приведенного спектра имеют физический смысл.

2.17.2.2. Второй шаг обработки данных

Вторым шагом является выделение отдельных линий из КР спектра стекла. Приведенные спектры нормируются на общую площадь под каждым спектром. После этого в каждом спектре выделяются отдельные линии, основываясь на предыдущих исследованиях КР спектров Ga и Ge содержащих сульфидных стекол. Низкочастотные КР спектры ($0-500 \text{ см}^{-1}$) имеют в первом приближении гауссо-подобную форму линий. На рисунке 2.105 представлен пример разложения Рамановского спектра на отдельные линии с использованием гауссовского приближения в стекле системы Ga-Ge-S.

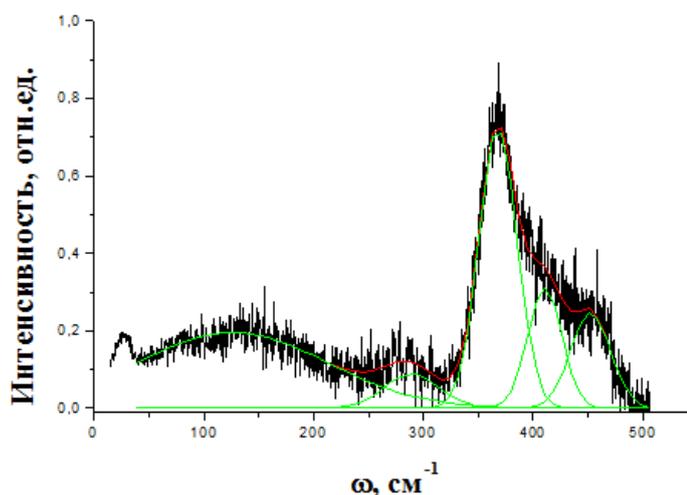


Рисунок 2.105 – Разделение КР спектров на отдельные линии в стекле системы Ga-Ge-S

2.17.3. Структура стекол системы Ga-Ge-S

Структура GeS_2 стекол относительно хорошо изучена. Основной структурной единицей является тетраэдр GeS_4 , который через связи S-S формирует 3D решетку.

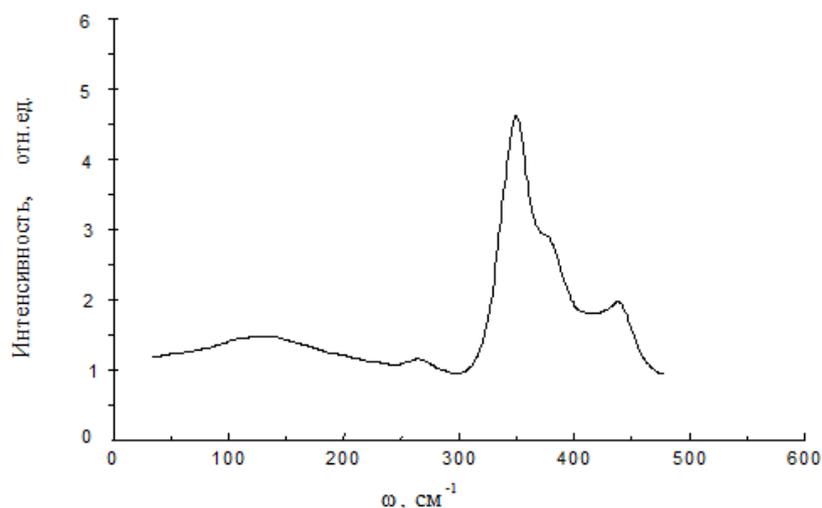


Рисунок 2.106 – Нормированный спектр КР стекла состава GeS_2

Спектр КР стекла GeS_2 включает четыре основные линии, соответствующие четырем основным колебаниям тетраэдра GeS_4 (рисунок 2.107). На КР спектре стекла состава GeS_2 (рисунок 2.106) самый высокоинтенсивный пик 360 см^{-1} соответствует симметричным колебаниям тетраэдральных молекул (рисунок 2.107а). Три другие линии с максимумами 135 , 410 и 170 см^{-1} связаны соответственно с симметричными деформационными (рисунок 2.107б), антисимметричными растягивающими (рисунок 2.107в) и антисимметричными деформационными (рисунок 2.107г) колебаниями.

Существует три возможных способа связи тетраэдров. Этим связям соответствуют три дополнительные линии на спектре КР. Линия 455 см^{-1} возникает в результате колебаний двух тетраэдров, связанных через серу вершинами (рисунок 2.107а). Вторая линия 390 см^{-1} соответствует колебаниям двух тетраэдров, связанных через серу гранями (рисунок 2.107б). И последняя линия 290 см^{-1} связана с колебаниями тетраэдров $\text{S}_3\text{Ge-GeS}_3$, вызванных изменениями состава стекла.

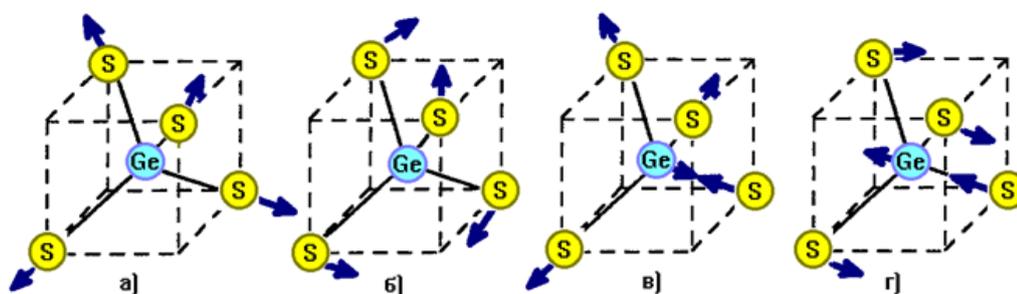


Рисунок 2.107 – Основные колебания тетраэдров GeS_4 (GaS_4)

Похожая структурная схема ожидается и для стекол состава $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2$. Ga_2S_3 формирует тетраэдры GaS_4 и участвует в формировании структуры стекла. Так как атомные массы Ga и Ge приблизительно одинаковы, то частота колебаний тетраэдров GaS_4

незначительно больше, чем частота колебаний тетраэдров GeS_4 . Поэтому пики колебаний GaS_4 и GeS_4 тетраэдров на спектре КР не разрешаются.

На рисунке 2.108 представлены приведенные нормированные спектры КР для стекол системы $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$. Из спектров видно, что при увеличении концентрации Ga_2S_3 от 5 до 30 мол.% интенсивность полосы в районе 290 см^{-1} растет. Образование тетраэдров GaS_4 из Ga_2S_3 приводит к дефициту серы в стекле, т.к. отношение S/Ga в Ga_2S_3 составляет 1,5, а для формирования тетраэдра необходимо 2. Поэтому интенсивность полосы 290 см^{-1} растет благодаря увеличению числа металл-металлических связей $\text{S}_3\text{Ge(Ga)-(Ga)GeS}_3$ при увеличении концентрации Ga_2S_3 (рисунок 2.109). Разрешить колебания, соответствующие галлий-галлий и германий-германий связям, невозможно из-за близких атомных масс. Однако, меньшая сила связи Ge-S и меньшая разность между электроотрицательностями Ge и S по сравнению с Ga-S (электроотрицательности Ga : 1.82, Ge : 2.02, S : 2.44) ведет к тому, что диссоциация связей Ge-S более вероятна. Поэтому линия 290 см^{-1} возникает в основном благодаря образованию $\text{S}_3\text{Ge-GeS}_3$ связей, а сера, изначально связывающая эти два тетраэдра, идет на формирование тетраэдра GaS_4 .

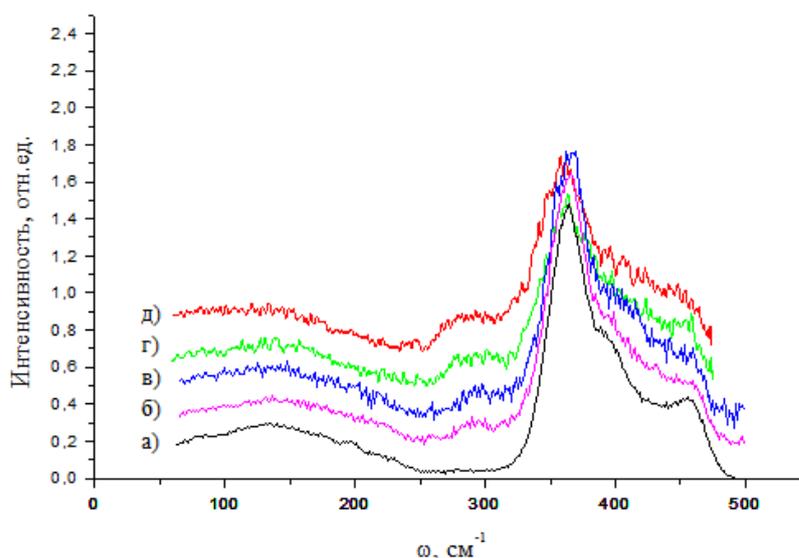


Рисунок 2.108 – Приведенные нормированные спектры КР стекол состава $(1-x)\text{GeS}_2\text{-}x\text{Ga}_2\text{S}_3$ с а) $x = 0.05$, б) $x = 0.15$, в) $x = 0.2$, г) $x = 0.25$, д) $x = 0.3$

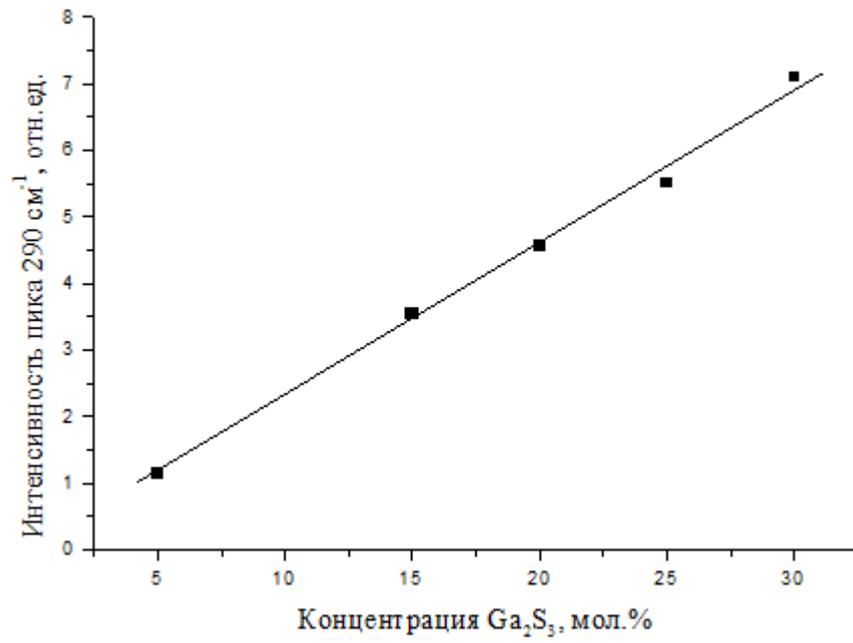


Рисунок 2.109 – Зависимость интенсивности пика 290 см⁻¹ от концентрации Ga₂S₃ в стеклах системы Ga₂S₃-GeS₂

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате выполнения проекта за все шесть этапов с 2019 по 2024 годы опубликовано 162 статьи в периодических изданиях, индексируемые в WoS и Scopus, 107 методических статей и 10 патентов федеральной службы по интеллектуальной собственности.

Отчеты за предыдущие пять этапов следующие: 1 этап (2019 г. ID Pure 45034490), 2 этап (2020 г. ID Pure 51098910), 3 этап (2021 г.) – ЕГИСУ НИОКТР 221121400229-2, 4 этап (2022 г.) – ЕГИСУ НИОКТР 222122800149-5, 5 этап (2023 г.) – ЕГИСУ НИОКТР 224020100071-3.

Представлены результаты методических разработок следующих ресурсных центров Научного парка СПбГУ: «Оптические и лазерные методы исследования вещества», «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования», «Физические методы исследования поверхности» и «Наноконструирование фотоактивных материалов».

Работа центра «Оптические и лазерные методы исследования вещества» была направлена, в том числе на прямое измерение кинетики образцов с использованием фемтосекундного лазерного комплекса, применение плазменной модификации для повышения смачиваемости гибких углеродных электродов, исследование методом комбинационного рассеяния света проб с областей славянских пергаменов, магнитооптическую ловушку, а также измерение молекулярного веса полимеров методом динамического рассеяния света. Показано применение спектроскопии диффузного отражения поверхности реструктурированной биологической ткани и спектроскопии комбинационного рассеяния света для изучения структурных особенностей халькогенидных стекол.

В ресурсном центре «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования» изучено применение калориметрических методов для исследования веществ с низкой теплопроводностью, расширение возможностей изотермической калориметрии, разработана методика проведения термогравиметрического анализа при контролируемой влажности и проведен комплексный термический анализ качества синтеза и степени очистки активных фармацевтических субстанций. Разработаны методики калориметрического исследования систем с фазовой неоднородностью, анализа комплексных физико-химических процессов с помощью модулированной дифференциальной сканирующей калориметрии, идентификации газообразных продуктов термодеструкции материалов методом квадрупольной масс-спектрометрии, прецизионного термического анализа полимерных и композиционных материалов, а также методика термического анализа смазочно-охлаждающих жидкостей.

В ресурсном центре «Физические методы исследования поверхности» детально рассмотрено магнетронное напыление металлов на примере напыления пленок алюминия, хрома, меди и вольфрама; получение высокочистых ориентированных подложек из серебра и золота на слюде в условиях сверхвысокого вакуума для синтеза и изучения новых материалов; неактивное магнетронное напыление оксидов на примере напыления пленок Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 и Ta_2O_5 .

В ресурсном центре «Нанопотоника» описана методика экспресс-контроля химического состава подложек в электронном микроскопе, проведено измерение сечения сфокусированного лазерного луча, исследовано оптическое картографирование спиновой подсистемы среды при помощи спектроскопии поляризационных флуктуаций.

В рамках проекта коллективом авторов разработана линейка новых материалов и серия современных методик, позволяющих заинтересовать потенциальных пользователей, как научного, так и промышленно-технологического сектора.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Mano T., Koguchi N. Nanometer-scale GaAs ringstructure grown by droplet epitaxy// Journal of Crystal Growth. – 2005.
2. Wang Zh.M, Liang B.L., Sablon K.A., Salamo G.J. Nanoholes fabricated by self-assembled gallium nanodrink on GaAs (100)// Applied Physics Letters. - 2007.
3. Atkinson P., Zallo E., Schmidt O.G. Independent wavelength and density control of uniform GaAs/AlGaAs quantum dots grown by infilling self-assembled nanoholes// Journal of Applied Physics. – 2012.
4. Deribina E.I., Murzin A.O., Bashegurova E.A., Samsonova A.Yu., Lozhkin M.S., Lovcjus V.A., Eliseev S.A., Efimov Yu.P., Kapitonov Yu.V. Spatially-resolved emission of GaAs/AlGaAs quantum dots grown by nanohole-filled droplet epitaxy// Physical Review B.- 2023.
5. Елисеев С.А., Ефимов Ю.П., Ловцюс В.А. Метод создания Брэгговского зеркала. Учебно-методическое пособие СПбГУ, 2017.
6. Елисеев С.А., Ефимов Ю.П., Ловцюс В.А. Калибровка и измерение ростовых параметров МПЭ. Учебно-методическое пособие СПбГУ, 2021.
7. Zavoisky E. Spin-magnetic resonance in paramagnetics - №9. – P.245.
8. Альтшуллер С.А., Козырев Б.М. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. Изд. 2-е, перераб. – М: Наука, 1972.
9. Abragam A., Bleaney B. Electron paramagnetic resonance of transition ions, Oxford Classic Texts in the Physical Sciences, Oxford University Press, London, England, 2012.
10. Suter D. Optical detection of magnetic resonance// Magn. Reson. – 2020- №1.
11. Запаский В. С., Козлов Г. Г. Эволюция оптических методов детектирования намагниченности. УФН 187. – 2017. – С. 675–686.
12. Asawa C. K., Satten R. A. Direct optical detection of the ground-state population changes of neodymium in ethylsulfate crystals// Phys. Rev. – 1962 – Vol. 127. – P. 1542.
13. Александров Е. Б., Запаский В. С. Оптическая регистрации ЭПР иона Tm^{2+} в кристаллах типа флюорита в малых магнитных полях// ФТТ – 1977. - том 19. - вып. 10. - С. 3083-3091.
14. Yelin S. F., Sautenkov V. A., Kash M. M., Welch G. R., Lukin M. D. Nonlinear optics via double dark resonances// Physical Review- 2003. - Vol. 68. - №. 6.
15. Bell W. E., Bloom A. L. Optically driven spin precession// Phys. Rev. Lett. – 1961. - №. 6. – P. 280–281.

16. Takagi Y., Miyazaki S., Minamihara R., Makino T., Fujimoto K., Yamada J., Nakatsuji S. Direct detection of optically-induced microwave spin precession in Fe(III) halogenates// *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* – 2007. – P. 317.
17. Alexandrov E. B., Auzinsh M., Budker D., Kimball D. F., Rochester S. M., Yashchuk V. V. Dynamic effects in nonlinear magneto-optics of atoms and molecules: review// *Journal of the Optical Society of America* – 2005. - Vol. B 22.
18. Pedreros F. B., Bonaccini D. C., Budker D., Centrone M., Hellemeier J., Hickson P., Holzlohner R., Rochester S. Polarization-driven spin precession of mesospheric sodium atoms// *Optics Letters* – 2018. - Vol. 43.
19. Манухова А. Д. Спектроскопия поляризационных флуктуаций как инструмент исследования полупроводниковых наноструктур. Методическое пособие. СПбГУ, 2017.
20. Козлов Г. Г., Рыжов И. И., Кавокин А. В., Запаский В. С. Развитие лазерной спектроскопии спиновых шумов. *УФН* 194. – 2024. – С. 268–290.
21. Строганов Б. В. Оптическое картографирование спиновой подсистемы среды при помощи спектроскопии поляризационных флуктуаций. Методическое пособие. СПбГУ, 2023.
22. Kamenskii A. N., Greulich A., Ryzhov I. I., Kozlov G. G., Bayer M., Zapasskii V. S. Giant spin-noise gain enables magnetic resonance spectroscopy of impurity crystals// *Phys. Rev. Research* – 2020. - Vol. 2. – P. 023317.
23. Захарченя Б.П., Майер Ф. Оптическая ориентация. - Л.: Наука, 1989. - 408 с.
24. Lampel G. Nuclear dynamic polarization by optical electronic saturation and optical pumping in semiconductors// *Phys. Rev. Lett.* – 1968. - Vol. 20 – P. 491.
25. Berkovits V. L., Ekimov A. I., Safarov V. I. Optical orientation in a system of electrons and lattice nuclei in semiconductors// *Experiment. Zh. Eksp. Teor. Fiz.* – 1973. - Vol. 65. – P. 346-361.
26. Paget D., Lampel G., Sapoval B., Safarov V. I. Low field electron-nuclear spin coupling in gallium arsenide under optical pumping conditions// *Phys. Rev.* – 1977. - Vol. B 15. – P. 5780.
27. Liu Q. и др. A Fully Integrated Analog ReRAM Based 78.4TOPS/W Compute-In-Memory Chip with Fully Parallel MAC Computing // 2020 IEEE International Solid-State Circuits Conference - (ISSCC). - 2020. P. 500–502.
28. Karunaratne G. и др. In-memory hyperdimensional computing // *Nat. Electron.* - 2020. - Vol. 3, № 6.- P. 327–337.
29. Barci M. Electrical characterization and technological optimization of Conductive Bridge RAM CBRAM devices to improve performance, speed and reliability. Université Grenoble Alpes, 2016. № 2016GREAT022.

30. Chanthbouala A. и др. A ferroelectric memristor // Nat. Mater. Nature Publishing Group - 2012. - Vol. 11. - P. 860.
31. Kim D.J. и др. Ferroelectric Tunnel Memristor // Nano Lett. American Chemical Society - 2012. - Vol. 12, № 11. - P. 5697–5702.
32. Yamada H. и др. Giant Electroresistance of Super-tetragonal BiFeO₃-Based Ferroelectric Tunnel Junctions // ACS Nano. American Chemical Society - 2013. - Vol. 7, № 6. - P. 5385–5390.
33. Lü W. и др. Multi-Nonvolatile State Resistive Switching Arising from Ferroelectricity and Oxygen Vacancy Migration // Adv. Mater. - 2017. - Vol. 29, № 24. - P. 1606165.
34. Jia C. и др. Ferroelectric Field Effect Induced Asymmetric Resistive Switching Effect in BaTiO₃/Nb:SrTiO₃ Epitaxial Heterojunctions // Nanoscale Res. Lett. - 2018. - Vol. 13, № 1. - P. 102.
35. Kim Y. и др. Origin of surface potential change during ferroelectric switching in epitaxial PbTiO₃ thin films studied by scanning force microscopy // Appl. Phys. Lett. - 2009. - Vol. 94, № 3. - P. 32907.
36. Cazorla C. Lattice Effects on the Formation of Oxygen Vacancies in Perovskite Thin Films // Phys. Rev. Appl. American Physical Society - 2017. - Vol. 7, № 4. - P. 44025.
37. Vaz C.A.F. и др. Magnetic anisotropy modulation of magnetite in Fe₃O₄/BaTiO₃(100) epitaxial structures // Appl. Phys. Lett. - 2009. - Vol. 94, № 2. - P. 22504.
38. Andreeva N. и др. Local Electric Property Modification of Ferroelectric Tunnel Junctions Induced by Variation of Polarization Charge Screening Conditions under Measurement with Scanning Probe Techniques // Nanomaterials - 2021. - Vol. 11, № 12.
39. Andreeva N. V и др. Investigation of Local Ferroelectric Properties of Ultrathin Ferroelectric Films with Scanning Tunneling Microscopy // 2022 International Conference on Electrical Engineering and Photonics (EExPolytech). - 2022. - P. 210–213.
40. Андреева Н.В. и др. Сканирующая туннельная микроскопия как метод анализа корреляции локальных резистивных и сегнетоэлектрических свойств в мемристивных композициях // Нано- и микросистемная техника. Новые технологии - 2023. - Т. 25, № 2. - С. 51–60.
41. Andreeva N. V и др. Dynamics of Analog Switching Behavior in Thin Polycrystalline Barium Titanate // Adv. Electron. Mater. - 2024. - Vol. 10, № 6. - P. 2300806.
42. Андреева Н.В. и др. Механизмы резистивной перестройки в сегнетоэлектрическом мемристоре на основе тонких поликристаллических пленок титаната бария // Нано- и микросистемная техника. Новые технологии - 2024. - Т. 26, № 2. - С. 70–80.

43. Кузьмичев А. И. Магнетронные распылительные системы. Книга 1. Введение в физику и технику магнетронного распыления. - Киев: Аверс, 2008. – 244 с.
44. Tan X-Q, Liu J-Y, Niu J-R, Liu J-Y, Tian J-Y. Recent Progress in Magnetron Sputtering Technology Used on Fabrics// Materials. – 2018. - Vol. 11. – P. 1953-1968.
45. Берлин Е.В., Сейдман Л.А. Получение тонких пленок реактивным магнетронным распылением. Москва: Техносфера, 2014. - 256с.
46. Берлин Е.В., Сейдман Л.А. Ионно-плазменные процессы в тонкопленочной технологии. Москва: Техносфера, 2010. - 528с.
47. Wasa K., Hayakawa S. Handbook of sputter deposition technology. USA: Noyes Publications, 1992.
48. Thornton J.A., Greene J.E. Sputter deposition processes. In Handbook of deposition technologies for films and coatings // Ed. R.F. Bunshah. 2nd ed. USA: Noyes Publications – 1992. – P. 249-319.
49. Блесман А. И., Полонянкин Д. А., Рубан А. С. Ионно-плазменное модифицирование материалов: метод. указания к лаб. работам / Минобрнауки России, ОмГТУ. Омск: Изд-во ОмГТУ, 2017. - 28с.
50. Васильев В.А., Хошев А.В. Применение магнетронного распыления для получения тонких плёнок гетерогенных структур нано- и микроэлектромеханических систем. Материалы Международной научно-технической конференции, 1 – 5 декабря 2014 г. INTERMATIC – 2014, часть 3, - С. 144-147.
51. Установка вакуумного напыления для осаждения покрытий методами магнетронного распыления Kepler 450. Руководство по эксплуатации. Москва, 2019. - 36с.
52. Pochkaeva E.I., Anufrikov Y.A., Sharoyko V.V., Murin I.V., Faenkova V.P. Isothermal calorimetric titration of human serum albumin with the fullerene C60-L-arginine adduct// Russ. J. Gen. Chem. – 2019. - Vol. 89, №. 8. - P. 1731–1733.
53. Русанов А.И., Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ. - СПб.: Химия: Санкт-Петербург. отделение, 1992. - 279 с.
54. Громова О.А., Торшин И.Ю., Пронин А.В., Особенности фармакологии водорастворимой формы витамина D на основе мицелл// Фарматека – 2015. - №. 1 – 294 с.
55. Кипер Р.А. Растворимость веществ: справочник. Пушино, 2020. - 290 с.
56. Mike Reading, Douglas J. Hourston, Modulated Temperature Differential Scanning Calorimetry. Theoretical and Practical Applications in Polymer Characterization// Springer – 2006.
57. Akihiko Toda, Kinetics of enthalpy recovery studied by temperature-modulated differential scanning calorimetry// Thermochemica Acta - 2022. - Vol. 716, art. 179330.

58. Matthias Manne Knopp, Korbinian Loebmann, David P. Elder, Thomas Rades, Rene Holm, Recent advances and potential applications of modulated differential scanning calorimetry (mDSC) in drug development// *European Journal of Pharmaceutical Sciences* – 2016. - Vol. 87 – P. 164-173.
59. Nicolas Fedelich. Evolved Gas Analysis. Hyphenated Techniques// Carl Hanser Verlag – 2019.
60. Marco Mattonai. Lucia Andrei, Marian Virgolici, Erika Ribechini, Low- and high-molecular weight fractions of geological ambers detected by evolved gas analysis-mass spectrometry// *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* – 2023. - Vol. 172, art. 105994.
61. Vagner R. Magri, Caroline S. de Matos, Michele A. Rocha, Christine Taviot-Gueho, Vera R.L. Constantino. Pyrolysis of folic acid: Identification of gaseous/volatile products and structural evolution of N-doped graphitic carbon// *Thermochimica Acta* -2014. - Vol. 739, art. 179813.
62. Gaisford S., Kett V., Haines P. Principles of Thermal Analysis and Calorimetry// RSC – 2016.
63. Wagner M. Thermal Analysis in Practice// Hanser Publication – 2018.
64. Adler D. P., Hii W. W-S, Michalek D. J., Sutherland J. W. Examining the Role of Cutting Fluids in Machining and Efforts to Address Associated Environmental/Health Concerns// *Machining Science and Technology* – 2006. - Vol. 10, №. 1
65. Haines P.J. Thermal Methods of Analysis// Springer Science & Business Media - 2012.
66. Matthias Wagner, Thermal Analysis in Practice// Hanser - 2018.
67. Joseph D. Menczel, Janusz Grebowicz, The Handbook of Differential Scanning Calorimetry// Butterworth-Heinemann - 2023.
68. Спиридонова В.Г., Циркина О.Г., Никифоров А.Л. Получение текстильных материалов с комплексом защитных свойств и оценка возможности их применения в нефтегазовой отрасли // Труды 15-й Международной конференции и выставки по освоению ресурсов нефти и газа Российской Арктики и континентального шельфа стран СНГ (RAO / CIS Offshore 2021). 21-24 октября 2021 года, Санкт-Петербург. М.: Издательство Перо, 2021. - С. 68-72.
69. Под ред. К.Г. Гущиной Эксплуатационные свойства материалов для одежды и методы оценки их качества – М.: Легкая и пищевая промышленность, 1984. - 312 с.
70. Кричевский Г.Е. Нано-, био-, химические технологии в производстве нового поколения текстиля, волокон и одежды. – М., 2011.
71. Шаталова Т.Б., Шляхтин О.А., Веряева Е. Методы термического анализа: методическая разработка. М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2011. - 72 с.

72. Plotnikova L.V., Nechiporenko A.P., Orehova S.M., Uspenskaya M.V., Plotnikov P.P., Ishevskiy A.L. Reflection spectroscopy in the study of muscle tissue of animal origin. Part I Scientific journal of NRU ITMO. Series "Processes and Devices of Food Production" No 2, 2017
73. Кочубей В.И., Конюхова Ю.Г. Методы спектральных исследований крови и костного мозга // Изд-во Сарат. ун-та, 2000.
74. Соколов А.А. Физико-химические и биохимические основы технологии мясопродуктов. – М.: Пищевая промышленность, 1965
75. Терентьев А.А. Биохимия мышечной ткани: учебное пособие // М.: ФГБОУ ВО РНИМУ им. Н.И. Пирогова Минздрава России, 2019. - 76 с.
76. Соколов А.А. Физико-химические и биохимические основы технологии мясопродуктов. - М.: Пищевая промышленность, 1965. - 489 с.
77. Демченко А.П. Ультрафиолетовая спектрофотометрия и структура белков. - Киев: Наукова думка, 1981.
78. Вязьмин С.Ю., Рябухин Д.С., Васильев А.В. Электронная спектроскопия органических соединений. Учебное пособие. СПб.: СПбГЛТА, 2011, - 43 с.
79. Tanaka T., Saito K., Nishio M., Guo Q., Ogawa H. Enhanced Light Output from ZnTe Light Emitting Diodes by Utilizing Thin Film Structure // App. Phys. Express - 2015. - Vol. 2. - P. 122101.
80. Kumagai Y., Imada S., Baba T., Kobayashi M. Growth of ZnMgTe/ZnTe waveguide structures on ZnTe (0 0 1) substrates by molecular beam epitaxy // Journal of Crystal Growth - 2011. - Vol. 323, №. 1. - P. 132-134.
81. Tanaka T., Miyabara M., Nagao Y., Saito K., Guo Q., Nishio M., Man Yu K., Walukiewicz W. Photogenerated Current By Two-Step Photon Excitation in ZnTeO Intermediate Band Solar Cells with n-ZnO Window Layer // IEEE Journal of Photovoltaics - 2013. - Vol. 4, №. 1. - P. 196-201.
82. Guo Q., Kume Yu., Fukuhara Yu., Tanaka T., Nishio M., Ogawa H., Hiratsuka M., Tani M., Hangyo M. Observation of ultra-broadband terahertz emission from ZnTe films grown by metalorganic vapor epitaxy // Solid State Commun. - 2007. - Vol. 141, №. 4. - P. 188-191.
83. Jin S., Kim S., Choi J., Lee H.. Influence of ZnTe Separation Layer Thickness on Optical Properties in CdTe/ZnTe Asymmetric Double Quantum Dots // Journal of Nanoscience Nanotechnology - 2017. - Vol 17. - P. 4132-4135.
84. No Y., Kim T., Lee H., Park H. Microstructural and interband transition properties in CdTe quantum dots grown on ZnTe buffer layers by using atomic layer epitaxy // Applied Surface Science - 2005. - Vol. 243, №. 1. - P. 143-147.

85. Агекян В., Серов А., Философов Н., Karczewski G. Фотолюминесценция гетероструктур CdTe/ZnTe с номинальными толщинами слоев CdTe от 1 до 8 монослоев, выращенных методом атомного наслаивания // Физика твердого тела - 2020. - Том 62, вып. 6. - С. 937-940.
86. Химический портал Химикатус: сайт. URL: <https://himikatus.ru/art/ch-act/0155.php> (дата обращения 17.09.2024).
87. Gupta S., Kumar S., Auluck S. Structural, electronic and optical properties of high pressure stable phases of ZnTe // Physica B: Condensed Matter - 2009. - Vol. 404, №. 20. - P. 3789-3794.
88. Camacho J., Cantarero A., Hernández-Calderón I., González L. Raman spectroscopy and photoluminescence of ZnTe thin films grown on GaAs // Journal of Applied Physics - 2002. - Vol. 92, №. 10. - P. 6014-6018.
89. Varshni Y. Temperature dependence of the energy gap in semiconductors // Physica - 1967. - Vol. 34, №. 1. - P. 149–154.
90. Agekian V., Filosofov N., Serov A., Shtrom I., Karczewski G. Optical properties of ZnTe epilayers with submonolayer planar narrow gap inclusions // AIP Conference Proceedings - 2016. - Vol. 1748. - P. 050008.
91. Gota C. et al. Hydrophilic fluorescent nanogel thermometer for intracellular thermometry // J Am Chem Soc. ACS Publications - 2009. - Vol. 131, №. 8. - P. 2766–2767.
92. Graham E.M. et al. Quantitative mapping of aqueous microfluidic temperature with sub-degree resolution using fluorescence lifetime imaging microscopy // Lab Chip. Royal Society of Chemistry - 2010. - Vol. 10, №. 10. - P. 1267–1273.
93. Carlos L.D. et al. Nanoscopic photoluminescence memory as a fingerprint of complexity in self-assembled alkyl/siloxane hybrids // Advanced Materials. Wiley Online Library - 2007. - Vol. 19, №. 3. - P. 341–348.
94. Wade S.A., Collins S.F., Baxter G.W. Fluorescence intensity ratio technique for optical fiber point temperature sensing // J Appl Phys. American Institute of Physics - 2003. - Vol. 94, №. 8. - P. 4743–4756.
95. Baker S.N., McCleskey T.M., Baker G.A. An ionic liquid-based optical thermometer// ACS Publications - 2005.
96. Kurochkin M.A. et al. Remote temperature sensing in microelectronics: optical thermometry using dual-center phosphors // Nanotechnology. IOP Publishing - 2024. - Vol. 35, №. 29. - P. 295501.

97. Yang Y. et al. In vitro and in vivo uncaging and bioluminescence imaging by using photocaged upconversion nanoparticles // *Angewandte Chemie International Edition*. WILEY-VCH Verlag Weinheim - 2012. - Vol. 51, №. 13. - P. 3125–3129.
98. Meng X. et al. A Eu/Tb-codoped coordination polymer luminescent thermometer // *Inorg Chem Front*. Royal Society of Chemistry - 2014. - Vol. 1, №. 10. - P. 757–760.
99. Cui H. et al. Photoluminescence properties and energy transfer in Y₂O₃: Eu³⁺ nanophosphors // *Chinese Physics B*. IOP Publishing - 2014. - Vol. 23, №. 5. - P. 057801.
100. Marciniak L. et al. Enhancing the sensitivity of a Nd³⁺, Yb³⁺: YVO₄ nanocrystalline luminescent thermometer by host sensitization // *Physical Chemistry Chemical Physics*. Royal Society of Chemistry - 2019. - Vol. 21, №. 20. - P. 10532–10539.
101. Kolesnikov I.E. et al. New strategy for thermal sensitivity enhancement of Nd³⁺-based ratiometric luminescence thermometers // *J Lumin*. Elsevier - 2017. - Vol. 192. - P. 40–46.
102. Ельяшевич М.А. Атомная и молекулярная спектроскопия. – 2021.
103. Меньшиков Л. И., УФН, - 1999. - том 169, №.2.
104. Dicke R.// *Phys. Rev.* – 1954. – Vol. 93. – P. 99.
105. Skribanovich N., Hermann I. P., MacGillivray J. C.// *Phys. Rev. Lett.* – 1973. - Vol. 30. P. 309.
106. Marek J.// *Phys. B: At Mol. Phys.*- 1979. - Vol. 12. – P. 229.
107. Lvovsky A., Hartmann S.// *Phys. Rev. Lett.* – 1999. - Vol. 82. – P. 4420.
108. Akulshin A., Budker D., Mclean R.// *Opt. Lett.* 2014. - Vol. 39. – P. 845.
109. Sell J. F., Gearba M. A., DePaola B. D., Knize R. J.// *Opt. Lett.* – 2014. - Vol. 39. – P.528.
110. Ariunbold G.O., Kash M.M., Sautenkov V.A., Li H., Rostovtsev Y.V., Welch G.R., Scully M.O.// *Journal of the Optical Society of America* - 2011. - Vol. 28. – P. 515.
111. Yi Zhenhuan, Jha Pankaj K., Yuan Luqi, Voronine D., Ariunbold G. O., Sinyukov A. M., Di Ziyun, Sautenkov V. A., Rostovtsev Y. V., Sokolov A. V.// *Optics Communications* – 2015. - Vol. 351.
112. Paradis E., Barrett B., Kumarakrishnan A.// *Phys. Rev.* – 2008. - Vol. A 77. – P. 043419.
113. Lvovsky A., Thesis Ph. D.// Columbia University - 1998.