

**Институт физики им. академика Ж.Жеенбаева
Национальной академии наук Кыргызской Республики**

ISSN 1694-6634

www.iopjournal.org

эл. почта: info@iopjournal.org

НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ

ФИЗИКА

ИЛИМИЙ ЖУРНАЛЫ

2023, №2

Кыргызстан, г. Бишкек

НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ ФИЗИКА

В настоящем журнале опубликованы сборник докладов XIII Иссык-Кульской международной школы-конференции по радиационной физике SCORPh-2023, (часть 2, октябрь-ноябрь), посвященной 90-летию со дня рождения члена-корреспондента НАН КР А.А. Алыбакова основателя физики твердого тела в Кыргызской Республике.

Учредитель:

Институт физики им. академика Ж. Жеенбаева Национальной академии наук Кыргызской Республики

Журнал зарегистрирован в Министерстве юстиции Кыргызской Республики. Свидетельство о регистрации №1418 от 13 июня 2008г.
ISSN 1694-6634

Редакционная коллегия:

Главный редактор, д. ф.-м. н., член-корр.
НАН КР **Жеенбаев Н. Ж.**
Зам. главного редактора, д. ф.-м. н., профессор **Касмамытов Н. К.**
Ответственный секретарь,
к. ф.-м. н., с. н. с. **Ласанху К. А.**

Члены редколлегии:

А. А. Кутанов
Т. С. Рамазанов
М. М. Кидибаев
Э. М. Мамбетакунов
Б. В. Шульгин
Т. Н. Нурахметов
С. Джуманов
М. Имаев
А. А. Назаров
В. Н. Фоломеев
Р. М. Султаналиева
Н. К. Джаманкызов
Г. Дж. Кабаева
А. Т. Татыбеков
В. Ю. Иванов
К. Х. Хайдаров
К. К. Талыпов
Дж. А. Исмаилов
Б. Б. Саякбаева

Академик НАН КР (Кыргызстан)
Академик НАН РК (Казахстан)
Академик НАН КР (Кыргызстан)
Член-корр. НАН КР (Кыргызстан)
д. ф.-м. н., профессор (Россия)
д. ф.-м. н., профессор (Казакстан)
д. ф.-м. н., профессор (Узбекистан)
д. ф.-м. н., профессор (Россия)
д. ф.-м. н., профессор (Россия)
д. ф.-м. н., профессор (Кыргызстан)
член-корр. НАН КР (Кыргызстан)
д. ф.-м. н., профессор (Кыргызстан)
д. ф.-м. н., профессор (Кыргызстан)
д. т. н. (Кыргызстан)
к. ф.-м. н. (Россия)
к. ф.-м. н. (Кыргызстан)
к. т. н. (Кыргызстан)
к. т. н. (Кыргызстан)
к. ф.-м. н.(техн. секр-рь)(Кыргызстан)

Адрес редакции:

720071, Кыргызская Республика,
г. Бишкек, проспект Чуй, 265-а

Тел.: +(312) 64-62-90
Факс: +(312) 43-11-69, 43-11-71
E-mail: MegaCom17@mail.ru

УДК 538.9

МЕХАНИЗМЫ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ИЗЛУЧАТЕЛЬНОГО И БЕЗЫЗЛУЧАТЕЛЬНОГО РАСПАДА СОБСТВЕННЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ ВЗБУЖДЕНИЙ В КРИСТАЛЛАХ ФТОРИСТОГО НАТРИЯ*М.М. Тайиров¹, М.Ч. Эскенбаев²*¹*Баткенский государственный университет, Баткен, КР*¹*E-mail: mtairov13@mail.ru,*²*Ошский государственный университет, Ош, КР*²*E-mail: o_manas*

Аннотация: Кристаллы LiF и NaF являются широкоприменяемым объектом в практике, одной из областей их использования-термолюминесцентная дозиметрия ионизирующего излучения. Фториды щелочных металлов по сравнению с другими щелочно-галогидными кристаллами остается наименее излученной системой. Поэтому нами были исследованы собственные электронные возбуждения и их излучательных и безызлучательных распадов с рождением анионных френкелевских дефектов при 4,2 К, с применением вакуумно-ультрафиолетового излучения и х-облучения. При излучательном распаде экситонов в NaF при 4,2 К возникают излучение молекулярно-автолокализованных экситонов с максимумом 2,6 эВ. Из спектров туннельного и фотостимулированного свечения х-облученного при 4,2 К кристалла следует, что в NaF доминирует безызлучательный распад экситонов с рождением радиационных дефектов.

Ключевые слова: щелочно-галогидный кристалл, NaF, собственное электронное возбуждение, экситоны, излучательный распад, безызлучательный распад, излучение, анионный френкелевский дефект, термостимулированная люминесценция.

Среди щелочно-галогидных кристаллов (ЩГК) кристаллы LiF и NaF получили самое широкое практическое применение. Одно из областей его использования - термолюминесцентная дозиметрия ионизирующего излучения, в который детекторы на основе фтористого лития, активированного магнием и титаном, занимают лидирующее положение среди большого числа других термолюминофоров [1].

В последние годы начали использовать кристаллы LiF и NaF в качестве активных и пассивных элементов, перестраиваемых по частоте лазеров на центрах окраски для ближней инфракрасной области спектра [1].

Вместе с тем кристаллы LiF и NaF остаются наименее изученной системой среди других ЩГК, в них детально не исследовано собственные электронные возбуждения (ЭВ) и особенности их излучательных и безызлучательных распадов с рождением анионных френкельских дефектов (АФД). Это обуславливается с одной стороны, большой шириной запрещенной зоны кристаллов LiF и NaF, что создает определенные трудности в изучении многих собственных ЭВ, поскольку их поглощение попадают в область вакуумного ультрафиолета (ВУФ), с другой стороны, трудностью получения особо чистых кристаллов фтористого лития и натрия.

Учитывая большую практическую ценность этих оптических материалов, нами были проведены низкотемпературные эксперименты только в чистых кристаллах NaF, выясняющие характерные особенности излучательного и безызлучательного распада собственных ЭВ с рождением радиационных дефектов и их термического отжига.

Кристаллы NaF обладают широкой областью прозрачности в ВУФ области спектра. Электронные возбуждения в NaF, проявляющиеся в спектрах отражения и собственного поглощения тонкой пленки хорошо изучены в работах [2-5].

Из спектра поглощения тонкой пленки NaF при 10, 80 и 300 К из работы [5-6], пик при 10/675 эВ при 10 К соответствует созданию p^5s экситонов с $n=1$, т.е. переход электронов осуществляется из $2p$ -состояния в $3s$ -состояние фтора. Межзонные переходы осуществляются при переходе электронов из $2p$ -состояния иона фтора $3s$ -состояние натрия.

При излучательном распаде экситонов возникают характерные излучения молекулярно автолокализованных экситонов (МАЛЭ). В спектре излучения при x -облучении NaF при температуре 4,2 К, доминирует свечение с максимумом 2,6 эВ соответствующее излучательной рекомбинации электронов с автолокализованными дырками.

Эффективность свечения МАЛЭ в NaF при 4,2 К примерно 200 раз меньше, чем свечение KI. При нагреве до 15 К свечение МАЛЭ резко ослабляется еще в десятки раз.

Из спектра туннельного свечения и фотостимулированного свечения наблюдаемого при подсветке в F-полосе поглощения x облученного при 4,2 К кристалла следует что в NaF доминирует безызлучательный распад автолокализуемых экситонов с рождением радиационных дефектов.

В отличие от кристаллов галогенидов калия (KCl и KBr), для x -облученного при 4,2 К кристалла NaF нами не обнаружена фотостимулированная туннельная люминесценция F^*, H -пар при стимуляции в F полосе поглощения (3,8 эВ) и люминесценция при возбуждения в α -полосе поглощения (~9,5 эВ). Поэтому для исследования процессов радиационного создания дефектов в NaF нами был применен метод традиционной термоактивационной спектроскопии облученных кристаллов.

На рис.1 приведены спектры поглощения NaF при 80 и 300 к по данным [6] и значения коэффициента поглощения NaF при 300 К по [3,4]. Из этого рисунка следует, что резонансное излучение водорода (L_α) проточной водородной лампы (10,2 эВ) приходится на длинноволновый спад экситонного поглощения. Облучение кристаллов NaF этим резонансным излучением создает в NaF при 80 и 300 К экситоны в автолокализованном состоянии (т.е. в урбаховском хвосте), что затрудняет их миграцию и способствует распаду с рождением радиационных дефектов.

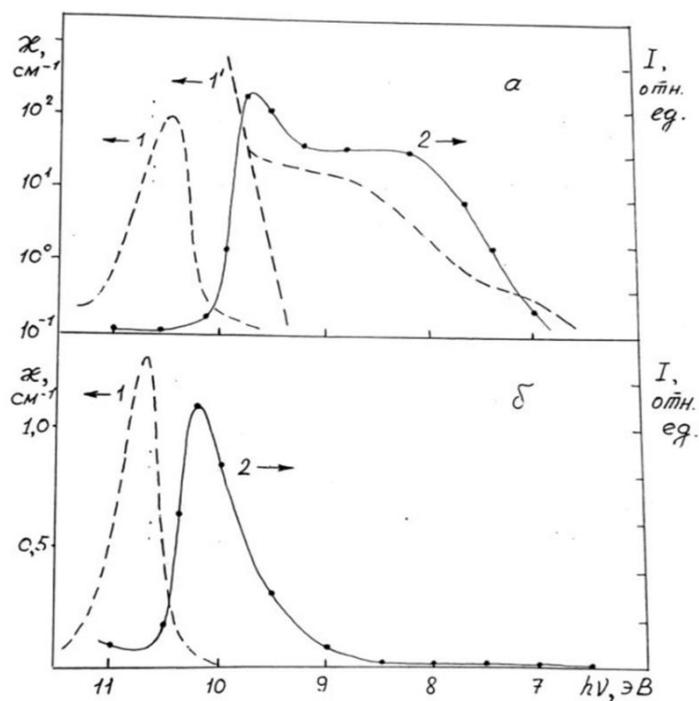


Рис.1 Спектры поглощения тонкой пленки NaF при 300 К (1а) и 80 К (1б) по [6] и рассчитанные значения коэффициента поглощения при 300 К (1'а) по [3,4]. Спектры создания пиков ТСЛ 350К (2а) и 120, 180, 240 К (2б) кристалла NaF.

На рис.2 приведены кривые термостимулированные люминесценции (ТСЛ) кристаллов NaF, облученных при 80 К и 300 К фотонами 10,2 и 9,5 эВ, соответственно. При нагреве облученных в экситонной полосе поглощения кристаллов наблюдается пики ТСЛ при 120, 180, 240, 310, 430 и 460 К. После облучения NaF фотонами в области примесного поглощения (9,5 эВ) возникает дополнительный пик ТСЛ при 350 К.

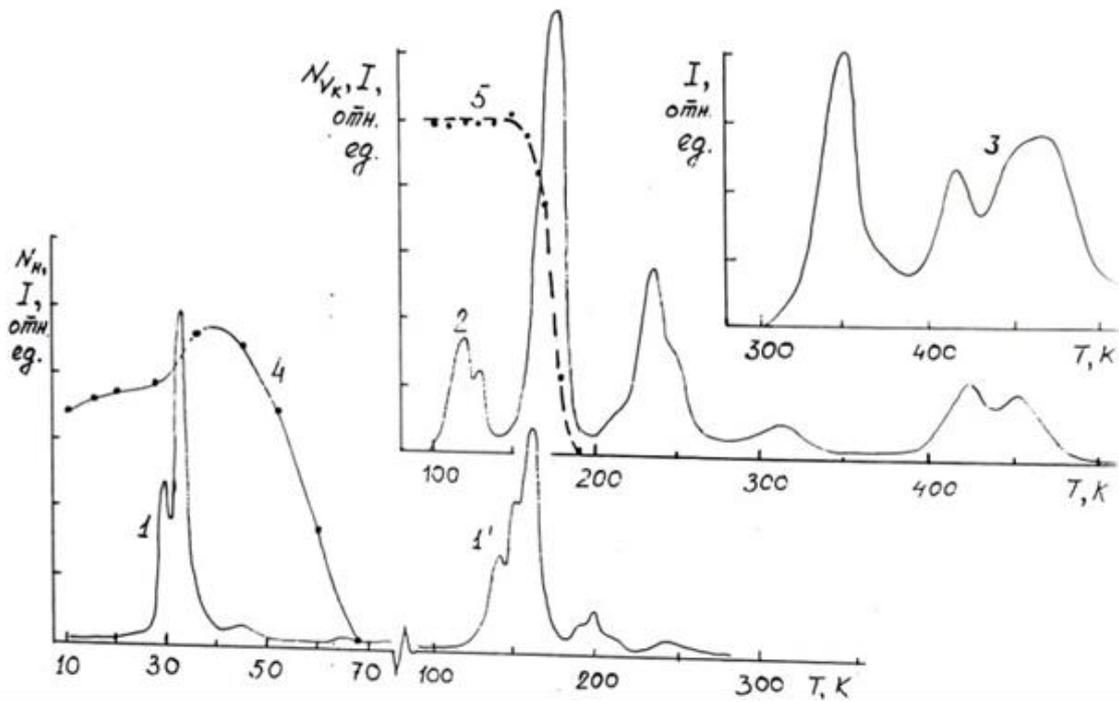


Рис.2 Термостимулированные люминесценции кристаллов NaF после облучения х-лучами при 4,2 К (1,1'), фотонами 10,2 эВ при 80 К (2) и фотонами 9,5 эВ при 300 К (3). Кривой 1' относительно кривой 1 уменьшено в 2 раза. Температурная зависимость ЭПР сигнала Н-центров облученного х-лучами при 20 К (4) по [8] и V_k -центров облученного х-лучами при 80 К (5) по [7] кристаллов NaF.

Спектры создания пиков при 120, 180 и 240 К совпадают между собой и приведены на рис.2б. Максимум спектров создания пиков ТСЛ соответствует «урбаховскому хвосту» фундаментального поглощения. Поэтому эти пики ТСЛ в NaF связаны с дефектами, которые создавались при распаде автолокализующихся экситонов. Поскольку при облучении кристаллов NaF в длинноволновом крае экситонной полосы поглощения, возникают экситоны прямо в атомарно автолокализованном состоянии, что и создает благоприятное условие для их распада с рождением дефектов. Спектр создания пика ТСЛ при 350 К тоже приведен на рис.2а и он резко отличается от спектра создания других типов ТСЛ и не связано с распадом экситонов в регулярных узлах кристаллической решетки.

Как показано в работе [7] в х-облученных при 80 К кристаллах NaF доминирующими парамагнитными центрами являются V_k -центры, а также присутствуют F-центры. При нагреве х-облученного при 80 К кристалла NaF V_k -центры исчезают в области 160÷180К, а F-центры разрушаются при 180÷220 К (см.рис.2)

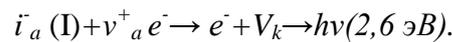
В работе [8] в х-облученных при 20 К кристаллах NaF дополнительно к перечисленным выше дефектам, обнаружено Н-центры. По расположению линий в спектре ЭПР при различных ориентациях кристалла в магнитном поле авторами работ [8] установлено, что Н-центры ориентированы вдоль $\langle 111 \rangle$ направлений кристаллической оси. При нагреве х-облученного при 20К кристалла NaF Н-центры исчезают в районе 60÷70 К (см.рис.2).

На рис.2 приведены также измеренные нами кривые ТСЛ х-облученного при 4,2 К в течении 60 мин. кристалла NaF. Низкотемпературную часть (4,2÷70К) кривой ТСЛ можно

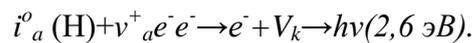
делить на две температурные области: первая область, где четко выражены два пика ТСЛ в области 25÷40 К вторая область, где присутствуют очень слабые пики ТСЛ в области 50÷70 К. Как следует из отжига Н-центры в 20÷35 К, происходит некоторое увеличение числа Н-интерстициалов и уменьшение числа V_k -центров. Эти процессы в области 25÷40 К, связаны с термостимулированным движением I-интерстициалов, которые вступают во взаимодействие с V_k -центрами, превращая их в Н-интерстициалы.



Термостимулированное движение I-центров ведет также к их взаимодействию с F-центрами, в результате которого появляются свободные электроны, дающие при рекомбинации с V_k -центрами характерное свечение МАЛЭ в области 2,6 эВ,



Во второй температурной области начинается термостимулированное движение Н-центров, где они частично вступают в рекомбинацию с F-центрами и F'-центрами, частично испытывают захват на примесных ловушках или ассоциацию друг с другом. При взаимодействии части Н-центров с малочисленными F'-центрами возникают свободные электроны, которые излучательно рекомбинируют с V_k -центрами (ТСЛ в области 50÷70 К),



Таким образом, эти экспериментальные факты показывают, что собственные ЭВ в NaF, созданные рентгеновскими лучами при 4,2÷20 К при излучательном распаде образуют МАЛЭ (излучение максимумом 2,6 эВ) и при безызлучательном распаде создают, как и нейтральные, так и заряженные АФД (F,Н- и α ,I-пары).

Литература

1. Неполняющих А.И., Раджабов Е.А., Егранов А.В. Центры окраски и люминесценция кристаллов LiF. – Новосибирск: Наука, 1984, -114с.
2. Hayes W. Crystals with the fluorite structure. Electronic vibrational and defect properties. – Oxford: Glarendon press, 1974, -448 p.
3. Tomiki T., Miyata T. Optical studies of alkali fluorides and alkaline earth fluorides in vuv region. – J. Phys. Sos. Japan, 1969, v.27, N-3, p.658-678.
4. Saito H., Saito S., Onaka R., Absorption spectra of alkali fluorides in the extreme ultraviolet region. – J. Phys. Sos. Japan, 1970, v.28, №3, p.699-701.
5. Teegarden K., Baldini G. Optical absorption spectra of the alkali halides at 10 K. - Phys.Rev., 1967, v155, №3, p. 896-907.
6. Eby J.E., Teegarden K.J., Dutton D.B. Ultraviolet absorption of alkali halides. - Phys.Rev., 1959, v.116. p.1099-1105.
7. Пунг Л.А. Неизотермическая релаксация ЭПР автолокализованных дырок в кристаллах LiF и NaF. – Труды ИФА АН ЭССР, 1966, т.34, с.164-165.
8. Лущик А.Ч., Васильченко Е.А., Галаганов И.Г., Колк Ю.И., Сеeman В.О., Фрорин А.Г. Особенности радиационного создания дефектов в NaCl и NaF с ориентацией Н-интерстициалов по <111>. – Изв. АН Лат.ССР, 1990, №23, с.33-41.

УДК: 538;534.34 (04)

ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ПРИМЕСНЫХ ИОНОВ ХРОМА В МОНОКРИСТАЛЛАХ ИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Баязова А.А.¹, Мамытбеков У.К.², Мукашова А.Б.¹, Кидибаев М.М.².

¹Кыргызский национальный университет им. Ж. Баласагына, 720033, г. Бишкек, ул.:
Абдымомунова 328, E-mail: bayazova-a@mail.ru

²Институт физики им. академика Ж. Жеенбаева Национальная академия наук
Кыргызской Республики, 720071, г. Бишкек, пр. Чуй, 265-а, E-mail: ulan-mk@bk.ru

Аннотация. Примесные ионы в структуре диамагнитных кристаллов обуславливают появление локальных энергетических уровней, которые располагаются в запрещенной зоне. Электроны, находящиеся на этих уровнях, могут перейти в зону проводимости в результате поглощения квантов, энергия которых значительно меньше ширины запрещенной зоны. В результате в оптических спектрах появляются полосы поглощения примесных ионов, сдвинутые в длинноволновую сторону от края фундаментального поглощения кристалла. Преднамеренное введение примесей в кристаллы и всестороннее исследование их различными методами, в частности путем изучения оптических спектров поглощения дает ценную информацию о состоянии примесных ионов и позволяет установить зависимости между важными для практики свойствами кристаллов и наличием примесей. Создание оптических квантовых генераторов и квантовых парамагнитных усилителей на ионных кристаллах с примесью Cr^{3+} способствовало появлению многочисленных экспериментальных и теоретических исследований спектров Cr^{3+} .

Ключевые слова: Электрон, кристалл, примесь, спектр, ионные соединения, ион, поглощение, запрещенная зона, зона проводимости, кристаллическое поле.

Большое число твердых материалов, используемых в различных областях техники, обладают кристаллической структурой. Многие свойства кристаллов зависят от наличия в решетке различного рода дефектов, т.е. являются структурно-чувствительными. Управление реальной структурой кристалла часто открывает путь изменения его свойств механических, оптических, электрических, представляющих наибольший интерес в науке и технике.

Примесные ионы в структуре диамагнитных кристаллов обуславливают появление локальных энергетических уровней, которые располагаются в запрещенной зоне. Электроны, находящиеся на этих уровнях, могут перейти в зону проводимости в результате поглощения квантов, энергия которых значительно меньше ширины запрещенной зоны. В результате в оптических спектрах появляются полосы поглощения примесных ионов, сдвинутые в длинноволновую сторону от края фундаментального поглощения кристалла. Положение полос поглощения в оптических спектрах определяется энергией соответствующих переходов между орбитальными энергетическими уровнями примесного иона в кристалле. Преднамеренное введение примесей в кристаллы и всестороннее исследование их различными методами, в частности путем изучения оптических спектров поглощения дает ценную информацию о состоянии примесных ионов и позволяет установить зависимости между важными для практики свойствами кристаллов и наличием примесей.

Значительный интерес представляет и исследование воздействия ионизирующих излучений на кристаллы, в результате которого в них создаются дефекты кристаллической структуры. Изучение свойств кристаллов, подвергнутых радиационному воздействию, имеет большое практическое значение, т.к. создает предпосылки для получения материалов с улучшенными эксплуатационными свойствами, не изменяя их химического состава.

Интересными в практическом отношении являются электрооптические кристаллы, используемые в качестве модуляторов, девиаторов и умножителей частоты излучения лазеров. Классическим представителем таких кристаллов является дигидрофосфат калия KN_2PO_4 (KDP). При комнатной температуре с ним изоструктурны фосфаты других щелочных металлов и аммония, которые также используются в устройствах управления оптическим излучением.

Создание оптических квантовых генераторов и квантовых парамагнитных усилителей на ионных кристаллах с примесью Cr^{3+} способствовало появлению многочисленных экспериментальных и теоретических исследований спектров Cr^{3+} . Ионы Cr^{3+} с достраивающейся $3d^3$ оболочкой относятся к элементам группы железа. Основной терм для свободного состояния $\text{Cr}^{3+} 4F$ и является парамагнитным с суммарным спином $S = 3/2$.

Состояние ионов в кристалле является сложным явлением, причем отдельные стороны этого явления описываются различными теориями, дополняющими друг друга: теорией кристаллического поля и теориями молекулярных орбиталей, валентных связей, зонной теорией.

Особенностью теории кристаллического поля, которой в дальнейшем будем уделять наибольшее внимание, по сравнению с другими вышеперечисленными теориями является то, что лиганды (отрицательные ионы, окружающие центральный ион металла) представляется в виде точечных зарядов и их роль сводится к созданию электрического поля, которое и называют кристаллическим полем. Потенциал, создаваемый кристаллическим полем, вызывает расщепление энергетических уровней центрального иона, представляющее собой штарковское расщепление. Обычно в кристаллах расщепляются только энергетические уровни примесных ионов с достраивающимися d - и f - оболочками. Поэтому теорию кристаллического поля иногда и называют теорией ионов переходных элементов с незаполненной d - и f - оболочками в кристаллах. Основной особенностью кристаллического поля, вызывающего расщепление уровней d и f электронов примесных ионов, является его симметрия, соответствующая симметрии расположения лигандов.

Таким образом, энергетический спектр примесных ионов с незаполненной электронной оболочкой в первом приближении представляет собой результат штарковского расщепления уровней иона во внутрикристаллическом электрическом поле, симметрия которого соответствует симметрии положения иона в кристаллической решетке.

Такой подход позволил применить к кристаллам могучий арсенал современных вычислительных методов квантовой механики атома. С его помощью существенно облегчаются различные расчеты, связанные с использованием собственных функций момента количества движения или базисных функций неприводимых представлений группы трехмерных вращений R_3 [1].

Исследование оптических спектров кристаллов, содержащих ионы с достраивающейся электронной оболочкой, представляет большой научный интерес, прежде всего для физики твердого тела, кристаллохимии, кристаллографии, магнетизма, термодинамики и т.д., позволяя определить валентное состояние самого примесного иона, локальную симметрию в месте нахождения примесного иона и дефектность, парамагнитную восприимчивость, теплоемкость, примесную проводимость, обменные и сверх обменные эффекты (в случае комплекса примесных ионов) и т. д. [2].

При описании сложного квантомеханического взаимодействия примесного иона с окружающими ионами кристаллической решетки необходимо выделить из этих взаимодействий главные, которые с одной стороны, позволяют упростить задачу и приближенно решить ее, а с другой стороны, сохраняют основные свойства системы. При построении теории энергетических спектров примесных ионных парамагнитных кристаллов прежде всего учитывается взаимодействие электронов примесного иона друг с другом и с ядром парамагнитного иона H'_0 . Взаимодействие примесного иона с окружающими ионами

кристаллической решетки H_{kp} можно в первом приближении описать как штарковское расщепление его уровней в некотором среднем электрическом поле окружающих ионов, которое мы называли кристаллическим полем. Данная физическая модель сохраняет все свойства системы, следующие из ее симметрии. И наконец необходимо учесть спин-орбитальное взаимодействие H_{so} .

Таким образом, гамильтониан для примесного иона в ионном кристалле имеет вид

$$H = H'_0 + H'_{ee} + H_{kp} + H_{so} \quad (1)$$

Для многоэлектронного иона практически невозможно получить точное решение уравнения Шредингера с гамильтонианом (1), то используются различные приближенные методы решения. Для этого прежде всего сравниваются порядок величины различных членов в гамильтониане (1). При этом могут быть три случая: 1. $H_{ee} \gg H_{so} \gg H_{kp}$ - слабое кристаллическое поле.

2. $H_{ee} + H_{kp} + H_{so}$ - среднее кристаллическое поле.

3. $H_{kp} + H_{ee} + H_{so}$ - сильное кристаллическое поле.

Случай слабого кристаллического поля реализуется для ионов редких земель и актинидов, обладающие незаполненными 4f и 5f оболочками, а среднее кристаллическое поле - для ионов группы железа с достраивающимися 3d оболочками. Для ионов группы палладия и платины с

4d и 5d реализуется случай сильного кристаллического поля. Такое различие обусловлено различием в силе взаимодействия 3d, 4d, 5d, 4f и 5f электронов с кристаллическим полем.

Коротко рассмотрим отдельные члены гамильтониана (1). Гамильтониан взаимодействия n электронов парамагнитного иона с его ядром можно представить в виде

$$H'_0 = \sum_{i=1}^n \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{ze^2}{r_i} \right) \quad (2)$$

Вместо кулоновского взаимодействия всех электронов с ядром можно рассмотреть движение электронов в центрально-симметричном самосогласованном поле ядра, окружающих ионов и остальных электронов $\vartheta(r_i)$. Тогда в нулевом приближении будем иметь

$$H_0 \psi = E \psi \quad (3)$$

Где

$$H_0 = \sum_{i=1}^n \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - e\vartheta(r_i) \right) \quad (4)$$

Соотношение (I.3) определяет состояние системы n электронов в центрально симметричном поле $\vartheta(r)$. Состояния отдельных электронов характеризуются совокупностью квантовых чисел $d=nlm\sigma$, а состояния многоэлектронной системы будут характеризоваться наборами квантовых чисел LSM_lM_s .

Распределяя электроны всеми возможными способами по "одно-частичным" энергетическим уровням, получаем различные конфигурации

$K = (n_1 l_1, n_2 l_2, \dots, n_N l_N)$. Каждая конфигурация K в нулевом приближении будет представлена одним уровнем энергии $E_0(K)$ системы. Действие оставшихся членов в гамильтониане (I.I) рассматривается по теории возмущений. При этом ограничиваются случаем, когда энергетические интервалы между уровнями $E_0(K)$ различных конфигурация K достаточно велики по сравнению с расщеплениями, вызываемыми возмущением V .

$$V = V_{ee} + V_{kp} + V_{so} \quad (5)$$

В этом случае не учитывается "взаимодействие" различных конфигураций и при расчете расщепления каждого из уровней $E_0(K)$ использовать "одноконфигурационное" приближение [2].

В теории кристаллического поля вместо $H_{кр}$ в гамильтониане (1) учитывают лишь электростатическое внутрикристаллическое поле $\nu_{кр}$. В действительности в $\nu_{кр}$ входят и динамические переменные, поскольку даже при абсолютном нуле сохраняются нулевые колебания частиц, т.е. при любой температуре задача парамагнитного иона в кристалле является электронно-колебательной задачей.

Это грубое упрощение задачи об оптических спектрах ионов в кристаллах, но зато оно позволяет использовать в теории кристаллического поля теоретические методы решения многоэлектронного уравнения Шредингера, разработанного для свободного атома, обобщая его на точечные группы. При этом сохраняется главное отличие задачи о примесном ионе в кристалле от задачи о свободном ионе - учитывается симметрия положения парамагнитного иона в кристаллической решетке.

Последний член H_{so} в гамильтониане (1) характеризует взаимодействие между орбитальным моментом L и спиновым моментом S , но рассматриваемое после действия кристаллического поля. Взаимодействие орбитального и спинового моментов иона приводит к дополнительному малому расщеплению, вызывающему либо уширение полос поглощения, либо появление при низких температурах тонкой структуры в спектре поглощения. Если локальная симметрия иона не является кубической, то спинорбитальное взаимодействие приводит к расщеплению уровней совместно с понижением симметрии.

Для ионов группы железа, имеющих достраивающуюся 3d оболочку, лигандами являются чаще всего O_2^- , их обычно 6 или 4, и создают сильное октаэдрическое и тетраэдрическое поле.

Схема сильного кристаллического поля позволяет подойти к проблеме ковалентности, поскольку в кристаллах перемешиваются одноэлектронные волновые функции одинаковой точечной симметрии парамагнитного иона и его лигандов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Свиридов Д.Т., Свиридова Р.К., Смирнов Ю.Ф. Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах. – М.: Наука.
2. Свиридов Д.Т., Смирнов Ю.Ф. Теория оптических спектров ионов переходных металлов. – М.:Наука. – 1977.

УДК 621.039.76

ОБЛУЧЕНИЕ НАСЕЛЕНИЯ ОТ ЕСТЕСТВЕННЫХ (РАДИОНУКЛИДНЫХ) ИСТОЧНИКОВ ИЗЛУЧЕНИЯ

Мукашова А.Б.¹, Мамытбеков У.К.², Баязова А.А.¹, Кидибаев М.М.².

¹Кыргызский национальный университет им. Ж. Баласагына,
г. Бишкек, Кыргызская Республика. 720033, г. Бишкек, ул.: Фрунзе 547,
E-mail: aida_mukashova@mail.ru

²Институт физики им. академика Ж.Жеенбаева НАН КР, Бишкек, Кыргызская Республика.
720071, г. Бишкек, пр. Чуй, 265-а, E-mail: ulan-mk@bk.ru

Аннотация: Рассмотрены о естественных радиационных фоновых дозах по радону, тория в водных бассейнах рек, селений и литосферы проблемных территорий Иссык-Кульской и Нарынской областей. Проведен анализ о существующих проблемах и дозах

воздействия ионизирующего облучения населения, и о радиоактивности, и дозах радона и торона в жилищных помещениях, о радиоактивности горных пород.

Ключевые слова: *естественный радиационный фон, радон, уран, распад, вещества, рентген, изотоп, экология, дозиметр, доза, облучения, территория, радиоактивность.*

Естественный радиационный фон является неотъемлемым фактором окружающей среды, таким же как, например, гравитация и электромагнитные поля. Все живые организмы развиваются в условиях постоянного воздействия естественной радиации, которая играет существенную роль в процессе их жизнедеятельности. Причем в различных местах земного шара ее количественное значение существенно меняется.

Земная кора с самого начального момента своего образования содержит естественные радиоактивные элементы (ЕРЭ), создающие естественный радиационный фон. В горных породах, почве, атмосфере, водах, растениях и тканях живых организмов присутствуют радиоактивные изотопы калия-40, рубидия-87 и члены трех радиоактивных семейств, берущих начало от урана-238, урана-235 и тория-232. Эти материнские нуклиды стары как сама Земля - около 4,5 млрд лет.

Члены радиоактивных семейств жестко связаны между собой. Каждое звено радиоактивного ряда образуется со скоростью, определяемой периодом полураспада предыдущего нуклида, а распадается в соответствии с собственным периодом полураспада. Таким образом, через некоторое время в цепочках распада устанавливается равновесие, то есть сколько дочерних элементов распадается, столько же и рождается в соответствии с периодами полураспада материнских нуклидов. После длинной цепи преобразований образуются в конце концов стабильные изотопы свинца [1].

Единственным газообразным продуктом, который рождается в процессе распада трех семейств ЕРЭ, является радон. Наибольший вклад в газовую составляющую ЕРЭ вносят радиоактивные семейства урана-238 и тория-232, в процессе распада которых образуются радиоактивные радон-222 и радон-220 (последний часто называют торон по имени исходного материнского нуклида).

Оценка облучения населения Иссык-Кульской области за счет природных (радионуклидных) источников излучения посвящена естественному радионуклидному состоянию на территориях проживания населения Иссык-Кульской области и Джумгалского района Нарынской области. Рассмотрена о естественных фоновых дозах по радону, урану и радию в водных бассейнах рек, селений и литосферы выше названных территорий. Проведен анализ о существующих проблемах и дозах воздействия ионизирующего облучения населения, и о радиоактивности, и дозах радона и торона в жилищных помещениях, о радиоактивности строительных материалов и горных пород. В данной работе рассматриваются важные физические характеристики и свойства радона и торона, а также их дочерних продуктов распада. Проведен краткий обзор результатов, полученных ранее исследований, которые показывают, что для территории Иссык-Кульской области характерны повышенные значения мощности доз гамма-излучения на открытых местностях (от 0,2 до 1,5 мкЗв/ч), обусловленные наличием природных радионуклидов в горных породах [2]. В табл. приведены данные о среднем содержании природных радионуклидов в горных породах Иссык-Кульской области, определенные Кыргызским ПГО (Государственное производственное объединение) и средние мировые значения по данным ООН. Сравнительный анализ табл. показывает, что на исследуемых территориях наблюдается повышенный уровень облучения населения от ингаляционного поступления дочерних продуктов распада радона и торона. В третьем параграфе рассмотрены основные источники и механизмы проникновения радона и торона в жилые помещения. Практика показывает, что поступление радиоактивных газов радона и торона в воздушное пространство жилых помещений может проникать одновременно двумя механизмами: диффузионным и конвективным. Как правило, в зависимости от климата того или иного

региона основным действующим механизмом может выступать либо диффузионный или конвективный механизм в процессе проникновения радона и торона в жилые помещения.

Таблица - Содержание природных радионуклидов в горных породах Иссык-Кульской области [3,4] и Джумгалского района Нарынской области, а также средних значений радоновых доз вдыхаемых через атмосферу по данным Кыргызского ПГО и Научного комитета по воздействию атомной радиации при ООН.

	Средние значения поглощенной дозы			
	ПГО Кыргызстана		НКДАР ООН*	
	Сред. содержание в горных породах, % (Бк/кг)	Поглощённая доза в воздухе, нГр/саат	Сред. содержание в горных породах, % (Бк/кг)	Поглощённая доза в воздухе, нГр/ч
Уран-238	0,0006 (74)	34,5	0,00044 (54)	25,4
Торий-232	0,0027 (110)	70,2	0,0006 (24)	15,6
Калий-40	4,7 (1390)	60,6	1,2 (355)	15,5
Сумма	-	165	-	56,5
* По НКДАР ООН1993 г. Уран-238 – 0,0001% \Leftrightarrow 75 нГр/ч Торий-232 – 0,0001% - \Leftrightarrow 2,6 нГр/ч Калий-40 – 1% \Leftrightarrow 12,9 нГр/ч				

Установлено, что для регионов с холодным климатом, где даже в летний период средняя температура в помещении выше, чем снаружи здания, конвективный механизм поступления радона и торона считается доминирующим [5].

Правительства Республики Кыргызстан от 25 сентября 1998 года отнесена к особо охраняемой природной зоне. Деятельность этой зоны регулируется в соответствии с Законом "О биосферных территориях в Кыргызской Республике", принятым Законодательным Собранием Жогорку Кенеша Республики Кыргызстан в 1999 году. В январе 2000 года Правительством Республики Кыргызстан было утверждено Положение о биосферной территории "Иссык-Куль", разработанное Министерством экологии и чрезвычайных ситуаций Кыргызстана [6].

В соответствии с этим, на территории Иссык-Кульской области периодически проводятся экологические исследования, в том числе радиационный мониторинг Министерством экологии и чрезвычайных ситуаций КР, Государственным агентством по геологии и минеральным ресурсам при Правительстве КР, Институтом физики НАН КР и др.

Среднее значение мощности экспозиционной дозы в жилых помещениях, находящихся на территории Иссык-Кульской области составило 15-18 мкР/ч, а в жилых помещениях, обследованных на территории Джумгалского района Нарынской области среднее значение после обработки случайных экспериментальных значений, лежащих в интервале 17-20 мкР/ч, составило 17,5 мкР/ч.

Однако данные уровни с позиций безопасности не являются оптимальными, они определены с учетом реальных технических возможностей. Поэтому следует стремиться к максимальному, социально и экономически обоснованному снижению концентрации радона в зданиях, а в перспективе — достижению состояния, при котором уровни внутреннего радона не будут существенно отличаться от его уровней в атмосфере.

ЛИТЕРАТУРА

1. Intervention criteria in a nuclear or radiation emergency.- Vienna: International Atomic Energy Agency. 1994.P. 101-105.
2. Терентьев М.В. Совместное определение концентраций ^{222}Rn и ^{220}Rn в воздухе // Атомная энергия. 1986. Т. 61. № 3. С. 192-195.
3. Источники, эффекты и опасность ионизирующей радиации. Доклад НКАДР ООН за 1988г. // М.:Мир, 1992. в 2-х томах.
4. Термечикова Р.Б., Жуковский М.В., Кидибаев М.М. Закономерности накопления радона в жилых помещениях Иссык-Кульской области //Проблемы спектроскопии и спектрометрии: Межвузовский сборник научных трудов. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2002. Вып. 11. С.97-105.
5. (В редакции Законов КР от 25 июля 2012 года № 132, 2 июля 2015 года № 142, 2 июня 2018 года N 58), от 3 мая 2011 года № 18

УДК: 535:46; 538.9; 535.337.

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ РЕНГЕНО - И ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КРИСТАЛЛОВ $\text{LiNaSO}_4\text{-Cu}$

Ганыева А.С¹., Райымкул кызы Н², МамытбековУ.К²., Шаршеев К².

¹Кыргызский национальный университет им. Ж.Баласагына, Кыргызстан, Бишкек, ул. Фрунзе 547, E-mail: gainagul1974@gmail.com

²Институт физики им. академика Ж.Жеенбаева НАН КР, 720071, Кыргызстан, Бишкек, пр. Чуй 265-а, E-mail: ulan-mk@bk.ru

Аннотация. В работе изучена рентгено- и термостимулированная люминесценция кристаллов $\text{LiNaSO}_4\text{-Cu}$ в области сверхнизких (при 8К и выше) температур. Установлено, что основные максимумы спектров РЛ располагаются в ультрафиолетовой (280- 292нм), синий (420нм) и красной (600нм) области. Эти полосы могут быть связаны с ионами активатора, занимающие неэквивалентные (октаэдрические или тетраэдрические) кристаллографические позиции, а также автолокализованными активаторными экситонами.

Для образцов $\text{LiNaSO}_4\text{-Cu}$ на кривых ТСЛ измеренных в температурах от 8К и выше наблюдаются в области низких температур (при умеренной интенсивности) пики ТСЛ при 60,80 (110) и 130К. Природа центров захвата, ответственных за пики ТСЛ, определяемая по спектрам высвечивания, так или иначе может быть связана с примесными ионами меди.

Ключевые слова: кристаллы, сульфат, рентген, экситон, полосы, люминесценция, спектры, ионы, активаторы, полосы, сцинтилляция, кислород.

Сульфат $\text{LiNaSO}_4\text{-Cu}$ будучи материалом с малым эффективным атомным номером ($Z_{\text{эфф}}=11,6$) близка к эффективному атомному номеру биологической костной ткани ($Z_{\text{эфф}}^{\text{биол}} = 12$), представляет интерес в плане разработки детекторов нейтронного, рентгеновского, бета, гамма и импульсного электронного излучения для целей персональной дозиметрии [1-3].

Согласно данным [1] в спектре рентгенолюминесценции кристаллов $\text{LiKSO}_4\text{-Cu}^{2+}$ наблюдаются две основные полосы с максимумами при 292 и 420нм. Их полуширины соответственно равны 45 и 75нм. Наиболее интенсивной является полоса при 420нм. При разложении ее на составляющие (гауссианы) проявляется полоса при 450-460нм. Кроме того, в спектре наблюдается слабая размытая полоса с максимумом при 600нм. Природа полос в

Если в состав $\text{LiKSO}_4\text{-Cu}^+$ в прикладном плане представляет интерес как on line сцинтилляционный детектор с повышенной нагрузочной способностью [6], то состав $\text{K}_{2-x}\text{Na}_x\text{SO}_4$, где $x=0,4\div 0,6$ представляет интерес как запоминающий термолюминесцентный детектор: патент РФ №2468060 [7] от 26.04.2010, зарегистрирован 27.11.2012. В зависимости от состава ингредиентов пики термостимулированной люминесценции (ТСЛ) расположены при 90-100°C. Для него световыход в пиках ТСЛ превышает 40000-90000 отн.ед. Состав благодаря повышенному световыходу отличается высокой чувствительностью к радиации. Несмотря на многолетний интерес к оптическим светосоставам на основе двойных сульфатов, их радиационно - оптические свойства при сверхнизких температурах (до настоящей работы) ранее не изучались.

Экспериментальная часть. Кристаллы $\text{LiNaSO}_4\text{-Cu}$ были выращены при температуре 40°C (при $\text{pH}=2\div 3$) из водного раствора Li_2SO_4 , Na_2SO_4 и H_2O в соотношении 1:1:1 по методике, неоднократно описанной в [1,2,3,4,5]. Рост кристаллов начинался при добавлении в исходный раствор нескольких капель серной кислоты. Выращенные кристаллы достигали размеров 10мм и более. Для проведения низкотемпературных измерений из выращенных кристаллов вырезались пластинки размерами $\sim 8\times 5\times 0,5$ мм. Такие пластинки и использовались в качестве образцов.

Измерительная установка. Для охлаждения исследуемых образцов до температуры 8К использовали оптической криостат фирмы Yanis (с кварцевыми входными окнами). Охлаждение обеспечивалось с помощью криопальца RDK-205D и системы охлаждения, работающей по замкнутому циклу Гиффорда-Мак-Магона [8]. Исследуемые образцы при измерении низкотемпературных спектров рентгенолюминесценции в диапазоне длин волн 190-800нм охлаждались до температуры 8К. Источник возбуждения УРС-0,02, трубка с медным анодом, 40кВ, 400мкА. Монохроматор MDP-23, щели 3мм, решетки 1-1200шт/мм (диапазон 190-490нм); 2-1200шт/мм (диапазон 490-800нм), фильтр второго порядка устанавливался на длине волны 560нм, спектры сшиты. ФЭУ Hamamatsu R6356.

Доза облучения образцов рентгеновским излучением при ТСЛ измерениях не нормирована, скорость нагрева образцов 6к/мин. Регистрация кривых ТСЛ проводилась с помощью ФЭУ-130.

Результаты и обсуждение. Спектры РЛ образцов $\text{LiNaSO}_4\text{-Cu}$, измеренные при 8К, приведены на рис.1 для диапазона 190-800нм, а измеренные при 300К в том же диапазоне длин волн на рис.2. В спектре РЛ наблюдается основная полоса в области 250-400нм с максимумом при 300нм. Кроме того, наблюдается широкая слабая полоса в области $\sim 440\text{-}460$ нм.

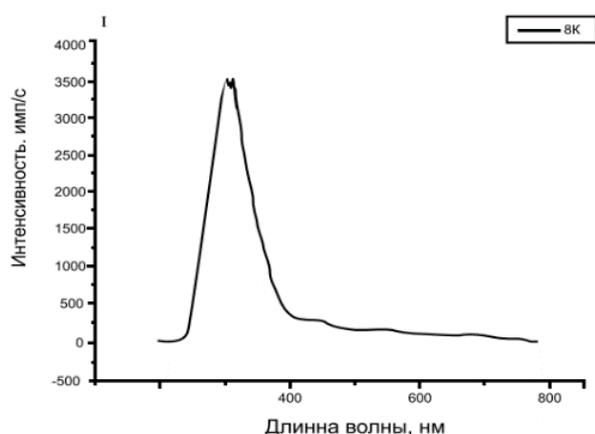


Рис. 1. Спектр РЛ состава $\text{LiNaSO}_4\text{-Cu}$.

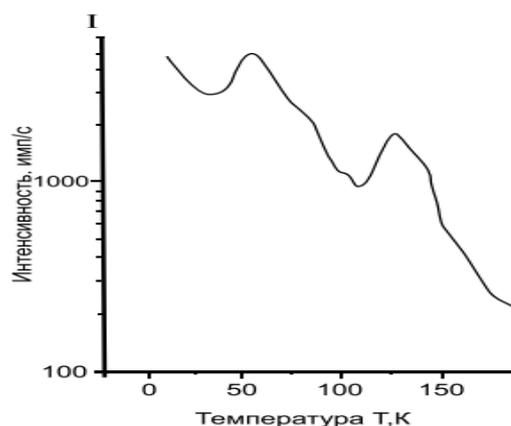


Рис. 2. Кривые ТСЛ состава $\text{LiNaSO}_4\text{-Cu}$.

При 300К в спектре рентгенолюминесценции исследуемых образцов $\text{LiNaSO}_4\text{-Cu}$ наблюдаются полосы свечения в области 250-400нм, а также в области 120-490нм и 500-

620нм, однако их интенсивность в разы ниже, чем интенсивность полос при 8К. Природа низкотемпературных полос рентгенолюминесценции светосоставов $\text{LiNaSO}_4\text{-Cu}$ может быть связана, как и [1,2] с ионами меди, расположенными в неэквивалентных кристаллографических позициях (окруженными четырьмя и шестью ионами кислорода), не без участия автолокализованных активаторных экситонов.

Для образцов $\text{LiNaSO}_4\text{-Cu}$ на кривых ТСЛ измеренных в температурах от 8К и выше наблюдаются в области низких температур (при умеренной интенсивности) пики ТСЛ при 60,80 (110) и 130К. Природа центров захвата, ответственных за пики ТСЛ, определяемая по спектрам высвечивания, так или иначе, может быть связана с примесными ионами меди.

Заключение

В первые кристаллы двойных сульфатов $\text{LiNaSO}_4\text{-Cu}$ активированные ионами меди, исследованы в области сверхнизких (от 8К и выше) температур. Установлено, что при сверхнизких температурах спектры их рентгенолюминесценции расположены в области 200-800 нм с основными максимумами в ультрафиолетовой 280-292нм, синей 420нм (с подполосой 450-460нм) и красной области (~600нм), а также слабые полосы в более длинноволновой области. По аналогии с известными спектрами РЛ этих соединений, имеющих аналогичные полосы при комнатной температуре, полосы низкотемпературной РЛ могут быть связаны с ионами активатора, занимающими неэквивалентные (октаэдрические или тетраэдрические) кристаллографические позиции, а также с автолокализованными активаторными экситонами.

Результаты исследования радиационно-оптических свойств двойных сульфатов подтвердили перспективность их применения для персональной дозиметрии. Определенным открытием проведенных исследований стало установление того факта, что известные запоминающие ТЛ детекторы на основе $\text{K}_{2-x}\text{Na}_x\text{SO}_4$, где $x=0,4\div 0,6$ [8] оказались эффективными ТЛ - детекторами не только при комнатной температуре облучения, но и при работе области сверхнизких температур.

ЛИТЕРАТУРА

1. Б.В.Шульгин, Д.В.Райков, М.М.Кидибаев, К. Шаршеев, М.К. Сатыбалдиева. Неорганический сцинтиллятор. Пат. 2148837 РФ. Заявл. 19.04.1999, опубл. 10.05.2000. Бюл. № 13.
2. К. Шаршеев К., Ч.Т. Ордобаева, Д.В. Райков, Б.В. Шульгин, В.И. Соломонов, С.Г.Михайлов. О рентгенолюминесценции кристаллов $\text{LiKSO}_4\text{-Cu}$. Проблемы спектроскопии и спектрометрии. Межвузовский сборник научных трудов. Вып.2. Екатеринбург: УГТУ, 1999, с.23-25.
3. М.К. Сатыбалдиева, Н.П. Яровой, М.М. Кидибаев, К. Шаршеев. Люминесценция кристаллов $\text{LiKSO}_4\text{-Cu}$ при лазерном возбуждении. Проблемы спектроскопии и спектрометрии. Межвузовский сборник научных трудов. Вып.4. Екатеринбург: УГТУ, 2000, с.138-141.
4. М.К. Сатыбалдиева, К.А. Калдыбаев, К. Шаршеев, В.И. Соломонов. К вопросу о природе центров люминесценции монокристаллов $\text{LiKSO}_4\text{-Cu}$. Проблемы спектроскопии и спектрометрии. Межвузовский сборник научных трудов. Вып.3. Екатеринбург: УГТУ, 1999, с.101-104.
5. М.М. Кидибаев., К.Шаршеев, У.К. Мамытбеков., Г.С. Денисов, И.И.Мильман, Б.В.Шульгин, Д.Г. Лисиенко. Двойной К-Na- сульфат в качестве рабочего вещества термолюминесцентного детектора рентгеновского и гамма- излучения, и способ его получения. Патент на изобретение №2468060 РФ с приоритетом от 26 апреля 2010 г. Зарегистрирован 27.11.2012.

6. Шаршеев К. Радиационные и примесные центры с переменной валентностью в кристаллах сложных сульфатов щелочных металлов. К.Шаршеев. Каракол-Екатеринбург. Полиграфист, 1999. 208с.
7. Двойной К-Na-сульфат в качестве рабочего вещества термолюминесцентного детектора рентгеновского и гамма-излучения и способ его получения // Priority date 2010-04-26, Номер патента: RU RU2468060C2, <https://patents.google.com/patent/RURU2468060C2/ru>. Кидибаев М.М., Мамытбеков У.К., Шаршеев К., Денисов Г.С., Мильман И.И., Шульгин Б.В., Лисиенко Д.Г
8. М.Н. Сарычев, И.И.Мильман. Аппаратурно программный комплекс для исследования люминесцентных процессов в интервале температур 4-500К. Материалы научно-практической конференции. Российский государственный профессионально-педагогический университет, 2015, V. 8, pp. 315-327.

УДК 537.9 (04)

ИОНДУК КРИСТАЛЛДАРДАГЫ РАДИАЦИЯЛЫК ДЕФЕКТТЕРДИН ИРЭЭТТЕЛГЕН СТРУКТУРАСЫ

Каденова Б.А., Назирова И., Маматкабыл кызы С.

*Ош мамлекеттик университети Ленин проспектиси 331.,
E-mail:kadenova66@mail.ru*

Аннотация: Кристаллдар илимий жана колдонмо аспектиде катуу телолор физикасынын келечектүү жана актуалдуу тармактарынын бири болуп саналат. Кристаллдардын практикалык колдонулуш чөйрөсүн кеңейтүү, жаңы приборлорду иштеп чыгуу жана иштеп жаткандарынын сапатын жана эффективдүүлүгүн жогорулатуу кристалл торчолорунун дефектилеринин түзүлүшүн жана касиеттерин билмейинче жана кристаллдарда болуп жаткан физикалык процесстерди терең түшүнбөй туруп мүмкүн эмес. Бул кристаллдардын арасында өзгөчө орунду иондук бирикмелердин типтүү өкүлдөрү жегич галогенидик кристаллдары ээлейт.

Бул иште иондук кристаллдарды радиациялык нурдантуунун таасири астында иондук кристаллдарда дефекттердин майда топтолууларынын ирээттелген түзүлүшүнүн пайда болуусунун математикалык моделин концентрациялык – деформациялык – жылуулук туруксуздуктун моделинин негизинде тургузуу каралат жана жана математикалык берилиши алынган.

Түйүндүү сөздөр: *радиациялык дефектилер, деформациялык туруксуздук, генерациялоо, диффузиялар, иондук кристалл, концентрация, модель, нурдануу.*

Киришүү

Азыркы күндө иондук кристаллдарда радиациялык чекиттик дефекттер кандай жол менен жайгашкандыгы жөнүндөгү суроо жоопсуз калууда. Себеби кристаллдар аларды пайда кылууда өздүк уюштуруу (самоорганизация) процесси боло тургандай шартта болушат жана радиациялык дефекттердин ар кандай ирээттелген түзүлүштөрү пайда болот. Өз кезегинде мындай түзүлүштөрдүн бар экендиги кристаллдардын оптикалык, механикалык жана башка касиеттерине таасир берет.

Нурдантылуучу катуу заттарда пайда болуучу сызыктуу эмес деформациялык – концентрациялык түзүлүштөрдү моделдөөдө деформациялардын өз ара байланышкан, өз ара шартташкан талааларынын кооперативдик динамикалык жүрүм –турумун, локалдык баш-аламандыктын концентрациясын жана чөйрөнүн температурасын сүрөттөгөн сызыктуу эмес

маселелер каралган. Ф.Х. Мирзоев жана В.И. Емельяновдун жумуштарында баш аламандыктын подсистемасынын кооперативдик динамикасы континуалдык жакындаштыруудагы серпилгичтүү матрицаны сүрөттөө үчүн теңдемелер системасы алынган. Ал өзүнө торчого аракет эткен баш – аламандыкты кошо алып жүргөн бир тектүү эмес талаа тараптан күчтүү, ошондой эле температураны эске алып, сызыктуу эмес серпилгичтүүлүк теңдемесин, торчонун түйүндөрүнүн термелүүнүн ангармонизмин дисперциялык, диссипативдик эффекттерди, баш аламандыктын энергиясы жана концентрациясы үчүн диффузиялык – кинетикалык теңдемелерди камтыйт.

Деформациялануучу катуу нерсе- туташ чөйрө, анда сырткы аракеттин таасиринен улам (рентгендик нурдануу, жогорку энергиялуу бөлүкчөлөрдүн тобу (электрондордун, нейтрондордун) нейтралдуу (заряддалган) локалдык баш аламандыкты алып жүрүүчүлөр – атомдук дефекттер генерацияланат [1].

Изилдөөнүн объектиси жана ыкмалары: Изилдөөнүн объектилери катарында катуу заттар физикасынын мазмуну жана NaCl, KCl, NaCl-Ag жана KCl-Ag жегич-галоиддик кристаллдары алынат, ал эми изилдөөнүн ыкмасы катарында радиациялык дефекттердин деформациялык – диффузиялык туруксуздуктун концепциясына негизделген математикалык моделдештирүүсү каралат.

Жыйынтыктар жана талкуулар

Изотроптук катуу нерсени карайлы, анда моноэнергетикалык электрондордун агымынын таасири астында чекиттик дефекттер генерацияланат (нерсенин температурасы турактуу сакталсын). Чөйрөдө дефекттерди генерациялоонун эсебинен серпилгичтүү деформациянын пайда болуусундагы α тибиндеги дефектисинин өздүк диффузиясынын энергиясы E_S , ошол эле типтеги кыймылсыз туруктуу дефекттин жанында ал энергия $E_S = E_F + E_M + \theta \varepsilon$ болот. Мында E_F , E_M -дефекттердин пайда болуу жана миграция энергиясы; $\theta_\varepsilon > 0$ - деформациянын потенциалы; $\varepsilon = \text{div}u$ - деформациянын тензорунун изи; u - чөйрөнүн жылышуу вектору жана топтолуулардын пайда болуу ылдамдыгын мүнөздөгөн $S_{\alpha\alpha}$ параметри менен байланышкан.

Деформациялык туруксуздукту сүрөттөгөн теңдемелер системасы төмөнкү түргө ээ:

$$\frac{\partial n_\alpha(r,t)}{\partial t} = Q_\alpha + D_\alpha \Delta n_\alpha - \frac{D_A K \Omega_\alpha}{k_B T} \text{div}(n_\alpha \text{grad}(\text{div}u)) - \sum_a \rho_{\alpha a} S_{\alpha a}, \quad (1)$$

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = c_\tau^2 \Delta u + (c_L^2 - c_\tau^2) \text{grad}(\text{div}u) + \sum_{a=i,v,p} \frac{K}{\rho} \Omega_\alpha \text{grad}n_\alpha + G_N(u) \quad (2)$$

(1) теңдеме α тибиндеги дефекттин концентрациясынын өзгөрүүсүнүн мүнөздөйт, ал эми (2) теңдеме жылышуу векторунун өзгөрүүсүн аныктайт.

(1), (2) теңдемелериндеги $n_\alpha(r,t)$ α тибиндеги дефекттердин r чекитиндеги убакыттын t учурундагы (моментиндеги) концентрациясы $r=(x,y,z)$; $Q_\alpha = Q_A(r,t)$ - сырткы нурдантуунун таасириндеги дефекттердин генерациясынын ылдамдыгы; $S_{\alpha\alpha}$ - топтолуулардын пайда болуу ылдамдыгы; T - чөйрөнүн температурасы; $D_\alpha = D_0 e^{-E_m/\kappa_B T}$ диффузия коэффициенти; E_m -диффузиянын активдешүү энергиясы K -ар тараптан кысылуу модулу; $\Omega_\alpha \sim d^3$ - кристаллдын көлөмүнүн бир дефект пайда болгондогу өзгөрүүсүн мүнөздөөчү дилатациялык параметр, d -торчонун мезгили.

(1) теңдемеде экинчи кошулуучу α тибиндеги дефекттердин диффузиясын жана үчүнчү кошулуучу –дефекттердин дрейфин мүнөздөйт,(2) теңдемеде үчүнчү кошулуучу

дефекттер шарттаган концентрациялык чыңалууну сүрөттөйт, ал эми төртүнчү кошулуучу чөйрөнүн ангармонизмин эске алат.

Топтолуулардын пайда болуу ылдамдыгы $S_{\alpha\alpha}$ - чөйрөнүн жылышуу вектору менен төмөнкүдөй байланышкан :

$$S_{\alpha\alpha} = 4\pi R_{\alpha\alpha} [D_{\alpha} n_{\alpha} - D_{\alpha} N_0 e^{E_s(\varepsilon)/k_B T}] , \quad (3)$$

Мында $R_{\alpha\alpha}$ - α тибиндеги дефекттин ушул эле типтеги туруктуу дефект тарабынан тутулуу радиусу; N_0 - дефекттердин тең салмактуу концентрациясы, ал төмөнкүдөй аныкталат:

$$N_0 = n_0 e^{-\frac{E_{F\alpha}}{k_B T + W - E_{ион} - E_{рад}}} Z = n_0 e^{-\beta z} ;$$

W - кристалл жуткан энергия; $E_{ион}$ - ионизациялык жоготуулары; $E_{рад}$ - радиациялык жоготуулар.

Электрондордун агымынын натыйжасында алынган дефектердин генерациялануу ылдамдыгы Q_{δ} (1) теңдеме менен аныкталат:

$$Q_{\delta} = y_d [1 + z(E)] \cdot \varphi \quad (4)$$

Мында $\varphi = n \cdot x$ электрондорунун агымынын тыгыздыгы (n - агымдын бөлүкчөлөрдүн агымынын мейкиндиктик тыгыздыгы $v - E_1$ энергияга ээ болгон электрондордун кыймылынын ылдамдыгы) $z(E)$ - Торенса-Робинсона-Норгеттин каскаддык функциясы (E – торчонун иондоруна E_1 энергиялуу электрондор берген орточо энергия; y_d - Маккинли-Фешбахатын формуласы боюнча эсептелиүүчү жылышуулардын пайда болуу кесилиши).

Электрондордун агымы үчүн жылышуунун кесилиши төмөнкүдөй:

$$\sigma_d = \frac{4\pi a_0^2 z^2 E_R^2}{m^2 c^4} \cdot \frac{1 - \beta^2}{\beta^4} \cdot \left(\frac{E_m}{E_d} - 1 \right) - \beta^2 \ln \frac{E_m}{E_d} + \frac{2\pi\beta z}{137} \left(\frac{E_m}{E_d} \right)^{0.5} - 1 - \ln \frac{E_m}{E_d} , \quad (5)$$

мында $\beta = \frac{v}{c}$, $E_m = \frac{2(E_1 + 2mc^2)}{Mc^2} E_1$ -ионго E_1 энергиялуу электрон бере алуучу максималдык энергия; ; m - электрондордун массасы; M - торчонун ионунун массасы; z - торчонун ионунун заряды, E_R - Ридбергдин энергиясы; a_0 – суутектин атомунун радиусу.

(1)÷(5) теңдемелер системасы кристаллда иондоштуруучу нурдантуунун таасири астында дефекттердин майда топтолууларынын жана деформациялык – диффузиялык туруксуздуктун өнүгүүсүнүн математикалык моделин берет. Системанын сызыктуу эместиги чөйрөнүн деформациясынан, топтолуулардын пайда болуу ылдамдыгынын көз карандылыгынан келип чыгат жана бул көз карандылык чекиттик дефекттер системасында деформациялык туруксуздуктун калыптанышын шарттайт [2].

Иондоштуруучу нурдантуунун таасиринен кристаллдарда жөнөкөй чекиттик дефекттер пайда болушат, бул дефекттер чөйрөнүн атомдорунун же иондорунун жылышуусу менен байланышкан. Анын натыйжасында дефектин аймагында деформациялык туруксуздук пайда болушу мүмкүн, ал серпилгичтүү чыңалуулардын пайда болуусун шарттайт. Бул пайда болгон талаалардын чыңалуусу мурдатан болгон дефекттер менен аракеттенишүүнүн натыйжасында радиация талаасынан сырткары да жана аны менен бирге да, алардын генерациясына, диффузиясына алып келүүсү мүмкүн.

Деформация талаасынын таасири астында дефекттердин диффузиясы пайда болот. Бул айрым жеке болгон туруктуу чекиттик дефекттин аймагында ошол эле типтеги дефекттердин майда топтолууларынын калыптануусуна алып келет. Деформациялык – диффузиялык туруксуздуктун белгилүү критикалык чекке чейин өнүгүүсү, бул топтолуулардын ирээттелген түзүлүшүнүн генерациясына алып келет. Б. Арапов, Б.А. Каденова, М. Садырова караган жумуштарда жегич галоиддик кристаллдарда радиациялык нурдантууда пайда болуучу дефекттердин жана ирээттелген түзүлүштөрдүн пайда болуу процесстерин моделдөөнү караганбыз.

Бул жумуштун максаты болуп радиациялык нурдантуунун таасири астында иондук кристаллдарда дефекттердин майда топтолууларынын ирээттелген структурасынын пайда болуусунун математикалык моделин концентрациялык – деформациялык – жылуулук туруксуздуктун моделинин (КДЖТ) негизинде тургузуу эсептелет.

Жылышуу векторунун жана дефекттер концентрациясынын кичине жылышуусу
Изотроптук катуу нерсе учуру үчүн КДЖТ моделин өнүгүүсүн колдонуунун негизинде иондук кристаллдарда радиациялык нурдантуунун таасири астында пайда болуучу радиациялык дефекттердин заряддалган аймактарынын пайда болуусу каралган жана бирдей заряддалган аймактардын ортосундагы аралык эсептелип чыккан.

Е.К. Жаменкеев, Б.А. Каденова (Внутренние напряжения в твердых телах и радиационные дефекты) жумуштарында радиациялык дефекттердин карама – каршы заряддалган аймактарынын пайда болуусун кароо сырткы нурдантуу генерациялаган катиондук жана аниондук чекиттик дефекттер кристаллдык торчодо серпилгичтүү деформацияны пайда кылат да, анын натыйжасында кристаллда дефекттер менен байланышкан серпилгичтүү чыңалуулардын талаалары пайда болушат деген жыйнтыка келишкен. Заряддалган дефекттердин деформация талаалары аркылуу өз ара аракеттенишүүсү алардын диффузиясына жана деформациялык – диффузиялык туруксуздуктун өнүгүүсүн пайда кылат, бул дефекттердин майда топтолмолорун пайда боло тургандай бөлүштүрүлүүсүнө алып келет, ошондой эле кристаллдын электрдик нейтралдуулугунун сакталуу законунун натыйжасында дефекттердин топтолмолорунда оң жана терс заряддалган аймактардын биринин артынан бири алмашып жайгашуусу байкалат, мында түйүндөр аралык дефекттер кеңейүү аймактарында болушат. Башкача айтканда, иондук кристаллда катиондук жана аниондук радиациялык дефекттер менен байланышкан, алардын карама – каршы заряддалган бөлүктөр боюнча бөлүштүрүлүүсүн пайда кылган серпилгичтүү толкундар таралат. Бир типтүү дефекттердин бирдей заряддалган аймактарынын ортосундагы аралык тиешелүү серпилгичтүү толкундун мезгилине барабар болот [3].

Моноэнергетикалык электрондордун агымынын таасири астында чекиттик дефекттер генерацияланган нерсенин температурасы турактуу сакталган изотроптук катуу нерсени карайбыз.

Мындай учурда u_{1L}, u_{1T} векторлору үчүн (2) теңдемесинен төмөнкү түрдөгү теңдемени алабыз:

$$\frac{\partial^2 u_{1L}}{\partial t^2} = c_{1L}^2 \Delta u_{1L} + \frac{K}{\rho} \Omega \text{grad} n \quad (6)$$

$$\frac{\partial^2 u_{1T}}{\partial t^2} = c_{1T}^2 \Delta u_{1L}, \quad (7)$$

(6), (7) системасынын теңдемелеринин чечимин төмөнкү түрдө жазабыз:

$$\begin{aligned} u_{1L} &= D \exp(-\delta z) \exp(iq(x+y) + \gamma t), \\ u_{1T} &= B \exp(-\chi_T z) \exp(iq(x+y) + \gamma t), \end{aligned} \quad (8)$$

тиешелүү чечимдерди (6), (7) теңдемелер системасына тиешелүү түрдө катышты алабыз:

$$u_{1L} = A_q n_0 \frac{\beta(K\Omega)^2}{\rho} \frac{M^2 D [\delta^2 - c_T^2 2q^2 - \gamma^2]}{k_B T [\delta^2 - 2q^2 - (\gamma + M^2 D)/D]} e^{-\beta z + iq(x+y) + \gamma t}, \quad (9)$$

$$\chi_T = \gamma^2 / c_T^2 + 2q^2. \quad (10)$$

Бул жумушта деформациялык – диффузиялык туруксуздуктун өнүгүүсүн мүнөздөгөн “кичинекей” козголуулардын математикалык берилишин алдык.

(7), (9), (10) - теңдемелерге дефекттердин майда топторунун ирээттелген түзүлүшүнүн торчонун мезгили менен байланышкан козголуулардын толкундук саны q жана системанын туруксуздугунун инкременти γ кирет. Бул параметрлердин теңдемелерде болушу мындан ары кандай критикалык маанилерде деформациялык – диффузиялык туруксуздук өсөөрүн жана радиациялык дефекттердин ирээттелген түзүлүшүнүн торчонун мезгилин эсептөөгө мүмкүн экендигин көрсөтөт.

Корутунду

Бул жумушта концентрациялык деформациялык- жылуулук туруксуздук моделинин негизинде иондук кристаллдардагы радиациялык дефекттердин пайда болуусундагы өнүгүү процесси, “кичинекей” козголуусу жана катуу заттардагы туруксуздуктун сызыктуу анализи каралды.

Адабияттар

1. Моделирование в научно-технических исследованиях. / А. Н. Лебедев. – М.: Радио и связь, 1989.
2. Самоорганизация упорядоченных дефектно-деформационных микро и наноструктур на поверхности твердых тел под действием ионного излучения. [Текст]: Эшмамат к.А. Научный журнал Физика, материалы XII Исык-Кульская Международная школа-конференция «Радиационная физика твердого тела», ScorPh-2017, №1, -С.121-124.
3. Концентрационно-деформационные структур в твердом теле. / [Текст]: /Б.А. Каденова, Эргешбаева Н., Эшмамбет к. А. Вестник ОшГУ, I выпуск, 2017, №2, - С.45-47.

УДК 681.7.068:537.874

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ВОЛОКОННЫХ СВЕТОВОДОВ ИНФРАКРАСНОГО ДИАПАЗОНА НА ОСНОВЕ ГАЛОГЕНИДОВ СЕРЕБРА И ТАЛЛИЯ

Зараменских К.С.¹, Кузнецов М.С.¹, Полякова Г.В.¹, Морозов М.В.¹,
Пилушко С.М.¹, Бутвина Л.Н.^{1,2}, Исхакова Л.Д.².

¹ АО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет» имени Н.П. Сажина, г. Москва, РФ

² Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, Научный центр волоконной оптики им. Е.М. Дианова, г. Москва, РФ

e-mail: KSZaramenskikh@rosatom.ru

Аннотация: Применение в оптическом волокне инфракрасного диапазона в качестве основного светопроводящего материала твердых растворов галогенидов серебра и одновалентного таллия позволяет получать рабочий диапазон зонда 0,6-30 мкм. Экспериментально применены два подхода, направленные на минимизацию оптических потерь при получении оптического волокна из галогенидов серебра и таллия: механическая обработка перед экструзией контактных поверхностей сердцевины и оболочки до оптического качества; получение градиентного волокна при экструзии из заготовок с плавным радиальным профилем распределения показателя преломления.

Ключевые слова: галогениды серебра, галогениды таллия, оптическое волокно, инфракрасная область, оптические потери, экструзия, светорассеяние

Волоконные зонды ближней и средней ИК-области спектра широко применимы в нефтепереработке, нефтехимии и органическом синтезе. Однако на данный момент в основном используют кварцевые длинные световоды, информативность сигнала которых ограничена диапазоном пропускания кварца (видимая область и ближний ИК-диапазон).

В данной области активно ведутся разработки, направленные на получение оптического волокна со сниженными оптическими потерями и прозрачностью вплоть до 25 мкм. Применение в таких волокнах в качестве основного светопроводящего материала твердых растворов галогенидов серебра и одновалентного таллия позволяет получать рабочий диапазон зонда 0,6-30 мкм. Оптимальным с точки зрения технологичности способом изготовления поликристаллических волоконных световодов является метод экструзии изборок типа «сердцевина-оболочка», при котором кристаллическая заготовка в пластическом состоянии продавливается через полированную фильеру.

Однако в оболочечных волокнах, серийно производимых на данный момент, сохраняются высокие оптические потери (до 0,3-0,5 дБ/м на длине волны 10,6 мкм), связанные в том числе с избыточным рассеянием на шероховатой границе сердцевины и оболочки волокна из-за запрессованных пор и микроизгибов вследствие дефектов сборки, которые приводят к отражению мод высокого порядка под углами, не допускающими дальнейших отражений. Поэтому производимые аналоги для средней ИК-области не превышают 2,5 м в длину, что недостаточно для решения задач крупных производств.

В докладе приводятся сведения о разработке технологии получения оптических волокон из галогенидов серебра и таллия с применением двух подходов, направленных на снижение оптических потерь:

- механическая обработка перед экструзией контактных поверхностей сердцевины и оболочки до оптического качества;

- получение градиентного волокна при экструзии из единой заготовки с плавным радиальным профилем распределения показателя преломления.

УДК 535.

ЦЕНТР ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КРИСТАЛЛОВ ФТОРИСТОГО ЛИТИЯ И НАТРИЯ, СОДЕРЖАЩИХ УРАН И ДОПОЛНИТЕЛЬНО ЛЕГИРОВАННЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ

Эгамбердиева А.А.

¹Кыргызский национальный университет им. Ж.Баласагына, Кыргызстан,
г.Бишкек, ул. Фрунзе 547, E-mail: gainagul1974@gmail.com

Аннотация. Экспериментально получен центр люминесценции кристаллов NaF или LiF с редкоземельными элементами. Эта модель объясняет все известные эксперименты с

кристаллами фтористого лития и натрия, содержащих уран и дополнительно легированных редкоземельными элементами. Если в кристалле NaF находится небольшое количество уранила в концентрации примерно 10^{-6} вес.% и выше, то он даёт очень интенсивное желтое свечение (люминесценцию) при любом способе возбуждения. В связи с этим в данной статье рассмотрены оптические свойства кристаллов Na, Li (F - U, Me).

Ключевые слова: Монокристалл, люминесценция, редкоземельные элементы, диапазон, модель, центр, дефект.

Введение. Рассмотрим влияние редкоземельных элементов на свойства кристалла NaF или LiF. Физические свойства редкоземельных элементов (лантаноидов) похожи между собой. Все они имеют заполненную s^2 оболочку и незаполненные внутренние оболочки. Поэтому чаще всего у них валентность +2 или +3, за счёт внутренних переходов. К примеру, оболочки некоторых лантаноидов: Eu - $4f^7 5d^0 6s^2$, Ce - $4f^1 5d^1 6s^2$, Ho - $4f^{11} 5d^0 6s^2$, Sm - $4f^6 5d^0 6s^2$. Валентность таких и почти всех других лантаноидных элементов +2 или +3 и наблюдается целая серия полос собственной и примесной люминесценции [1].

Эксперимент. Люминесценция кристаллов, не содержащих уран не очень интенсивная. А минералы и соединения, содержащие в своем составе уран, обладают, как правило, очень яркой люминесценцией с большой длительностью послесвечения, что привлекло к ним внимание исследователей. Твердые растворы внедрения могут образовываться в тех случаях, когда примесные атомы или ионы имеют настолько малые размеры, что могут разместиться в междоузельных положениях [2]. Такие случаи реализуются при активировании кристаллов ионами металлов, имеющими одинаковый заряд с катионом основания. Более сложным является случай вхождения примесей, заряд которых отличается от заряда катиона основания. Это так называемый случай гетеровалентного изоморфизма, при котором для восстановления электрической нейтральности решетки необходима локальная компенсация заряда. Носителями этого компенсирующего заряда могут являться электроны, дырки, вакансии или другие чужеродные атомы.

Ионы U^{6+} обладают малым ионным радиусом (0.078 нм), близким к радиусу ионов натрия (0.098 нм), и лития (0.68), что позволяет им, несмотря на большой атомный вес урана, легко входить в кристаллическую решетку NaF, замещая катион. Однако в этом случае, чтобы сохранить электронейтральность решетки, необходимо компенсировать пять положительных единиц заряда. Существуют различные компенсаторы этого избыточного положительного заряда - ионы кислорода O^- , поскольку было обнаружено, что кислород поступает в кристаллы вместе с шестивалентным ураном. В работе [3] предполагали, что ионами O^- замещены все шесть окружающих ионов U^{6+} и F^- , появляющийся при этом избыточный отрицательный заряд компенсируется вакансией во второй координационной сфере. Такая группировка должна быть анизотропной, имеющие кристаллографическое симметрию C_3 . Однако поляризационные измерения, не отрицая модели авторов работы [4] показали, что основные линии люминесценции обусловлены осями симметрии четвертого порядка C_4 .

Это привело к заключению о том, что в активированных ураном кристаллах фторидов щелочных металлов центры люминесценции представляют собой анизотропные образования UO_5F . В состав этого центра входит ион U^{6+} , изоморфно замещает ионы положительного натрия. Избыточный положительный заряд компенсируется, и достигается за счет замещения пяти из шести окружающих его отрицательных ионов фтора ионами отрицательного двухвалентного кислорода O_2^- .

Более поздние исследования подтвердили, что основным центром в кристаллах с примесью урана является UO_4F_2 [5].

Еще более сложным может быть строение центров свечения в кристаллах, содержащих одновременно с примесью урана и другие примеси. В нашем случае такими примесями были ионы европия (Eu^{2+}) и церия (Ce^{2+}).

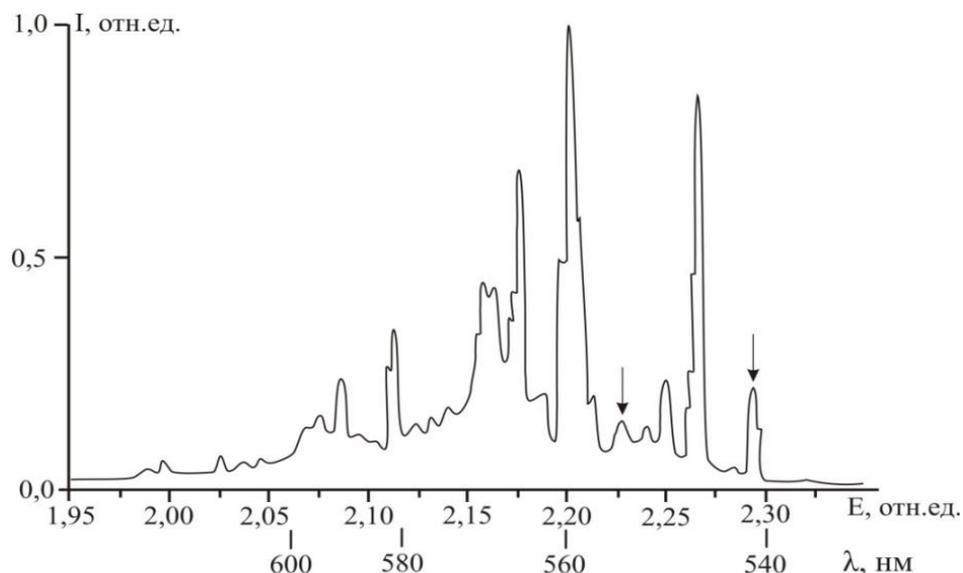


Рис.1. Люминесценция кристаллов NaF-U,Me

Спектр люминесценции активированных одновременно ураном и церием кристаллов при комнатной температуре имеет нескольких перекрывающихся полос. При температуре 77К в нем наблюдается большое количество очень узких линий, что указывает на существование нескольких типов свечения центров (рис.1). Здесь стрелками показано излучение второй примеси –металла, в этом случае излучение церия.

Исследователи [6] проводя эксперименты с активированным ураном кристаллов фтористого лития и натрия изучили электронно-колебательные спектры. Они пришли к заключению о строении различных центров - UO_5F , UO_6 , UO_4F_2 , и считают, что эти центры занимают промежуточное положение между уранатом и уранилом, как показано на рисунке 2.

Хотя такие модели могли описывать некоторые явления, тем не менее далеко не все. К примеру, было установлено, что спектры люминесценции кристаллов NaF-U при добавлении ионов церия почти не изменяются как по интенсивности, так и по местоположению линий.

При сравнении полученных нами экспериментальных данных с результатами работы [7] выявлено, что примесь европия входит в комплекс.

UO_5F , т. к. линия 540.8 нм (2.29 эВ), приписанная данному комплексу и данного центра может служить разные линии. Линия 552нм (2.25 эВ) является «индикатором» комплексов UO_5F в кристаллах NaF. При введении примеси церия сильно она возрастает в кристалле NaF-U,Ce (рис.1), тем не менее некоторые экспериментальные данные не могут быть описаны данной моделью.

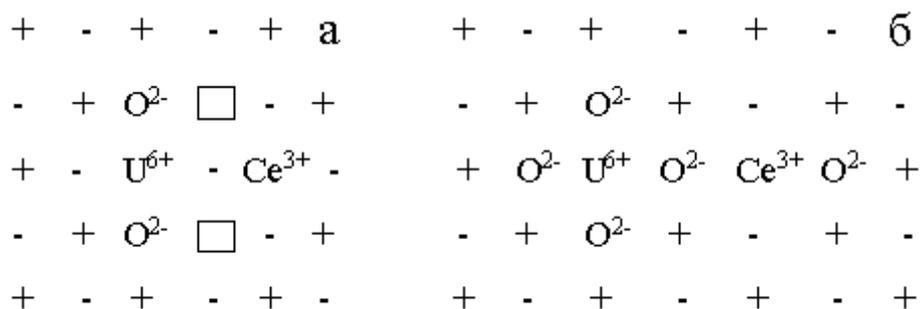


Рис. 2. а - возможная модель уранильного и б - уранатного центров

Результаты и обсуждение. Шестивалентный уран во время роста кристалла NaF-U или LiF-U замещает одновалентный натрий или литий. Для компенсации электрического заряда (+6) в его окружение входит не только кислород, но и гидроксильная группа OH⁻. Для доказательства этого утверждения нами были получены спектры рентгенолюминесценции кристаллов LiF-U и LiF-U,OH. На рисунке 3 видно, что наличие водорода приводит к смещению люминесценции кристалла в более коротковолновую область.

Многие исследователи обращали внимание на вхождение в растущий кристалл кислорода из воздуха, а на гидроокись не обращали внимания. Нам удалось доказать, что активную роль в исследуемых центрах играет группа OH⁻ (рис.3).

Видно, что при увеличении количества примеси OH⁻ сильно возрастает интенсивность линий 480-515нм. Это говорит о том, что появилось много новых центров люминесценции, в состав которых входит водород.

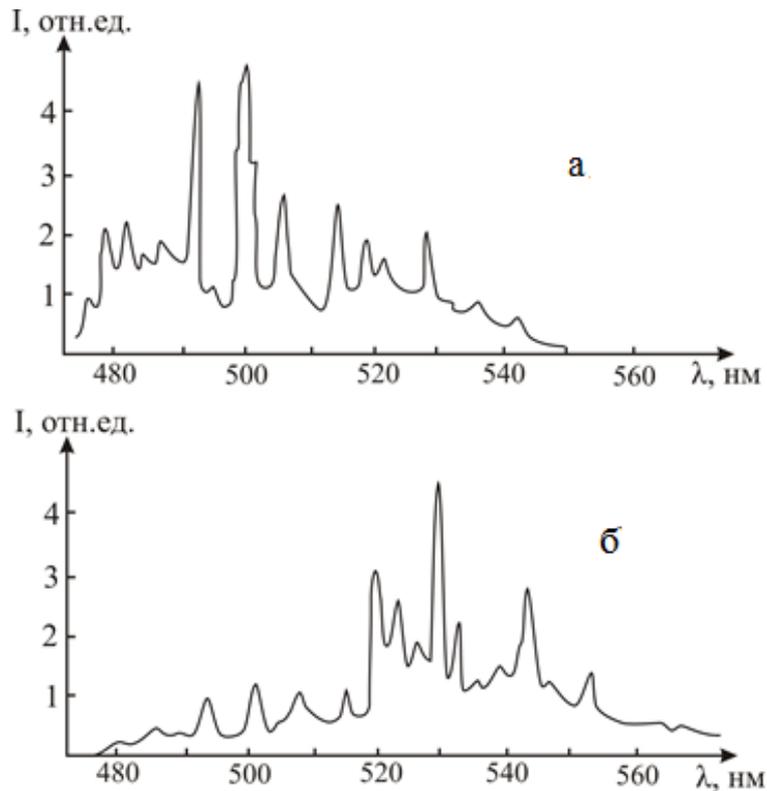


Рис. 3. Спектры люминесценции кристаллов
а - LiF-U, OH; б - LiF-U

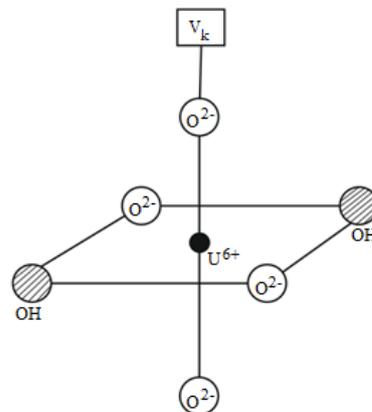


Рис. 4. Возможная базовая модель урановского центра в кристаллах LiF и NaF

Заключение. Таким образом, центр люминесценции имеет вид как показано на рисунке 4. Эта модель объясняет все известные эксперименты с кристаллами фтористого лития и натрия, содержащих уран и дополнительно легированных редкоземельными элементами.

Эта базовая модель кристаллов NaF или LiF удовлетворительно описывает экспериментальные данные для разных примесных центров: UO_6 , UO_4F_2 , UO_4Vc , UO_5F , UO_4Ce и др.

ЛИТЕРАТУРА

1. Chen, R. The role of simulations in the study of thermoluminescence (TL) [Text] / R. Chen, V. Pagonis // Radiat. Meas. – 2014. – Vol. 71. – P. 8–14.
2. Карлыанский, А. А. Спектры поглощения и люминесценции кристаллофосфоров активированных ураном [Text] / А. А. Карлыанский, N.A. Moskvina, P. P. Feofilov // Opt. Spekt. – 1964. – Vol. 16, N 4. – С. 619–627.
3. Алексеева, Е.П. Люминесценция активированных кристаллов LiF [Текст] / Алексеева Е.П. // Физика щелочно-галлоидных кристаллов: Тез. докл. конф. – Рига. 1962. – С. 211-215.
4. Fading properties of NaF :F₂⁺ color centers laser [Text] / H. Eisele, H. Paus, J. Wager, M. Leduc // J. Appl. Phys. – 1983. – Vol. 54, № 9. – P. 4821–4825.
5. Pedrini, C. Crystals and thin films for scintillates [Text] / C. Pedrini, Dujardin // Проблемы спектроскопии и спектрометрии: межвуз. сб. науч. тр. – Екатеринбург, 2002. – Вып. 11. – С. 3–29.
6. Кидибаев, М.М. Термолюминесценция кристаллов NaF-Ce, облученных рентгеновским излучением при 80К [Текст] / М.М. Кидибаев, Г.С., Денисов, А.А.Лозовских // Проблемы спектроскопии и спектрометрии: Межвуз. сб. науч. тр. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, -2002. -Вып.9, ч.2. -С.60-64.
7. Lupei, V. Nature of U⁵⁺ centers in NaF [Text] / V. Lupei, A. Lupei // Phys. Stat. Sol. – 1979. – Vol. 94, N 1. – P. 301–307.

УДК 548.0:534.34

Ф-ЦЕНТРЫ В КРИСТАЛЛАХ LiF-U И LiF-U,OH

Кидибаев М.М.¹, Денисов Г.С.¹, Юсупов Р.Х.², Жолдошев Б.К.².

¹Институт физики им. академика Ж.Жеенбаева НАН КР, 720071, Кыргызстан, Бишкек, пр. Чуй 265-а, E-mail: ulan-mk@bk.ru

²Иссык-Кульский государственный университет им. К.Тыныстанова, Кыргызстан, Каракол

Аннотация: Исследованы F-центры щелочно-галлоидных кристаллов, активированных ураном. Проведен анализ кинетических кривых, полученных в эксперименте, на основе которого предложена модель ураниловых центров.

Ключевые слова: кристалл, литий, фтор, спектр, анализ, поглощения, отжиг, температура, пластинка, измерения

Кристаллы фтористого лития чистые и легированные были выращены усовершенствованным методом Киропулоса в платиновой чашке на воздухе из реактива особой чистоты. Примеси вводили в шихту перед выращиванием кристалла в виде азотнокислого урана и едкого лития. Спектральный анализ образцов показал, что в легированных кристаллах содержится урана 0.01 вес. % и небольшое количество других

примесей. Наличие примеси ОН контролировалось по линии поглощения

3720 см⁻¹.

Перед измерениями кристаллы отжигали при температуре 600°C в течение 12 ч. Образцы размером примерно 10×5×0.3 мм выкалывали по плоскостям спаянности. Кристаллы облучали при комнатной температуре на аппарате УРС-70 с вольфрамовой рентгеновской трубкой 1БПВ1 - 60 с ванадиевым антикатодом (55 кВ, 10 мА) сквозь алюминиевую пластинку толщиной 0.5 мм. Спектры поглощения кристаллов измеряли на спектрофотометре SP8-100.

Изучение щелочно-галогидных кристаллов, активированных ураном представляет значительный интерес. Благодаря высокому квантовому выходу люминесценции, они относятся к классу уникальных полифункциональных материалов. На их основе разработаны сцинтилляционные детекторы для регистрации нейтрино и тепловых нейтронов, термолюминесцентные дозиметры рентгеновского и гамма излучения и т.д.

Многие исследователи [1,2] подчеркивают особое значение кислорода для образования люминесцирующих центров, но влияние кислородсодержащих примесей на эти центры практически не изучено. Известно, что кристаллы LiF и NaF, активированные ураном выращенные в бескислородной среде не люминесцируют. Те же кристаллы, выращенные на воздухе дают яркую люминесценцию соответственно в зеленой и желтой области спектра при любом возбуждении. В спектрах излучения и поглощения этих кристаллов наблюдается большое количество линий. Строение центра излучения до конца не определено.

По существующим представлениям, при вхождении гетеровалентной примеси урана в кристалл LiF возможно образование нескольких типов центров, различающихся способами компенсации вносимого ионами U⁶⁺ избыточного положительного заряда. Различные способы зарядовой компенсации линейного уранилового комплекса UO₂²⁺ могут привести к образованию центров разного типа. Преобладающими, по данным эксперимента, являются центры с тетрагональной (C_{4v}) и ромбической (C_{2v}) симметрией. Об образовании линейных ураниловых комплексов в активированных ураном кристаллах сообщается также в работе [3]. Авторы [4,5], проведя тщательный анализ и интерпретацию электронно-колебательных спектров активированных ураном кристаллов фторидов лития и натрия, пришли к заключению об образовании различных центров – UO₅F, UO₆ и UO₄F₂.

Для выяснения вопроса о структуре центра нами выполнен сравнительный анализ спектров активированных кристаллов, полученных до и после облучения.

Урансодержащие кристаллы фтористого лития прозрачны в видимой части спектра, однако в ультрафиолетовой области окраска оказалась настолько интенсивной, что для измерения профиля полос поглощения в этой области пришлось выкалывать образцы в виде очень тонких (около 0.3 мм) пластинок.

На рис.1 представлены спектры оптического поглощения таких пластинок, необлученного и облученного кристалла LiF-U, измеренные при комнатной температуре. Можно видеть, что в обоих спектрах присутствуют выраженные пики с максимумами около 250 и 310 нм, а также полосы в более коротковолновой части спектра. Полоса при 250 нм в неактивированных кристаллах LiF обусловлена F-центрами. Эти центры появляются при облучении кристаллов ионизирующей радиацией, а также после аддитивного окрашивания. Ранее вопрос о возможности появления F-центров при легировании кристаллов ионами урана не обсуждался, поэтому вопрос о том, действительно ли наблюдаемая нами в спектрах LiF-U полоса в области 250 нм обусловлена F-центрами и, представляет принципиальный интерес.

Для того, чтобы убедиться, что это не случайное совпадение, мы разлагали участок спектра на индивидуальные пики (рис.2). Согласно теории [6], форма полос поглощения, обусловленных внутри центровыми переходами, описывается нормальным законом распределения оптической плотности (поглощения) по энергии фотонов (формулой Гаусса) вида

$$D(E) = D_{\max} \cdot \exp\left[-(E_{\max} - E)^2 / k \cdot H_{1/2}\right],$$

где D_{\max} – оптическая плотность в максимуме полосы, E_{\max} – энергия фотонов, на которую приходится максимум полосы, $H_{1/2}$ – энергетическая ширина полосы на полувысоте, k – коэффициент пропорциональности.

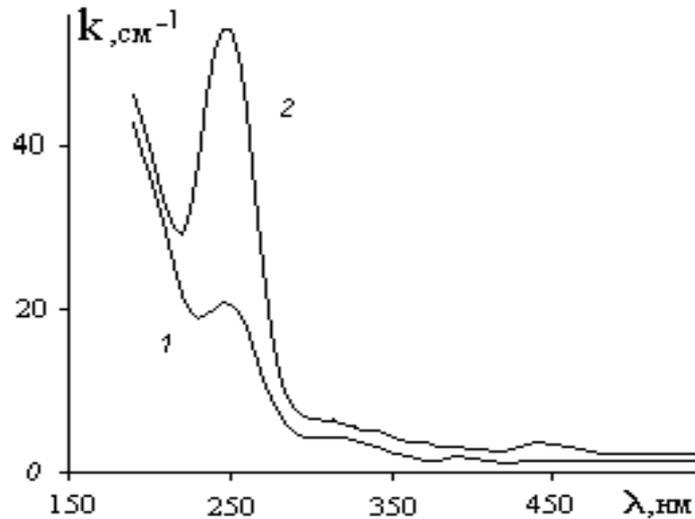


Рис. 1. Поглощение кристалла LiF-U не облученного (1) и облученного 5 мин (2).

Аппроксимация полосы при 5.0 эВ распределением Гаусса, выполненная нами по ее неискаженному наложению других полос длинноволновому крылу, дала следующие значения параметров: энергия фотонов, на которую приходится максимум полосы $E_m = 4.98$ эВ, энергетическая ширина на полувысоте $H_{1/2} = 0.67$ эВ. Полученные значения с хорошей точностью совпадают с известными для F-полосы в чистом LiF из литературы [7].

Таким образом, полоса при 250 нм по спектральным характеристикам - положению максимума и полуширине, совпадает с полосой, обусловленной F-центрами окраски в облученных кристаллах фторида лития (рис.1, кривая 2). Это значит, что в необлученном кристалле LiF-U существуют F-центры окраски.

Итак, наиболее перспективной для объяснения образования F-центров в кристаллах LiF-U представляется предложенная в [3] модель центра в виде занимающего узел лития иона U^{6+} , окруженного замещающими все шесть соседних с этим узлом ионов фтора ионами кислорода O^{2-} . Избыточный отрицательный заряд такого центра локально компенсируется анионной вакансией (v_a^+) во второй координационной сфере. Структурная формула центра может быть записана в виде $[U_c^{6+}6O_a^-v_a^+]$ (верхний индекс указывает величину эффективного заряда, нижний – анионную или катионную узельную позицию дефекта). Факт наличия в спектре оптического поглощения кристалла LiF-U F-полосы указывает, по нашему мнению, на возможность локализации электрона одного из ионов кислорода на анионной вакансии с образованием F-центра, который является электронейтральным по отношению к решетке. Поэтому структурную формулу можно переписать в виде $[U_c^{6+}5O_a^-O_a^-F]$. Центр анизотропен и ориентирован по осям симметрии четвертого порядка.

Небольшое количество F-центров было обнаружено также в необлученных кристаллах NaF-U. Местоположение F-полосы при комнатной температуре – 340 нм и полуширина 0.62 эВ, что близко к литературным данным. Поскольку свойства кристаллов LiF-U и NaF-U во

многом схожи, то в последнем также образуются центры, структура которых рассмотрена выше.

Как показали выполненные нами на основе уравнения Смакулы-Декстера количественные оценки (сила осциллятора переходов в расчете принималась равной 0.8), концентрация F-центров в исследуемых образцах достигала величины около $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, сопоставимой с содержанием урана (10^{-2} мол. %). Это подтверждает правильность предложенной модели ураниловых центров.

Из того же уравнения следует, что концентрация F-центров в кристалле прямо пропорциональна коэффициенту поглощения в максимуме полосы поглощения. В связи с этим уровни образования и разрушения центров мы измеряли в единицах поглощения соответствующих полос.

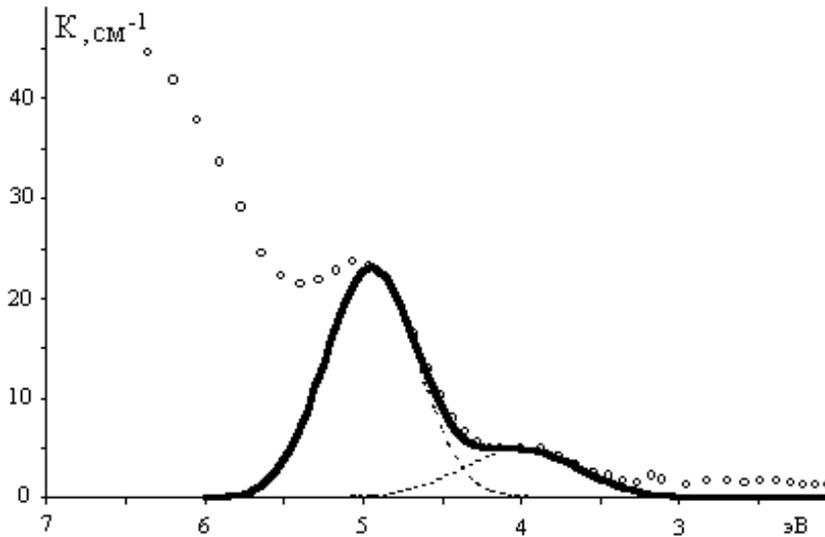


Рис. 2. Разложение кривой поглощения на полосы гауссовой формы

В кристаллах LiF-U,OH F-центры образуются хуже, чем в LiF-U. Видимо, примеси OH препятствуют возникновению анионных вакансий или захватываются ими. Модели центров поглощения и излучения в этих кристаллах будут другими.

Мы исследовали также зависимость количества F-центров в чистых и примесных кристаллах от дозы облучения (рис.3). Обычно кривую накопления центров разлагают на три стадии:

$$N = M_1(1 - e^{-b_1 t}) + M_2(1 - e^{-b_2 t}) - M_3(1 - e^{-b_3 t})$$

Физический смысл первого слагаемого – накопление F-центров на дорадиационных вакансиях (быстрая стадия), второго – на вновь образуемых (медленная стадия), а третьего - разрушение. Параметры M_1 и M_2 - максимально достижимые уровни образования, а M_3 - разрушения центров; b_1, b_2, b_3 - скоростные параметры образования и разрушения центров.

На рис.3 кинетические кривые кристаллов с ураном начинаются не с нуля, а с некоторого довольно большого значения, поскольку, как было сказано выше, в необлученных кристаллах существует значительное число F-центров. В дальнейшем их рост происходит незначительно. Кривые накопления F-центров окраски в кристаллах, содержащих уран, достигают насыщения через 2-3 часа, а для чистого кристалла для этого потребуется время, на порядок большее.

В соответствии с указанной формулой кинетические кривые накопления F-центров разлагали на три составляющие. Разложение проводилось методом наименьших квадратов в среде Matlab 5.0 с использованием встроенных средств нахождения минимума функции

нескольких переменных. Полученное решение устойчиво к вариациям начальных приближений параметров. Параметры разложения сведены в таблицу.

Из таблицы следует, что скорость накопления F-центров на дорадиационных вакансиях наибольшая в кристалле LiF-U. Это значит, что примесь уранила увеличивает подвижность катионных вакансий или дивакансий. Увеличение подвижности вакансий в облученных кристаллах при воздействии мягкого излучения наблюдалось в работе [8].

То же происходит при легировании примесью ОН. При одновременном введении этих разноименных примесей, они взаимно притягиваются, образуя новый комплекс [9] и уменьшая количество свободных катионных вакансий кристалла. Поэтому параметр b_1 уменьшается.

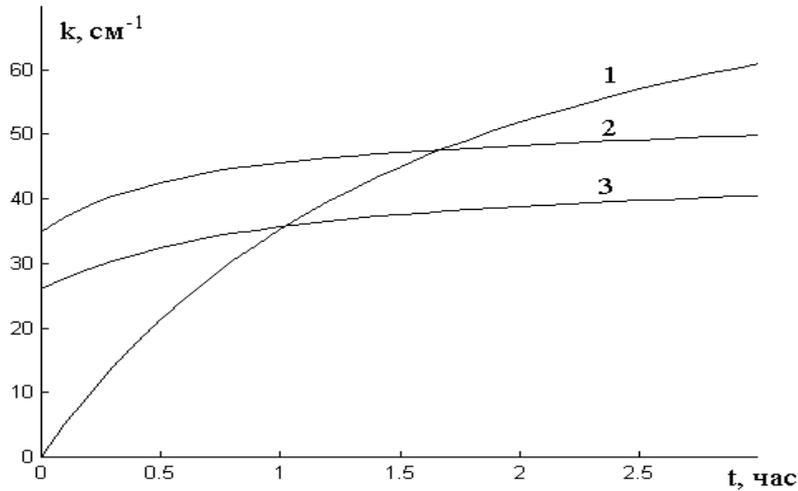


Рис. 3. Зависимость F - полосы поглощения от времени облучения в кристаллах LiF (1), LiF-U (2) и LiF-U,ОН (3)

Кинетические параметры разложения F-полосы

	M_1 см^{-1}	b_1 час^{-1}	M_2 см^{-1}	b_2 час^{-1}	M_3 см^{-1}	b_3 час^{-1}
<i>LiF</i>	23,5	1,3	61,2	0,44	8,9	0,51
<i>LiF-U</i>	10,2	2,2	20,7	0,35	10,8	0,55
LiF-U,ОН	9,8	1,7	17,5	0,35	8,2	0,55

В то же время уран, являясь эффективной ловушкой для электронов, уменьшает вероятность образования F-центров, поэтому параметры n_1 и n_2 наибольшие у чистого кристалла

ЛИТЕРАТУРА

- Каплянский А.А., Москвин Н.А. Комбинированные магнито-электрические дипольные переходы в спектрах щелочных фторидов, активированных шестивалентным ураном. Доклады АН СССР, т.148, с.558-561, 1963.
- Каплянский А.А., Медведев В.Н., Москвин Н.А., Гаврилов Д.Г. Линейный эффект Штарка в спектрах люминесценции щелочных фторидов, активированных шестивалентным ураном. Оптика и спектроскопия, т.27, №6, с.960-964, 1969

3. Алешкевич Н.И., Титков Е.Ф., Комяк А.И. Спектры поглощения монокристалла LiF, активированного шестивалентным ураном. //Журнал прикладной Спектроскопии, т.33, №6, с.1060-1064, 1980.
4. Lupei V., Georgescu S., Ursu I. EPR of U^{5+} ion in X-ray irradiated NaF-U. Rev. Roumaine Phys., vol. 21, N1, p.25-29, 1976.
5. Lupei A., Lupei V. and Ursu I. Impurities effects on the U^{6+} luminescence in LiF. J. Phys. C: Solid State Phys., vol.18, p. 6099-6107, 1985.
6. Klick C.C. Properties of Electron Centers. Point Defects in Solids.1972.
7. Парфианович И.А., Пензина Э.Э. Электронные центры окраски в ионных кристаллах. Иркутск, 1977
8. Абрамишвили М.Г., Ахаледиани З.Г. и др. Релаксационные процессы в окрашенных кристаллах LiF, после совместного воздействия УФ излучения и ударной волны. ФТТ, т. 42, вып.10, с. 1793-1799, 2000
9. Денисов Г.С., Кидибаев М.М., Кабыл уулу Адыл, Лозовских А.А. Центр поглощения в кристалле LiF-U,ОН. Проблемы спектроскопии и спектрометрии, вып.11, с.49-54, 2002

УДК: 541.124.7

ОПТИЧЕСКОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ $LiNaSO_4$ С ПРИМЕСЬЮ ДВУХВАЛЕНТНОГО МАРГАНЦА

Мамытбеков У.К.¹., Арымбаева А.Т.¹., Касымалиев М.Е.¹., Шаршеев К.¹.,
Клименко О.И.²., Жанибеков М.Ж.³.

¹Институт физики им. академика Ж.Жеенбаева НАН КР, 720071,
Кыргызстан, Бишкек, пр. Чуй 265-а, E-mail: ulan-mk@bk.ru

²Иссык-Кульский государственный университет им. К.Тыныстанова,
Кыргызстан, Каракол.

³Ошский технологический университет им. М.Адышева, г.Ош,
Кыргызстан, ул.Исанова 81.

Введение. В последние годы возрос интерес к исследованиям дефектов в кристаллах сложных сульфатах с различными примесями. В этой работе исследованы и приведены результаты спектров оптического поглощения облученных кристаллов $LiNaSO_4$ с примесью двухвалентного марганца.

Объекты эксперимента. Кристаллы сульфата лития-натрия с примесью марганца были выращены из водного раствора при температуре $45,6^\circ C$. Примесь добавлялась в раствор в виде $MnSO_4$ в количестве 10, 15 и 20 Г/л. Полученные кристаллы окраски не имели и хорошо сохранялись при комнатной температуре.

Техника эксперимента. С методической точки зрения измерение спектры оптического поглощения (СОП) заключается в сопоставлении количества фотонов, испускаемых источником света, и фотонов прошедших через исследуемый образец. Для изучения спектров оптического поглощения исследуемых кристаллов использовались спектрофотометры «Unicam-100» и Specord UV-Vis (рис. 1.). СОП в интервале длин волн 250-600 нм регистрировались при комнатной.

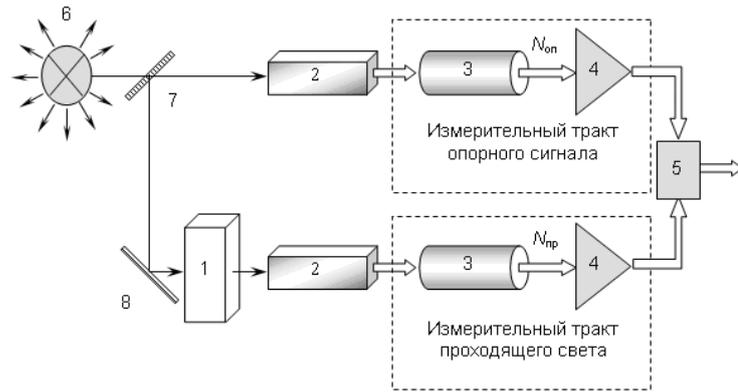


Рис. 1. Блок схема установки для измерения спектров оптического поглощения

1 – исследуемый образец; 2 – оптическая система (монохроматор, полихроматор и т.п.); 3 – фотоприемник (фотоэлектронный умножитель, электронно-оптический преобразователь, ПЗС–линейка); 4 – электронные схемы; 5 – схема деления сигналов ($N_{оп} / N$); 6 – источник света; 7 – полупрозрачное зеркало; 8 – отражающее зеркало

Результаты эксперимента и обсуждение.

Марганец относится к числу элементов с незаполненной оболочкой. Незаполненная d-оболочка ионов группы железа является внешней, она не экранирована, поэтому электроны этой оболочки подвергаются непосредственному влиянию поля, создаваемого окружающими ионами кристаллической решетки. Энергетические состояния ионов группы железа в сильной степени зависят от характера их окружения в кристаллической решетке, поэтому оптические спектры являются характеристикой не только самих этих ионов, но и их кристаллического окружения. Изменение окружения иона проявляется в смещении полос поглощения, изменении их ширины и структуры. Исследование таких изменений позволяет получить сведения о свойствах внутренних электрических полей и определить положение примесного иона в структуре кристалла [1, 2].

К настоящему времени накоплен большой экспериментальный материал по изучению оптических спектров кристаллов, содержащих различные примеси, однако расшифровка и теоретическая интерпретация этих спектров при современном состоянии теории далеко не всегда оказывается возможной. Это связано с трудностью развития многоэлектронной теории твердого тела, которая учитывала бы реальную электронную структуру кристалла.

На рис. 2. показаны спектры поглощения беспримесного кристалла сульфата лития-натрия (кривая 1) и кристаллов с примесью марганца, выращенных из растворов с различной концентрацией сульфата марганца (кривые 2-4). Чистый кристалл не имеет: полос поглощения в исследованной области. У кристаллов с примесью марганца наблюдается широкая полоса поглощения с максимумом около 280 нм и слабый перегиб около 220 нм. При увеличении концентрации примеси (в растворе) полоса поглощения практически не изменяется, наблюдается лишь общее увеличение поглощения по всему спектру.

Обычным валентным состоянием марганца в синтетических и природных минералах является Mn^{2+} ($3d^5$). Электронная конфигурация $3d^5$, соответствующая наполовину заполненной d-оболочке, является особенно стабильной. Поведение уровней d⁵-ионов в кристаллическом поле отличается следующими особенностями [3]. Основным состоянием этих ионов является ⁶S. Этот терм не расщепляется в кристаллических полях любой симметрии, а лишь преобразуется в орбитально синглетное состояние ⁶A_{1g}(⁶A₁) и является единственным секстетным термом. В результате в отличие от всех других d-конфигураций, для которых наиболее интенсивные (разрешенные по спину) переходы осуществляются между уровнями расщепленного кристаллическим полем основного терма, в d⁵-ионах с нерасщепленным основным термом все переходы оказываются запрещенными по

спину, и интенсивность их обычно очень мала. Возбужденные состояния d^5 -ионов относятся к квартетным и дублетным термам. В экспериментах обычно наблюдаются только секстет-квартетные переходы, т.к. переходы с основного секстета на дублетные термы имеют дополнительное запрещение. Широкие полосы поглощения обычно дают переходы на уровни, сильно зависящие от силы кристаллического поля – ${}^4T_{1g}$, ${}^4T_{2g}$.

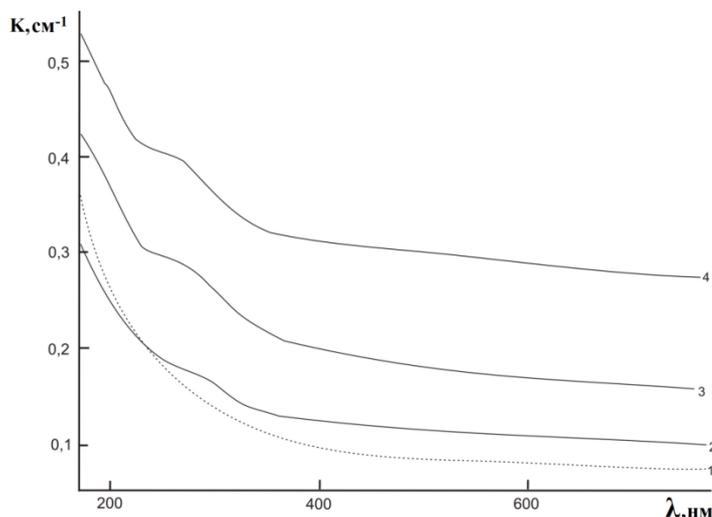


Рис. 2. Спектры поглощения беспримесного кристалла LiNaSO_4 (кривая 1) и кристаллов с примесью марганца (кривая 2-4). Содержание сульфата марганца в растворе: 2 - 10г/л; 3 - 15г/л; 4 – 20г/л.

Имеющихся в настоящее время данных недостаточно для отнесения наблюдаемой полосы поглощения к какому-либо определенному переходу. Исследование спектров поглощения проведено только при комнатной температуре. При таких условиях вследствие тепловых колебаний энергетические уровни широкие, определенные энергетические состояния частично перемешаны, полосы поглощения размыты. В дальнейшем планируется провести более детальное исследование с измерениями при низких температурах, а также в поляризованном свете, т.к. в некубических кристаллических полях как разрешенные, так и запрещенные по спину полосы поглощения являются дихроичными.

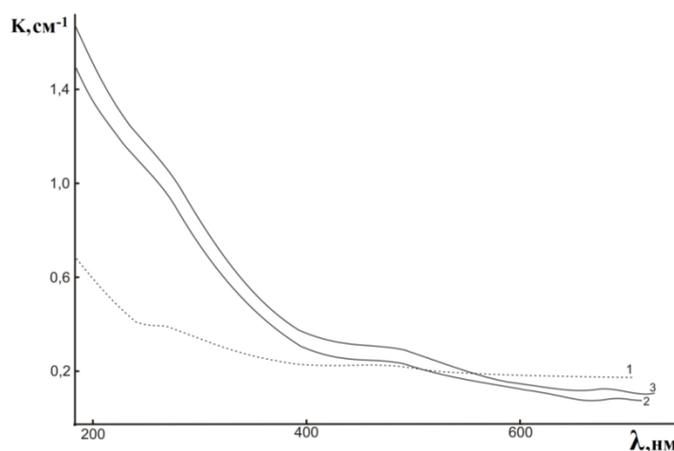


Рис. 3. Спектры поглощения кристалла $\text{LiNaSO}_4:\text{Mn}^{2+}$, выращенного из раствора с содержанием примеси 20г/л, до рентгеновского облучения (кривая-1) и после облучения в течение 1 и 2 час (кривая-1,2)

Пока что бесспорным является только то, что наблюдаемая широкая полоса поглощения около 280 нм обусловлена примесью марганца, так как, во-первых, этой полосы

нет в спектре поглощения беспримесного кристалла, и, во-вторых, присутствие марганца в кристалле доказывается появлением сигнала электронного парамагнитного резонанса.

В результате рентгеновского облучения спектр поглощения кристалла сульфата лития-натрия с примесью марганца несколько изменяется (рис. 3.).

Значительно усиливается поглощение в коротковолновой области спектра и появляется новая широкая полоса в области 480-500 нм. Увеличение времени облучения от 1 до 2 часов приводит к некоторому усилению этой полосы, при дальнейшем увеличении доза облучения интенсивность ее практически не изменяется. Об изменении полосы поглощения около 280 нм, обусловленной примесью марганца, трудно сказать что-либо определенное, т.к. в этой области значительно возрастает общее поглощение.

Относительно происхождения новой полосы поглощения с максимумом в области 480-500 нм можно сделать следующие предположения. Ранее при исследовании облученных беспримесных кристаллов смешанного сульфата лития-натрия была обнаружена полоса поглощения с максимумом около 450 нм. Исследование спектров электронного парамагнитного резонанса этого кристалла и сопоставление с литературными данными позволило приписать эту полосу поглощения иону озонида O_3^- . В облученном сульфате натрия полоса поглощения этого иона расположена при 476 нм [4]. Можно предположить, что новая полоса поглощения облученного кристалла $LiNaSO_4:Mn$ расположенная в области 480-500 нм, обусловлена ионом озонида O_3^- , возмущенным расположенным по соседству примесным ионом марганца. Нельзя исключить и вторую возможность - появление этой полосы поглощения в результате изменения валентности Mn^{2+} при облучении. Для окончательного выяснения вопроса о происхождении полосы поглощения в области 480-500 нм необходимы дальнейшие детальные исследования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ельяшевич М.А. Спектры редких земель. Издат-во технико-теоретической литературы, 1953г.
2. Reinen D. «Z anorg und allgem. Chem», 1964г, 327, 238.
3. Марфунин А.С. Введение в физику минералов. М., «Недра», 1979г.
4. Hariharan N., Sobhanadari J. «Ind. J. Pure Appl. Phys.» 1968г., 6, №1, 74.

УДК: 538.113

ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ В КРИСТАЛЛАХ BeO ЛЕГИРОВАННЫМИ ИОНАМИ Zn

Кидибаев М.М¹., Королева Т.С²., Утемисов К³., Эгамбердиева А.А³.

¹Институт физики им. академика Ж.Жеенбаева НАН КР, 720071, Кыргызстан, Бишкек, пр. Чуй 265-а

²Санкт-Петербургский научно-исследовательский институт лесного хозяйства, Россия, Санкт-Петербург.

³Кыргызский национальный университет им. Ж.Баласагына, 7220033, Кыргызстан, Бишкек, ул. Абдымомунова 238

Аннотация: В статье изложены результаты исследований спектров термостимулированная люминесценция кристаллов BeO с примесью Zn при комнатной температуре.

Ключевые слова: Кристалл, рентген, радиационный, люминесценция, спектр, локализация, релаксация, электрон, примесь.

Задачи современного развития радиационной техники, твердотельной микроэлектроники, ядерной энергетики связаны с задачами радиационной физики твердого тела, в частности с задачами получения исследования новых оптических материалов, особенно для ультрафиолетового (УФ) и вакуумного ультрафиолетового (ВУФ) диапазонов. К числу последних относятся оксидные системы. Особый интерес представляют широкощелевые оксиды второй и третьей групп с высокой радиационно-оптической устойчивостью, среди которых оксид бериллия является одним из перспективных материалов.

В.А. Масловым разработан и освоен относительно низкотемпературный раствор-расплавный метод выращивания монокристаллов BeO оптического качества [1]. В качестве оксида бериллия использованы вольфраматы или бораты щелочных металлов, имеющие температуру плавления около 900°C : $\text{Li}_2\text{O}\cdot n\cdot\text{WO}_3$; $\text{Na}_2\text{O}\cdot n\cdot\text{WO}_3$; $\text{Na}_2\text{O}\cdot n\cdot\text{Be}_2\text{O}_3$, где n -числовой коэффициент. В качестве шихта использован поликристаллический BeO, прошедший многократную очистку ацетатным способом. Из-за высокой плотности расплава вольфраматов щелочных металлов, превышающей плотность шихты, применялся обратный перепад температур.

Термолюминесценция кристаллов исследовалась на спектральной установке состоящей из следующих блоков: печи для нагрева образцов в интервале температур 100-600К; фотоумножителя ФЭУ-79; усилителя У5-9; регистрирующего устройства КСП-4. Нагревание образцов осуществлялось со скоростью 10К/мин (рис. 1).

Как видно, спектральный состав пика ТСЛ (320), обусловленного термической делокализацией электронов с Zn^+ - центр захвата, сосредоточен в УФ-полосе 4,9 эВ. Это свидетельствует об электронной рекомбинации на дырочных центрах (V-типа или $[\text{Li}]^0$ -центр захвата в кристаллах с примесью лития). Поэтому механизм возникновения термолюминесценции подобен в данном случае таковому для кристаллов с гетеровалентными примесями [2].

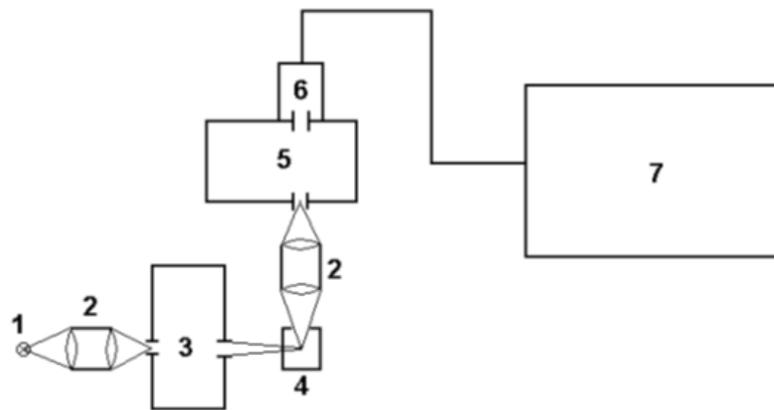


Рис. 1. Схема универсальной установки для измерения спектров люминесценции: источник света (1), конденсоры (2), монохроматор МДР-2 (3,5), образец (4), фотоумножитель ФЭУ-79(6), усилитель У5-9 и самописец КСП-4(7).

Однако спектр ТСЛ низкотемпературных пиков дырочный природы существенно отличается от спектра дырочной рекомбинационной люминесценции в кристаллах без примеси цинка (рис. 2).

Спектры пика ТСЛ (160), возникающего при делокализации дырок с Zn^+ - центр захвата и пика (110), предположительно связанного с «размораживанием» автолокализованная дырка (АЛД), одинаковы и представлены в области 1,5-5,0 эВ полосой

люминесценции при 2,4эВ. Наиболее интересным фактом является полное отсутствие в спектрах ТСЛ свечения 4,9эВ. Измерения спектров в коротковолновой области с применением вакуумного монохроматора [3], подтвердили наш результат.

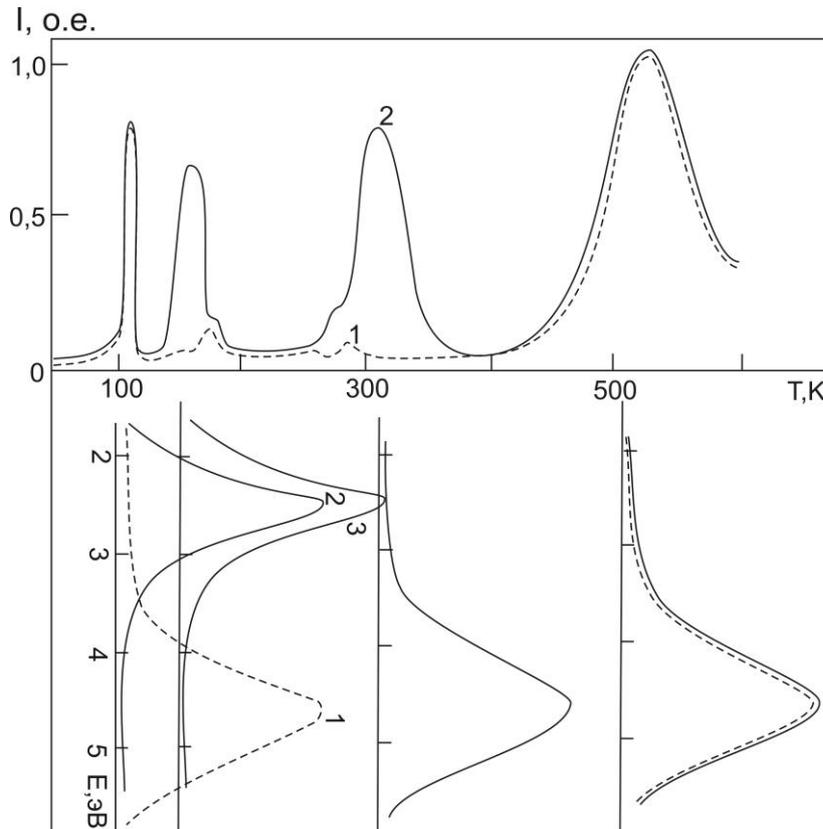


Рис. 2. Спектры ТСЛ кристаллов BeO:Zn (2,3) и BeO (1)

Однако авторами [3] была обнаружена в спектрах ТСЛ полоса 6,0эВ. Сравнение спектрального состава пика (110) в кристаллах BeO и BeO:Zn, рис. 4.6, свидетельствует о том, что изовалентная примесь цинка обуславливает такой эффективный канал излучательной релаксации электронных возбуждений, который конкурируя с таковым возникновения УФ-люминесценции 4,9эВ, полностью ее подавляет. Данный результат не является неожиданным, поскольку после захвата электронов или дырок примесь цинка формирует заряженные относительно решетки центры. Причем эффективный заряд этих центров является притягивающим для носителей заряда противоположного знака в отличие от заряженных центров типа V. Это обуславливает большое эффективное сечения рекомбинации на Zn^+ и $[Zn]^+$ - центрах..

Таким образом, в кристаллах BeO с изовалентной примесью цинка ТСЛ в пиках (110 °С) и (160 °С) возникает в результате рекомбинации делокализованных дырок преимущественно на электронных Zn^+ - центр захвата.

ЛИТЕРАТУРА

1. Выращивание монокристаллов оксида бериллия и их физико-химические свойства /В.А.Маслов, А.В.Куржалов и др. //Химия твердого тела: Межвуз.сб.-Свердловск, изд УПИ им. С.М.Кирова.-1980. С.99-105.
2. F-центр в облученных и аддитивно-окрашенных кристаллах окис бериллия /Кружалов А.В., Горбунов С.В., Шульгин Б.В. //ЖТФ-1984. Т.10., в.24. С. 1503-1507.

3. Особенности электронных возбуждений в кристаллах окис бериллия. /В.Ю.Иванов, И.Н.Анцыгин и др. //Оптика и спектроскопия-1988., Т.64,№4. С.949-951.

УДК 53.06

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СТЕРИЛИЗУЕМОЙ ПРОДУКЦИИ ДЛЯ ДОЗОВОГО КОНТРОЛЯ

Максимова Т.А., Рябухин О.В.

Уральский Федеральный Университет, Екатеринбург, Россия, t.a.maksimova@urfu.ru

В работе проведено изучение ЭПР спектров и спектров оптического поглощения пробирок для забора крови на основе ПЭТФ, облученных ускоренными электронами поглощенными дозами необходимыми для достижения стерильности продукции – порядка десятков кГр. Предложено использовать изменение оптических и парамагнитных свойств во время облучения для текущего контроля стерилизации в производственном процессе.

Введение

Радиационная стерилизация изделий медицинского назначения является стандартизированной процедурой, в рамках которой требуется вести непрерывный контроль поглощенной дозы. Вместе с этим в течение стерилизации облучаемое изделие испытывает деградацию под действием электронного, либо гамма-излучения, которая может быть оценена с помощью известных методов анализа изменения свойств материалов. Такая деградация может быть использована для контроля поглощенной дозы как факт, отражающий имевшееся воздействие, а количественная оценка деградационных процессов может говорить о той или иной степени доведенной до изделия поглощенной дозы.

В инновационно-внедренческом центре радиационной стерилизации (ИВЦ РС) УрФУ проводится обработка пробирок для забора крови компании АО «Здравмедтех» для обеспечения стерильности данной продукции путем облучения электронами поглощенной дозой не менее 11,7 кГр. Пробирки изготавливаются из полиэтилентерефталата (ПЭТФ) – $(C_{10}H_8O_4)_n$, который под действием излучения изменяет свои физические свойства. В силу того, что на предприятиях данного характера обычно имеются оптические и ЭПР – спектрометры для измерения поглощенной дозы в продукции, то изменение оптических и парамагнитных свойств облученных пробирок может быть использовано для контроля РС.

В ряде исследований проведенных методами ЭПР - , оптической, инфракрасной спектроскопии и другими установлено образование в ПЭТФ радикалов под действием излучения различного типа, их трансформация, ведущее к изменению начальных свойств. В работе [1] методом ЭПР исследовалось изменение свойств пленок 6-20 мкм полиэтилентерефталата, облученного высокоэнергетичными ионами кислорода (25 МэВ) и серы (60 МэВ). По спектрам ЭПР, содержащим неэлементарную полосу соответствующую g-фактору свободного электрона сделано заключение о формировании в ПЭТФ радикалов при обрыве химических связей. Аналогичные спектры ЭПР наблюдались в работе [2] при воздействии на ПЭТФ лазерным излучением с длиной волны 1060 нм разной мощности. Авторы делают вывод о схожести процессов образования радикалов, протекающих как под воздействием ионизирующего излучения, так и под действием лазерного излучения.

В работе [3] изучено влияние облучения ионами кислорода на оптические свойства мембран из ПЭТФ. Воздействие обнаружило изменение спектров оптического поглощения, увеличивающееся с ростом поглощенной дозы. Изменение оптических свойств авторы связывают с процессами сшивки разорванных связей в молекуле ПЭТФ. При облучении

заряженными частицами происходит карбонизация материала, в результате чего происходит сдвиг края оптического поглощения. Также деградация ПЭТФ под действием ионов гелия с энергией 3 МэВ была установлена авторами [4] в которой было показано, что при флюенсах до 10^{15} см⁻² концентрация кислорода уменьшается на 90%, водорода на 50 % и углерода на 17%. Меньший выход углерода в сравнении с кислородом и водородом и приводит к карбонизации облучаемого образца [3].

В работе [5] также исследованы оптические свойства ПЭТФ, облученного гамма-квантами с энергией 1,25 МэВ различными дозами. По итогам работы сделано заключение об изменении степени кристалличности облучаемого образца с ростом поглощенной дозы приводящее к изменению ширины запрещенной зоны и смещению края фундаментального поглощения.

Образцы и методика проведения исследований

Для облучения образцов использовался ускоритель электронов УЭЛР – 10-10С с энергией 10 МэВ. Диапазон поглощенных доз составил от 5 до 25 кГр. Образцы для исследований нарезались из пробирок размером 4x4 мм, толщина – 1,2 мм (рис. 1).

Для измерения ЭПР спектров в работе использовался стандартный спектрометр X-диапазона Bruker Elexsys E580. Спектры ЭПР были записаны при комнатной температуре.

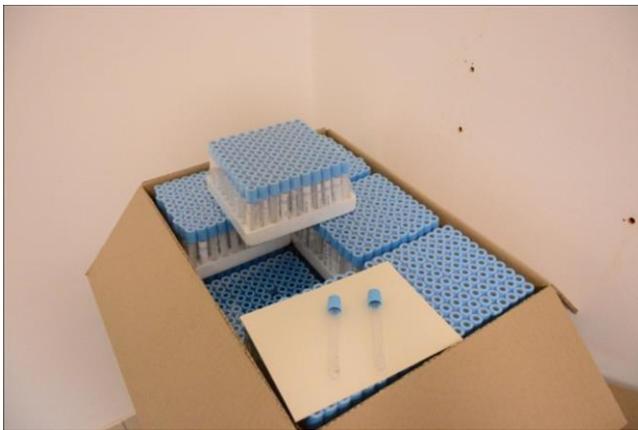


Рис.1 Пробирки для забора крови ОАО «Здравмедтех»

Для проведения измерения спектров поглощения и пропускания использовался спектрофотометр Helios Alpha. Спектры оптического поглощения и пропускания облученных образцов измерялись в диапазоне 300 – 600 нм с шагом 1 нм

Результаты и их обсуждение

На рисунке 2 приведен ЭПР спектр образца пробирки, стерилизуемой в ИВЦ РС, облученной дозой 25 кГр в сравнении со спектрами ЭПР лавсана, облученного дозой 100 кГр и необлученной пробирки.

В спектре облученной пробирки в сравнении со спектром необлученной формируется широкий ЭПР сигнал в области магнитного поля 3400 – 3570 Гс

со сложной структурой перекрывающихся отдельных ЭПР сигналов. Сравнение спектров ЭПР, облученных пробирки и образца лавсана при одинаковой структуре широкого сигнала показывает лучшее разрешение некоторых составных линий общего спектра в случае пробирки, что возможно связано с различной технологией изготовления сравниваемых изделий. Появление интенсивных линий в спектре ЭПР облученной пробирки указывает на формирование ЭПР чувствительных структур (радикалов) под действием облучения электронами. Положение центрального пика при 3508 Гс дает значение g-фактора – 1,99 близкое по величине к g-фактору свободного электрона – 2,00. Спектр ЭПР образца ПЭТФ, облученного высокоэнергетичными ионами кислорода и серы с аналогичным g-фактором наблюдался в [1], процессы формирования радикалов при облучении тяжелыми заряженными частицами, использованными в работе, схож с аналогичными при облучении ПЭТФ гамма-квантами и электронами. В силу того, что в состав полиэтилена входят водород и углерод можно предположить, что качественно процессы формирования радикалов могут быть аналогичными формированию радикалов в полиэтилене. В этом отношении стоит отметить схожесть спектра ЭПР облученного полиэтилена со спектром ЭПР облученной пробирки. Например, в работах [2, 6], обусловленная формированием парамагнитных центров, соответствующих смеси алкильных и аллильных радикалов под действием гамма-излучения в полиэтилене высокой плотности. В работе [7] похожая на полученную нами

структура ЭПР-сигнала наблюдалась и после облучения полиэтилена электронами с энергией 1 МэВ, где также сделан вывод об образовании алкильных и аллильных радикалов. Учитывая одинаковый характер взаимодействия гамма- и электронного излучений (ведущий к ионизации облучаемого материала), но отличающийся интенсивностью протекания, предполагаем, что и в нашем случае, при облучении электронами с энергией 10 МэВ также могут образовываться указанные выше радикалы.

На рисунке 3 представлены спектры ЭПР облученных образцов пробирок, облученных дозами 5 – 25 кГр с шагом 5 кГр в сравнении с необлученным образцом. Видим, что с увеличением дозы растет интенсивность ЭПР-сигналов при сохранении его общей структуры. На рисунке 4 приведено изменение площади сложного ЭПР-сигнала в зависимости от поглощенной дозы. Видим, что основной рост площади, а, следовательно, и интенсивности образования радикалов, происходит в пределах доз от 5 до 20 кГр.

На рисунке 5 приведена зависимость интенсивности ЭПР сигнала от времени после облучения. Полученная кривая аппроксимируется экспоненциальной зависимостью с постоянной распада 13,3 часа, тогда период полураспада радикалов составляет 9,2 часа.



Рис. 2 – ЭПР – спектр облученного образца пробирки (1) в сравнении со спектрами ЭПР лавсана (2), облученного дозой 100 кГр и необлученной пробирки (3)

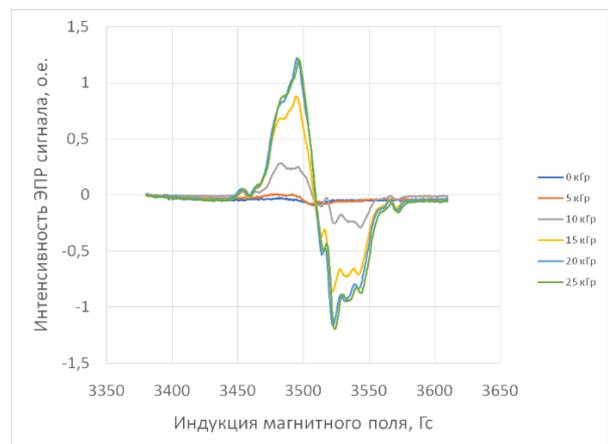


Рис.3 ЭПР спектры образцов пробирок, облученных дозами 5-25 кГр

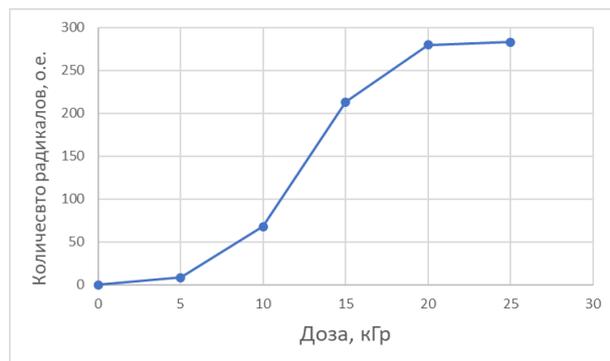


Рис. 4 – Дозовая зависимость числа радикалов, образующихся в образце пробирки

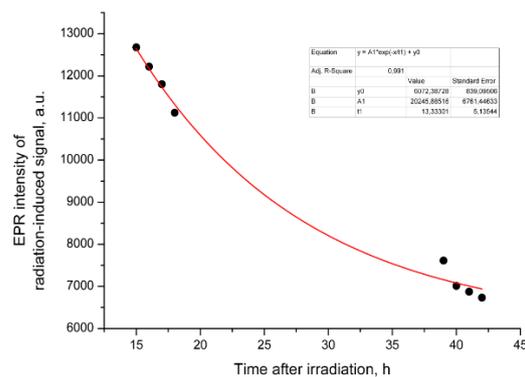


Рис.5 Временная зависимость изменения интенсивности ЭПР-сигнала после облучения электронами дозой 100 кГр

Наряду с формированием ЭПР чувствительных центров под действием электронов также меняются и оптические свойства пробирок. На рисунке 5 представлены кривые оптического поглощения облученных образцов пробирок в сравнении с необлученным.

Приведены спектры для доз 10 и 25 кГр в сравнение с необлученным образцом. Практически 100% поглощение падающего спектра излучения на образцы пробирок происходит в диапазоне от 420 до 600 нм. В области от 330 до 420 регистрируется увеличение оптической плотности. В работах [3, 8] при облучении ионами кислорода также обнаруживались изменения оптической плотности ПЭТФ в указанном выше диапазоне, как и в нашем случае. Изменение спектра поглощения авторы связывают с формированием сопряженной системы углеродных связей после их первичного разрыва при облучении. Как показано выше в [4] потеря химических элементов и приводит к графитизации облучаемого объема. Анализ изменения спектра оптического поглощения в [8] говорит о формировании дефектных структур, влияющих на изменение ширины запрещенной зоны в ПЭТФ и смещение края фундаментального поглощения в сторону больших длин волн. Аналогичные изменения в спектре оптического поглощения ПЭТФ обнаруживались и при облучении материала гамма – квантами в [9].

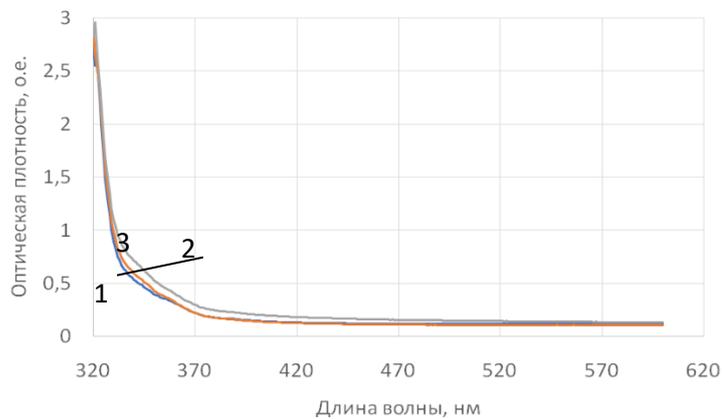


Рис.5 – Спектры оптического поглощения образцов пробирок без облучения – (1) и облученных дозами 10 – (2) и 25 кГр – (3)

Отличительной особенностью явилась неизменность спектров поглощения облученных образцов с течением времени, что говорит об устойчивом характере изменения оптических свойств пробирок.

Заключение

Таким образом, использованные методы ЭПР- и оптической спектроскопии однозначно показывают возможность их использования для дополнительного контроля облучения продукции данного типа при проведении радиационной стерилизации. Метод ЭПР при этом имеет временные ограничения в силу неустойчивости образующихся радикалов и может быть использован в течение короткого промежутка времени после окончания облучения. Интенсивность ЭПР сигнала может быть связана с величиной поглощенной дозы. Измерение оптической плотности также может быть использовано для дополнительного контроля облучения продукции. При этом данные изменения устойчивы во времени и могут быть использованы в любой момент после проведения стерилизации.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 I.Chipar, I.Bunget, R.Georgescu, E.Georgescu and I.Vilcov // NIM 209/210 (1983) 395-400, North-Holland Publishing Company Mircea.
- 2 M. Chipara, J. Reyes Romero, M.D. Chipara, L. Georgescu, L. Constantinescu, C. Secu, C. Morosanu // NIM in Physics Research B 211 (2003) 117–121.
- 3 K.Awasthi, V.Kulshrestha, D.Avasthi, Y.Vijay // Radiation Measurements, 45(2010), 850-855.
- 4 С.С.Зырянов, А.В.Кружалов, Ф.Г.Нешов, О.В.Рябухин // Известия высших учебных заведений, Т. 57, № 12/3 Физика 2014, 127-130.

- 5 Siddhartha, Suveda Aarya, Kapil Dev, Suresh Kumar Raghuvanshi, J.B.M.Krishna, M.A.Wahab // Radiation Physics and Chemistry 81 (2012) 458–462.
- 6 E. Suljovrujic // Radiation Physics and Chemistry 79 (2010) 751–757.
- 7 Kim, S., Kang, P. H., Nho, Y. C., & Yang, O.-B. (2005) // Journal of Applied Polymer Science, 97(1), 103–116. doi:10.1002/app.21734
- 8 R.C. Ramola, Subhash Chandra, Ambika Negi, J.M.S.Rana, S.Annapoorni, R.G.Sonkawade, P.K.Kulriya, A.Srivastava // Physica B 404 (2009) 26–30.
- 9 Siddhartha, Suveda Aarya, Kapil Dev, Suresh Kumar Raghuvanshi, J.B.M.Krishna, M.A.Wahab // Radiation Physics and Chemistry 81 (2012) 458–462.

УДК 53.086+621.723+549.086

ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ГОМООЛИГОНУКЛЕОТИДОВ

Шарипов Т.И.¹, Гарафутдинов Р.Р.², Кудояров Д.Ш.¹

¹Уфимский университет науки и технологий, г.Уфа, Россия, sha-t@ya.ru

²Институт биохимии и генетики УФИЦ РАН, г.Уфа, Россия

Аннотация: в статье приведены результаты работ по исследованию электрической проводимости коротких одноцепочечных молекул ДНК, состоящих из нуклеотидов только одного типа, с помощью сканирующего туннельного микроскопа и их визуализации методами атомно-силовой микроскопии.

Ключевые слова: олигонуклеотиды, сканирующая туннельная микроскопия, атомно-силовая микроскопия, вольтамперная характеристика, проводимость.

Для создания миниатюрных электронных схем необходима эффективная технология создания нанопроводов. Широкие перспективы применения ДНК в нанoeлектронике обусловлены возможностью использования их для конструирования нанопроводов, или в качестве самих нанопроводов [1]. Атомно-силовая микроскопия (АСМ) и сканирующая туннельная микроскопия (СТМ) являются одними из главных методов исследования свойств молекул ДНК на предмет их использования в микро- и нанoeлектронике.

В работе [2] были представлены результаты экспериментов по сканирующей туннельной спектроскопии гомогенных молекул ДНК poly(dG)-poly(dC). Молекулу ДНК размещали на золотой подложке. Полуэмпирическая теоретическая модель принята для описания поперечного туннельного тока через молекулу ДНК, помещенную между металлической золотой подложкой и металлическим наконечником СТМ. Показано, что основные тенденции в положениях и относительных величинах пиков проводимости могут быть объяснены минимальной моделью двойного туннельного перехода с явным учетом связей молекула-электрод и приложенного напряжения.

Был разработан и представлен [3] эффективный метод формирования тонких проволок ДНК с золотым покрытием. Для их характеристики использовали атомно-силовую микроскопию с одновременным измерением тока. Представленные измерения показывают, что проводимость ограничена дефектами, а более толстое золотое покрытие уменьшает количество дефектов и увеличивает проводящую длину. Этот метод подготовки позволяет формировать молекулярные проволоки с размерами и однородностью, которые гораздо больше подходят для молекулярной электроники на основе ДНК.

Опубликована работа [4] по разработке нового простого способа получения серебряных нанопроволок методом электрохимического восстановления связанных с ДНК ионов серебра. Описан метод создания ориентированных в одном направлении ДНК-фибрилл на

поверхности кремния. Получены изображения зафиксированных молекул ДНК и готовых нанопроволок с помощью атомного силового микроскопа.

Цель нашего исследования состояла в визуализации и определении электрической проводимости гомоолигонуклеотидов, которые представляют собой последовательности только одного вида нуклеотида: аденина (dA_{12}) либо цитозина (dC_{12}).

Для визуализации гомоолигонуклеотидов и оценки их осаждаемости на поверхности подложки мы использовали АСМ, для измерения вольтамперных характеристик применяли СТМ. Для исследования были использованы олигонуклеотиды с повторяющейся последовательностью, состоящие из 12 одинаковых звеньев.

В наших экспериментах в качестве подложек мы применяли золото, термически напыленное в вакууме на поверхность слюды. Перед нанесением на подложку раствор гомоолигонуклеотидов нагревали до 85 градусов. Эту процедуру проводили для развертывания молекул-нитей, так как они находятся в состоянии глобул. Брали 5 мкл раствора и прикапывали на поверхность золотой подложки. После чего ждали полного высыхания капли в атмосфере воздуха.

Сначала получили СТМ-изображение поверхности подложки с напыленным на нее в вакууме золотом и измерили её вольтамперную характеристику (рис. 1). Видно, что поверхность имеет малую шероховатость, а вольтамперная характеристика имеет типичный для металлов вид.

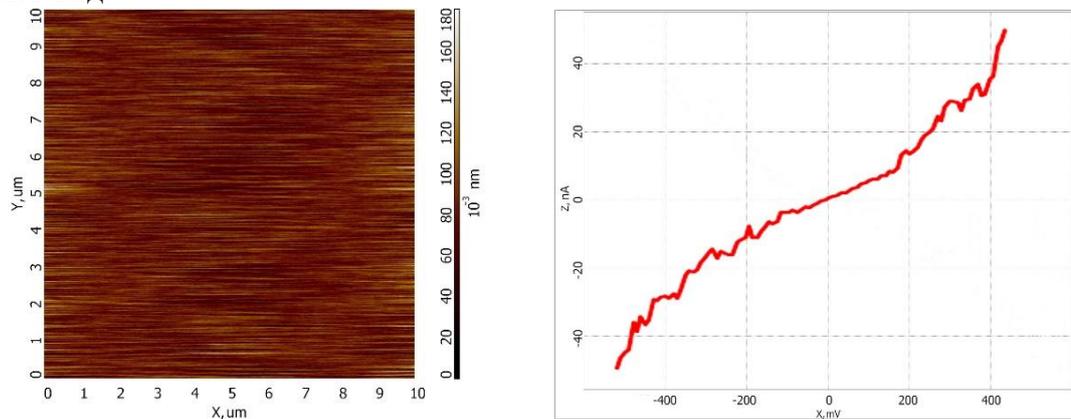
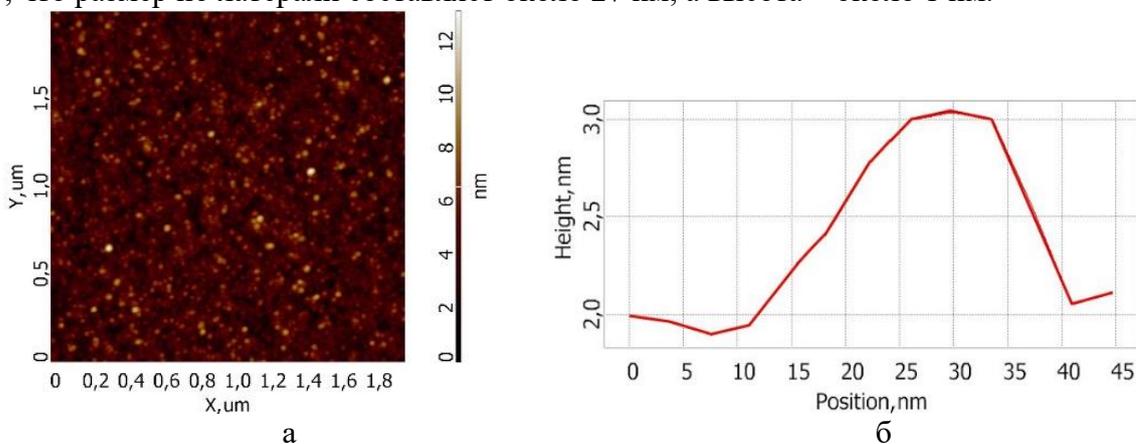


Рисунок 1. СТМ-изображение поверхности подложки с напыленным золотом и её вольтамперная характеристика.

Затем получили АСМ-изображение олигонуклеотидов dA_{12} , осажденных на поверхности золотой подложки (рис. 2а). На АСМ-изображении видны образования сферической формы, по одной из них выполнено сечение (рис. 2б). По профилю сечения видно, что размер по латерали составляет около 27 нм, а высота – около 1 нм.



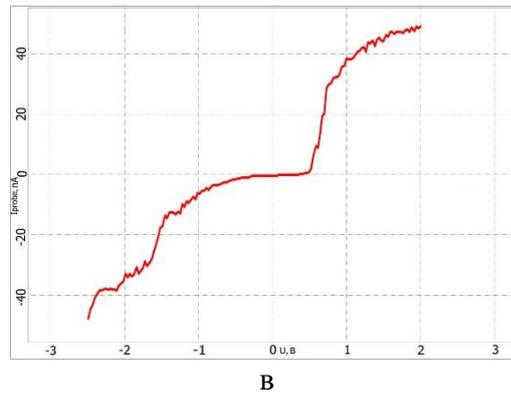


Рисунок 2. а) АСМ-изображение гомоолигонуклеотидов dA_{12} ; б) профиль сечения кластера гомоолигонуклеотида, выполненного по линии, проведенной на рисунке 2а; в) вольтамперная характеристика гомоолигонуклеотидов dA_{12} .

Была получена ВАХ макромолекулы (рис. 2в). Кривая вольтамперной характеристики гомоолигонуклеотидов dA_{12} имеет вид присущий полупроводникам. На ВАХ видно, что заметное увеличение туннельного тока происходит при напряжениях, приложенных между кончиком зонда и молекулой, более 0,4 В. При напряжениях от -0,3 В до +0,3 В наблюдается плато без возрастаний туннельного тока.

Аналогичные измерения ВАХ были выполнены и для другого типа гомоолигонуклеотидов. Кривая вольтамперной характеристики гомоолигонуклеотидов dC_{12} (рис. 3) имеет вид схожий с ВАХ полупроводников.

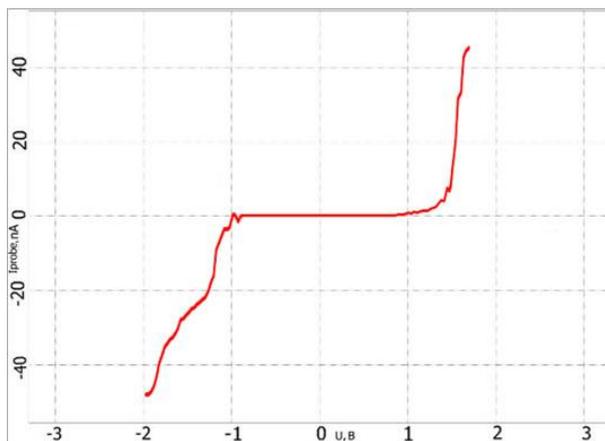


Рисунок 3. Вольтамперная характеристика олигонуклеотидов dC_{12} на поверхности золотой подложки.

Увеличение туннельного тока наблюдается при напряжениях, приложенных между кончиком зонда и молекулой, более 0,9 В, резкое же возрастание туннельного тока наблюдается при 1,3 В. При напряжениях от -0,9 В до +0,9 В наблюдается плато без возрастания туннельного тока.

Очевидно, что проводимость исследуемых гомоолигонуклеотидов ниже, чем проводимость золота. Сравнивая вольтамперные характеристики видно, что в среднем проводимость гомоолигонуклеотидов dA_{12} несколько выше, чем проводимость гомоолигонуклеотидов dC_{12} . Полученные данные в будущем будут использованы для сравнительного анализа проводимости других типов нуклеотидов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лахно В.Д., Винников А.В. Молекулярные устройства на основе ДНК. Нанобиоэлектроника // Препринты ИПМ им. М.В.Келдыша. 2018. – № 137. – 26 с.

2. Ryndyk, D., Shapir, E., Porath, D., Calzolari, A., Di Felice, R., & Cuniberti, G. Scanning Tunneling Spectroscopy of Single DNA Molecules // ACS Nano, 2009. – №3(7). – С. 1651–1656.
3. Stern, A., Eidelstein, G., Zhuravel, R., Livshits, G. I., Rotem, D., Kotlyar, A., & Porath, D. Highly Conductive Thin Uniform Gold-Coated DNA Nanowires. // Advanced Materials, 2018. – №30 (26).
4. Puchkova A.O., Sokolov P., Kasyanenko N.A. Metallization of DNA on silicon surface // J Nanopart Res, 2011. – №13(9). – С. 3633–3641.

УДК 537.226.82, 537.9

ПОЛУЧЕНИЕ, СТРУКТУРНЫЕ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМЫ $(1-2x)\text{BiScO}_3 \cdot 1.5x\text{PbTiO}_3 \cdot 0.5x\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$

Сысоев М.А¹., Буш А.А¹., Ногай А.А².

¹ Российский технологический университет МИРЭА, Москва, Российская Федерация

² Казахский агротехнический исследовательский университет им. С. Сейфуллина, Астана, Казахстан

Аннотация. На синтезированных керамических образцах системы $(1-2x)\text{BiScO}_3 \cdot 1.5x\text{PbTiO}_3 \cdot 0.5x\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ выполнены рентгенографические и электрофизические исследования. Установлено, что образцы представляют собой однофазные твердые растворы со структурой перовскита, симметрия которых изменяется с ростом содержания BiScO_3 от тетрагональной при $x > 0.35$ до кубической при $x < 0.35$. Результаты изучения температурно-частотных зависимостей диэлектрической проницаемости ϵ и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$, а также токов термостимулированной деполяризации показывают, что в области $x = 0.36-0.38$ происходит кроссовер от сегнетоэлектрических свойств твердых растворов к сегнетоэлектрическим релаксорным свойствам. Получены данные об основных диэлектрических характеристиках синтезированных твердых растворов (точке Кюри - T_c , температурах релаксорных максимумов - T_m , величине, $\text{tg}\delta$ при 296 К, T_c , T_m , пирозлектрической постоянной).

Ключевые слова: пьезокерамика, твёрдые растворы, сегнетоэлектрики, сегнетоэлектрики – релаксоры

Введение. Керамика на основе твёрдых растворов со структурой перовскита двойной системы $(1-x)\text{BiScO}_3-x\text{PbTiO}_3$ вблизи имеющейся в ней при $x = 0.64$ морфотропной фазовой границы (МФГ) проявляет высокие диэлектрические и пьезоэлектрические характеристики [1, 2]. В частности, они по величине пьезомодуля d_{33} сопоставимы с широко используемой пьезокерамикой $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$, имея при этом более высокую T_c (на ~ 100 °С), что расширяет их рабочий температурный диапазон применений. Добавление третьей компоненты к образцам этой двойной системы позволяет существенно модифицировать их диэлектрические и пьезоэлектрические, и другие характеристики, что позволяет оптимизировать их для разных конкретных применений. Как показано в работах [3, 4] такой перспективной третьей компонентой является сегнетоэлектрическая–релаксорная фаза $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$. Исследования тройной системы $(1-2x)\text{BiScO}_3-(2-y)x\text{PbTiO}_3-yx\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ ограничиваются изучением ее квазибинарных разрезов с $y=1$ и 1.2.

Целью данной работы является получение и изучение керамических образцов твёрдых растворов этой тройной системы, составы которых лежат на не исследованном ранее квазибинарном разрезе с $y = 0.5$.

Синтез образцов. Образцы получали по обычной керамической технологии. Исходные оксиды Sc_2O_3 , V_2O_5 , Pb_3O_4 , TiO_2 , MgO , Nb_2O_5 чистоты не менее 99.8 %, взятые в пропорции соответствующей стехиометрическим составам $(1-2x)\text{BiScO}_3 \cdot (2-y)x\text{PbTiO}_3 \cdot ux\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ с $y=0.5$ их $x=0.40, 0.38, 0.36, 0.34$ и 0.32 , смешивали и перетирали в агатовой ступке в среде 95 % этилового спирта до однородного состояния. Полученные смеси обжигали в закрытом тигле в камерной печи при $T = 860^\circ\text{C}$ в течении $t = 4$ часов. Продукты обжига проверяли методом рентгенофазового анализа на однородность и повторно перетирали с добавлением в нее 5 % масс. связующего агента, в качестве которого использовали водный раствор поливинилового спирта. Из полученной формовочной массы получали цилиндрические заготовки методом одноосного прессования под давлением 150 МПа. Полученные заготовки спекали при температуре $T = 1180^\circ\text{C}$ в течении $t = 2$ часов в засыпке из того же материала для предотвращения изменения состава вследствие летучести оксидов Pb_3O_4 и V_2O_5 при высоких температурах. Спечённые заготовки путём шлифования приводили к геометрии диска с диаметром $D = 9.4 - 9.6$ мм толщиной $d = 0.5 - 0.8$ мм. Для электрофизических исследований на базисные поверхности дисков наносили серебряные электроды вжиганием серебряносодержащей пасты. Поляризацию образцов проводили нагревом образцов до $T = 580$ К и приложением к ним постоянного электрического поля напряженностью $E = 1.5$ кВ/см с последующим охлаждением до комнатной температуры.

Рентгенофазовый анализ образцов проводился на дифрактометре ДРОН – 4 – 07 с использованием CuK_α излучения и порошка кристаллов Ge в качестве внутреннего эталона. Дифрактограммы синтезированных образцов указывают на то, что они представляют собой твердые растворы со структурой перовскита. На дифрактограммах образцов с $x = 0.40 - 0.36$ наблюдаются слабые расщепления рефлексов типа (001) - (100) и (002) - (200), свидетельствующие о тетрагональном искажении их кристаллической структуры. Для составов с $x < 0.36$ такие расщепления отсутствуют, структура этих твердых растворов имеет, очевидно, кубическую симметрию. По результатам индентирования дифрактограмм были рассчитаны параметры аискристаллических решёток твердых растворов (рис. 2(а)). Путём экстраполяции зависимостей $a(x)$, $c(x)$ была уточнена концентрация $x = 0.35$, при которой происходит изменение симметрии твердых растворов в данной системе. Увеличение содержания BiScO_3 в твердых растворах вызывает уменьшение тетрагонального искажения их кристаллической структуры. В работах [3,4] было найдено, что изменение симметрии твердых растворов в системах $(1-2x)\text{BiScO}_3 \cdot (2-y)x\text{PbTiO}_3 \cdot ux\text{PbTiO}_3$ с $y = 1.2$ и 1 происходит при $x = 0.42$ и $x = 0.39$ соответственно. Отсюда можно заключить, что с ростом в образцах отношения концентраций $[\text{PbTiO}_3] : [\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3]$ положение МФГ, при которой происходит изменение симметрии твердых растворов, смещается в сторону BiScO_3 .

Диэлектрические измерения. С использованием измерителя иммитанса Е7–30 (МНИПИ, Белоруссия) изучены температурно–частотные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ и тангенса угла потерь $\text{tg}\delta$ синтезированных образцов в области температур $T = 295 - 700$ К и диапазоне частот $f = 25$ Гц – 1 МГц.

На зависимостях $\epsilon(T, f)$ образцов с $x \geq 0.38$ имеется выраженный максимум, положение которого не зависит от частоты измерительного поля. Этот максимум вызван очевидно происходящим в твердых растворах сегнетоэлектрическим фазовым переходом, его положение соответствует точке Кюри T_c этих твердых растворов. На зависимостях $\epsilon(T, f)$ твердых растворов с $x < 0.38$ также наблюдаются выраженные максимумы, однако положение этих максимумов T_m смещается с ростом частоты в сторону высоких температур, что характерно для сегнетоэлектриков-релаксоров. Указанным максимумам на зависимостях

$\varepsilon(T, f)$ соответствуют максимумы на зависимостях $\text{tg}\delta(T, f)$. Экстраполяцией зависимостей $T_c(x)$, $T_m(x)$ уточнена концентрация $x = 0.371$, при которой в твердых растворах происходит переход от сегнетоэлектрических к сегнетоэлектрическим-релаксорным свойствам. Зависимости $T_m(f)$ релаксорных составов подчиняются характерному для сегнетоэлектриков - релаксоров закону Фогеля-Фулчера $f = f_0 \exp[-E_a/k_B(T-T_{VF})]$, где E_a – энергия активации релаксационного процесса, T_{VF} – температура Фогеля-Фулчера, f_0 – предэкспоненциальный фактор, k_B – константа Больцмана.

Для систем с $y = 1.2$, 1 по данным работ [3, 4] такой переход происходит при концентрации $x = 0.47$ и $x = 0.45$, из чего можно заключить, что увеличение в твердых растворах отношения концентраций $[\text{PbTiO}_3] : [\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3]$ вызывает смещение состава, при которой происходит переход от сегнетоэлектрического до сегнетоэлектрического – релаксорного состояния, в сторону BiScO_3 .

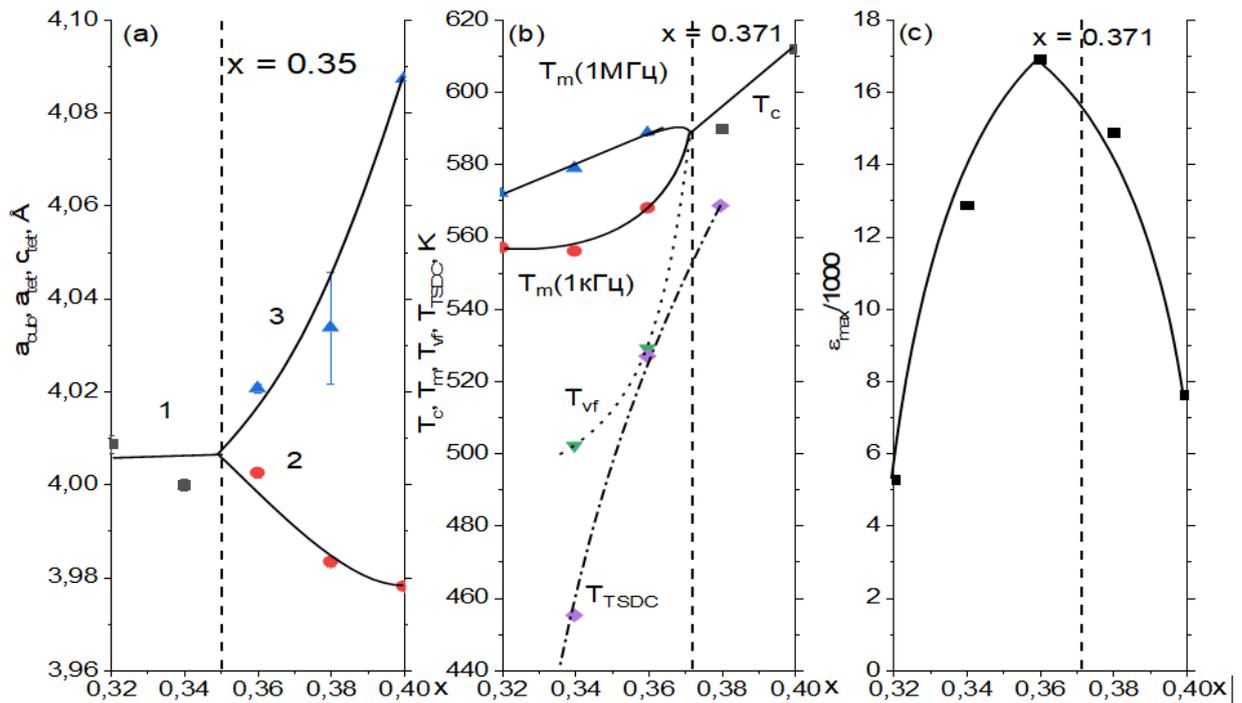


Рис. 2. Концентрационные зависимости для твердых растворов системы $(1-2x)\text{BiScO}_3 \cdot 1.5x\text{PbTiO}_3 \cdot 0.5x\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$: а) параметров кубической a_c (1) и тетрагональной a, c (2, 3) элементарной ячейки (1, 2 – a , 3 – c); б) температур точки Кюри T_c , релаксационных максимумов T_m , Фогеля – Фулчера T_{VF} и максимума тока термостимулированной деполяризации T_{TSDC} ; в) максимума диэлектрической проницаемости при частоте измерительного поля $f = 1 \text{ кГц}$.

Токи термостимулированной деполяризации (ТТСД). Изучения температурных зависимостей $\text{TТСД}(T)$ образцов твердых растворов выполнены в режиме короткого замыкания электрометром В7-30, к входу которого подсоединяли электроды образца, при нагреве образца со скоростью $0.2 - 0.4 \text{ K/s}$ в диапазоне $300 - 700 \text{ K}$. Результаты измерений приведены на рис. 3.

Зависимости $\text{TТСД}(T)$ образцов с $x = 0.38, 0.36, 0.34$ характеризуются наличием на них выраженных максимумов, положение которых лежит на $\sim 20 \text{ K}$ ниже положения максимума диэлектрической проницаемости (рис. 2(b)). Эти максимумы вызваны, по всей видимости, происходящим в твердых растворах сегнетоэлектрическим фазовым переходом. Величина пироэлектрического коэффициента для образцов с $x = 0.38$ и 0.36 , рассчитанная по формуле $r^{\sigma} = I_p / (SdT/dt)$ (I_p – пироэлектрический ток, S – площадь электрода, dT/dt – скорость

изменения температуры образца), составляет при комнатной температур $\sigma = 15 \text{ Кл}/(\text{К}\cdot\text{см}^2)$ и $30 \text{ (Кл)}/(\text{К}\cdot\text{см}^2)$ соответственно.

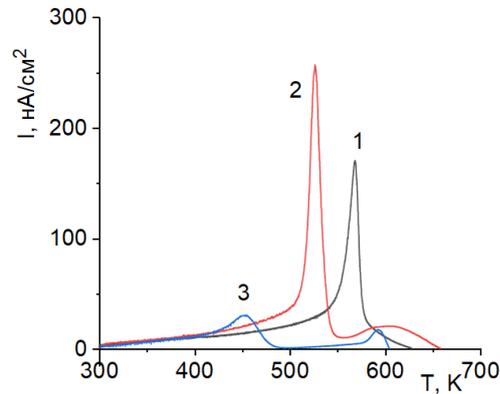


Рис. 3. Токи термостимулированной деполяризации керамических образцов системы $(1-2x)\text{BiScO}_3 \cdot 1.5x\text{PbTiO}_3 \cdot 0.5x\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ с $x = 0.38$ (1), 0.36 (2) и 0.34 (3).

Заключение

1. Синтезированы новые твердые растворы со структурой перовскита тройной системы $(1-2x)\text{BiScO}_3 \cdot (2-y)x\text{PbTiO}_3 \cdot ux\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$, составы которых лежат на квазибинарном разрезе этой системы с $y=0.5$.

2. Установлено, что рост в образцах изучаемых твердых растворов содержания BiScO_3 вызывает при $x=0.35$ изменение их симметрии от тетрагональной до кубической.

3. В области температур $T = 295 - 700 \text{ К}$ и диапазоне частот $f = 25 \text{ Гц} - 1 \text{ МГц}$ изучены температурно-частотные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ образцов твердых растворов. Найдено, что рост в образцах содержания BiScO_3 вызывает изменение свойств от сегнетоэлектрических при $x > 0.371$ до сегнетоэлектрических-релаксорных при $x < 0.371$.

4. Получены данные об особенностях температурных зависимостях токов термостимулированной деполяризации образцов твердых растворов разных составов.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования России (проект FSFZ 0706-2020-0022). Ногай А.А. пользовался поддержкой молодежного пост-докторского гранта AP14972981 министерства образования и науки Республики Казахстан.

ЛИТЕРАТУРА

1. Eitel, Richard & Randall, Clive & ShROUT, Thomas & Rehrig, Paul & Hackenberger, Wesley & Park, Seung-Eek. (2001). New High Temperature Morphotropic Phase Boundary Piezoelectrics Based on $\text{Bi}(\text{Me})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ Ceramics. Japanese Journal of Applied Physics. 40. 5999. 10.1143/JJAP.40.5999.
2. Eitel, Richard & Randall, Clive & ShROUT, Thomas & Park, Seung-Eek. (2002). Preparation and Characterization of High Temperature Perovskite Ferroelectrics in the Solid-Solution $(1-X)\text{BiScO}_3\text{-XPbTiO}_3$. Japanese Journal of Applied Physics. 41. 2099-2104. 10.1143/JJAP.41.2099.
3. Получение, структурные, диэлектрические и пьезоэлектрические характеристики твёрдых растворов $(1-2x)\text{BiScO}_3\text{-}0.8x\text{PbTiO}_3\text{-}1.2x\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ ($0.4 \leq x \leq 0.5$) / М. А. Сысоев, А. И. Спицин, А. А. Буш // Инновационные технологии, в электронике и приборостроении: сборник докладов Российской научно-технической конференции с

- международным участием, Москва, 05–12 апреля 2021 года. – Москва: МИРЭА - Российский технологический университет, 2021. – С. 43-48. – EDN JUBVWN.
4. Получение, структурные и электрофизические исследования сегнетокерамических образцов системы $(1-2x)\text{BiScO}_3 \cdot x\text{PbTiO}_3 \cdot x\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_2/3\text{O}_3$, $0 \leq x \leq 0.50$ / А. И. Спицин, А. А. Буш, К. Е. Каменцев [и др.] // Тонкие химические технологии. – 2019. – Т. 14. – № 3. – С. 78-89. – DOI 10.32362/2410-6593-2019-14-3-78-89.

УДК 621.355

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ ПРИ СИНТЕЗЕ ПОЛИКРИСТАЛЛОВ $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ НА ИХ СТРУКТУРУ

Ногай А.С.¹., Ногай А.А.¹., Ногай Э.А.¹., Толеугулов Д.Д.¹., Буш А.А.²., Утегулов А.Б.¹.

¹Казахский агротехнический университет им. С. Сейфуллина, г.Астана, Казахстан

²Российский технологический университет МИРЭА, Москва, Российская Федерация

Аннотация. В данной работе приводятся результаты различных способов получения поликристаллов $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$. Для учета влияния различных режимов отжига на структуру поликристаллов были получены образцы как твердофазным, так и расплавным методами. Установлено влияние различных методов синтеза и режимов отжига на параметры структуры и микроструктуру синтезированных поликристаллов $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$. Приводится сравнительный анализ влияния технологических факторов на структуру полученных поликристаллов $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$.

Ключевые слова: поликристалл, твердофазный синтез, синтез расплавными методами, параметры поликристаллов, элементный состав, микроструктура.

Введение. В настоящее время среди аккумуляторных батарей наиболее востребованными являются литий ионные аккумуляторы (ЛИА). Но растущие потребности в ЛИА и их высокая стоимость требуют поиска альтернативных более дешёвых натрий ионных аккумуляторов (НИА) [1]. В виду более низких удельных энергоемкостных параметров НИА, чем ЛИА необходимо повышение рабочего напряжения единичной ячейки и увеличение количества запасаемого электрического заряда. Поэтому очевидна актуальность разработки эффективных технологий получения натрий содержащих катодных материалов, способных повысить ёмкостные и удельные энергетические параметры НИА. Перспективным материалом для создания катодов НИА является поликристалл $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ [2, 3].

Целью данной работы является установление влияния технологических факторов при синтезе поликристаллов $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ на их структуру.

Синтез образцов. Поликристаллы $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ были синтезированы как твердофазным, так и расплавным методами. Исходными реактивами служили оксиды, соли карбоната натрия и фосфата аммония: Na_2CO_3 , Fe_2O_3 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Причем, чистота всех реактивов соответствовала марке "Ч.Д.А."

Поликристаллические образцы $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ синтезировались спеканием смеси хорошо измельченных исходных реактивов, взятых в стехиометрических соотношениях, в соответствии со следующими уравнениями реакций:



При твердофазном синтезе исходная отпрессованная шихта отжигались в среде воздуха при 873 К, а после дополнительного помола и прессования этот образец был подвергнут

вторичной термообработке при 1073 К. В течении времени первой стадии обжига 6 часов происходило фазообразование, а в течении 8 часов второго обжига спекались поликристаллы $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$.

При расплавном методе исходная шихта расплавлялись как под воздействием концентрированного оптического излучения, так и под действием ИК-излучения.

Для получения расплава под воздействием концентрированного оптического излучения исходная шихта после помола была отпрессована в таблетку, затем помещалась в алуновыитигль. Плавнение приготовленной шихты под воздействием концентрированного оптического излучения проводили в атмосфере воздуха с помощью установки УРН – 4. Нагрев образца осуществлялся мощным концентрированным оптическим лучом, сфокусированных от двух ламп накаливания нагретых током 110 А. Плавнение образца происходило при температуре 1223К. Длительность процесса синтеза составляло около 5 мин. Охлаждение расплава длилось 30 мин. Полученный расплав распиливали в таблетки и отжигали при температуре 800^0 С течении 2 часов.

Все технологические режимы синтеза поликристаллических образцов $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ представлены в табл. 1

Таблица 1 – Технологические режимы синтеза поликристаллических образцов $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, полученных твердофазным и расплавным методами.

Образцы	1-й отжиг			2-й отжиг		
	Темп-ры обжига Т, К	Время охлаждения t, ч	Скорость охлаждения темп-р, град К/час	Тем-ры обжига Т, К	Время охлаждения t, ч	Скорость охлаждения темп-р, град К/час
1 тип $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$	873	6	145,5	1073	8	134,12
2 тип $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ плавнение ОИ	1223	0,5	244,6	1073	8	133,75

Рентгенофазовый анализ. Путем рентгенографического исследования приготовленных поликристаллов были установлены дифрактограммы и параметры моноклинно-искаженных кристаллических структур (пр. гр. С/с) этих образцов в α -фазе (см табл. 2). С помощью электронного микроскопа были установлены особенности микроструктуры и элементные составы образцов (см. рис. 1 и 2).

Таблица 2 - Структурные параметры поликристаллов $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, полученных твердофазным методом (1 - тип) и расплавным методами (2 - тип).

Составы	a	b	c	α	β	γ
1 - тип $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$	15.1230	8.7168	21.5963	90.00	90.37	90.00
2 - тип $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ плавнение ОИ	15.1320	8.7071	21.6082	90.00	90.42	90.00

В целом параметры элементарных ячеек синтезированных поликристаллово- $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ мало отличаются между собой и согласуются с литературными данными других авторов [4-6]. Однако, угол β вероятно характеризует моноклинное искажение кристаллической структуры $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ в α -фазе.

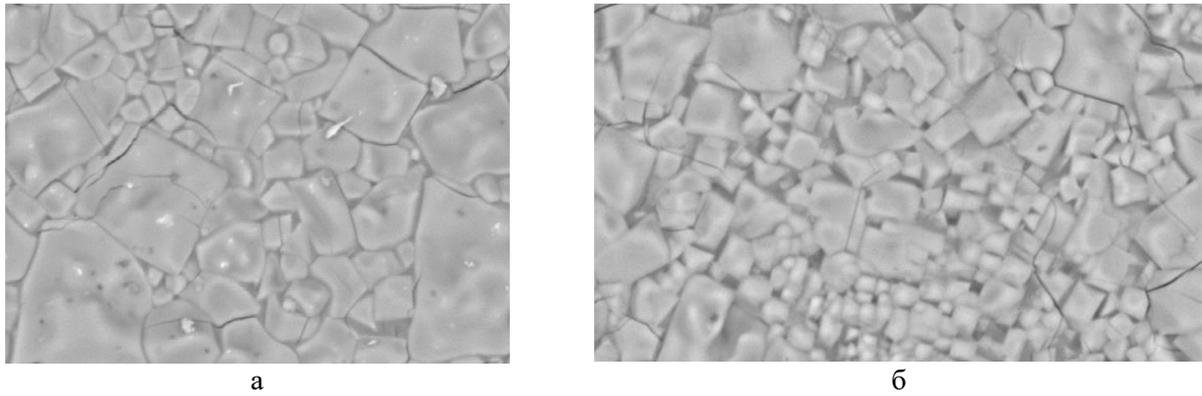


Рис. 1а) Микроструктура поликристалла $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 100 мк (1-тип) б) микроструктура поликристалла $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 100 мк (2-тип ОИ из расплава)

Обсуждение. Поликристаллические образцы 1-типа являются гомогенными и формировались при более равновесных условиях, чем 2-типа, но в твердофазных условиях. Поскольку процессы диффузии и кристаллизации кристаллитов в твердой фазе проходят более длительно, поэтому требуется длительные времена обжига образцов. Если характеризовать состояние среды энергией Гиббса, то необходимо подчеркнуть, что ее изменение в процессе кристаллизации связано с изменением энтальпии ΔH (Q -плавления, возгонки и т. д.) и изменением энтропии ΔS этой системы. Очевидно, что энергетически процесс кристаллизации может быть связан с изменением энергией Гиббса ΔG [2]:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, (1)$$

где ΔH – изменение энтальпии (теплоты плавления), т.е. перехода из аморфного состояния в кристаллическое или аллотропного превращения; ΔS – изменение энтропии системы при кристаллизации; T – температура.

Таким образом процесс кристаллизации связан непосредственно со скоростью изменения таких термодинамических параметров как энтальпии, так и энтропии системы. Следовательно, более благоприятным условием для формирования зародыша и роста кристаллитов в поликристалле является равновесные и близкие им условия, как при синтезе образцов 1-типа. Кристаллизация поликристалла происходит при вторичном обжиге фазы $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ в течение 8 часов.

Однако, более высокое значение угла β моноклинного искажения кристаллической структуры $\alpha\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ для образца 2 - типа указывает, что характер зародышеобразования и кристаллизации кристаллитов поликристаллического образца из расплава происходило при неравновесных условиях. Очевидно причиной этому является остаточные эффекты после сильного воздействия концентрированного потока оптического излучения на расплав. Не исключено, что повышение угла β моноклинного искажения анионной кристаллической структуры $\alpha\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ будет благоприятствовать повышению электрохимического потенциала и увеличению энергоемкости при использовании этого материала в качестве катода в НИА. Также следует отметить, что достаточно быстрое охлаждение расплава (см. табл. 1) способствует формированию мелких кристаллитов в поликристалле.

Работа выполнена при поддержке гранта AP14871881 Министерства науки, высшего и среднего образования Республики Казахстан.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кулова Т.Л., Скундин А.М. От литий-ионных к натрий-ионным аккумуляторам // Электрохимическая энергетика. 2016. Т. 16, №3. С. 122-150.

2. Rajagopalan B. et al. Improved Reversibility of Fe³⁺/Fe⁴⁺ Redox Couple in Sodium Super Ion Conductor Type Na₃Fe₂(PO₄)₃ for Sodium–Ion Batteries. *Advanced Materials*. 2017. V. 29, №12. P. 1-20.
3. Nogai A.S., A.A. Nogai A.A. et al. Electrochemical properties of Na₃Fe₂(PO₄)₃ cathode materials produced by various synthesis methods and evaluation of the possibility of their use in sodium-ion batteries. *Eurasian Journal of Physics and Functional Materials*. 2022, 6(3), 223-233.
4. D'Yvoire F., Pintard–Screpel M., Bretey E. et al. Phase transitions and ionic conduction in 3d skeleton phosphates A₃M₂(PO₄)₃: A = Li, Na, Ag, K; M = Cr, Fe. *Solid State Ionics*. 1983. V. 10. P. 851-858.
5. Kravchenko V.V., Sigaryov S.E. Structural features of the superionic phase transitions in Na₃Fe₂(PO₄)₃ // *Solid State Communications*. – 1992. – Vol. 83, №2. –P. 149-152.
6. Nogai A.A., Stefanovich S. Yu. et al. The Dipole Ordering and the Ionic Conductivity in the NASICON–Like Structures of the Na₃Fe₂(PO₄)₃ Type. *Physics of the Solid State*. 2020. V. 62, №8. P. 1370-1379.

УДК 539.89

ПРОЧНОСТИ МОНОКРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА И ПЛОТНОСТЬ АЛМАЗОСОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИТОВ ПРИ БАРОТЕРМИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЯХ

Хайдаров К., Арыков А.К., Хайдаров Б.К.

Институт физики имени академика Ж.Жеенбаева НАН КР,
E-mail: kyrgyzalmaz@mail.ru

Аннотация. Показано, что в результате воздействия высокого давления 1250 МПа прочность монокристаллов синтетического алмаза (СА) марок АС80 и АС100 фракции 500/400 увеличивается на 25 и 35%, соответственно. Предложен механизм физической природы этого явления, связанный с тем, что монокристаллы СА не идеальны, содержат различного рода дефектов, а обжиг кристаллов СА при высоком давлении приводит к «залечиванию» макродефектов (пор, трещин и др.) пластически деформированными микропорошками металлов, входящих в состав металлокерамической связи.

Выявлено влияние технологических процессов изготовления композиционных алмазосодержащих материалов инструментального назначения (КАМИН): брикетирование под давлением 1250 МПа; спекание с горячим допрессованием; термообработка при T=700⁰С в течение t=60с; на их плотность (γ). Получено, что спекание с горячим допрессованием приводит к увеличению γ на 22÷24% по сравнению с γ образцов компактов (брикетов), полученных при давлении 1250 МПа в комнатной температуре. Это свидетельствует об уменьшении пористости за счет инфильтрации более легкоплавких металлов в структуре КАМИН, что улучшить алмазодержание и износостойкость алмазного инструмента (АИ).

Ключевые слова: алмаз, монокристалл, связка, композит, брикет, спекание, прочность, температура, давление, термообработка.

Успехи в создании эффективного износостойкого КАМИН на основе СА зависят от качества, концентрации порошков алмаза и материала матрицы, состоящей из металлического связующего и инертного наполнителя, а также от изменения прочностных свойств алмазных зерен при воздействии технологических процедур в процессе изготовления КАМИН. Поэтому представляют научно-практический интерес исследования влияния технологических процедур на прочность монокристаллов СА при изготовлении АИ

для резки природного камня. КАМИН нами изготовлялся с использованием широко известного метода порошковой металлургии [1]. Для данной работы особый интерес представляют технологические процедуры: прессование брикетов из шихты; спекание и уплотнение в горячем состоянии в пресс-форме, а также последующее припаивание алмазного сегмента к корпусу различных пил, которое осуществлялось электромагнитным нагревом на высокочастотной установке ВЧГ-1-25/0,44-УЧ.

Для проведения экспериментов использовались монокристаллы СА, зернистостью 500/400, ранее нами выращенные в аппаратах высокого давления типа тороид, с диаметром лунки 40 мм в области термодинамической стабильности алмаза при высоких квазигидростатических давлениях и высокой температуре в системе металл –растворитель–графит на гидравлическом прессе для синтеза и спекания сверхтвердых материалов ДАО-0043 с усилием 20МН. В качестве металла – растворителя углерода использовалась смесь микропорошков никеля и марганца. Контейнер, передающий высокое давление на реакционную ячейку, изготовлялся с использованием местного минерального сырья. Подготовка алмазного порошка для экспериментов осуществлялась известными способами, включая разделение по форме на вибростоле с целью выделения высокопрочных зерен СА. Таким образом были выделены две группы монокристаллов СА.

Образцы для исследований отбирались случайным образом из выделенных двух групп. Отобранные порошки разделялись также случайным образом на четыре партии, одна из которых испытывалась на прочность в исходном состоянии, а три другие – после вышеуказанных технологических операций изготовления АИ и его напайки на корпус пилы.

Качество алмазных порошков оценивалось показателем прочности [2], за который принимается величина разрушающей нагрузки (F) в ньютонах при одноосном сжатии кристалла алмаза между твёрдосплавными или сапфировыми пластинами. F алмазных зерен определялся на приборе ДА-2М, конструкции Института сверхтвердых материалов им. Бакуля НАН Украины. Величины исходной прочности алмазных зерен ($F_{исх}$) были равны 136 Н и 166 Н, которые соответствовали маркам монокристаллов СА зернистостью 500/400 АС80 и АС100, соответственно [2].

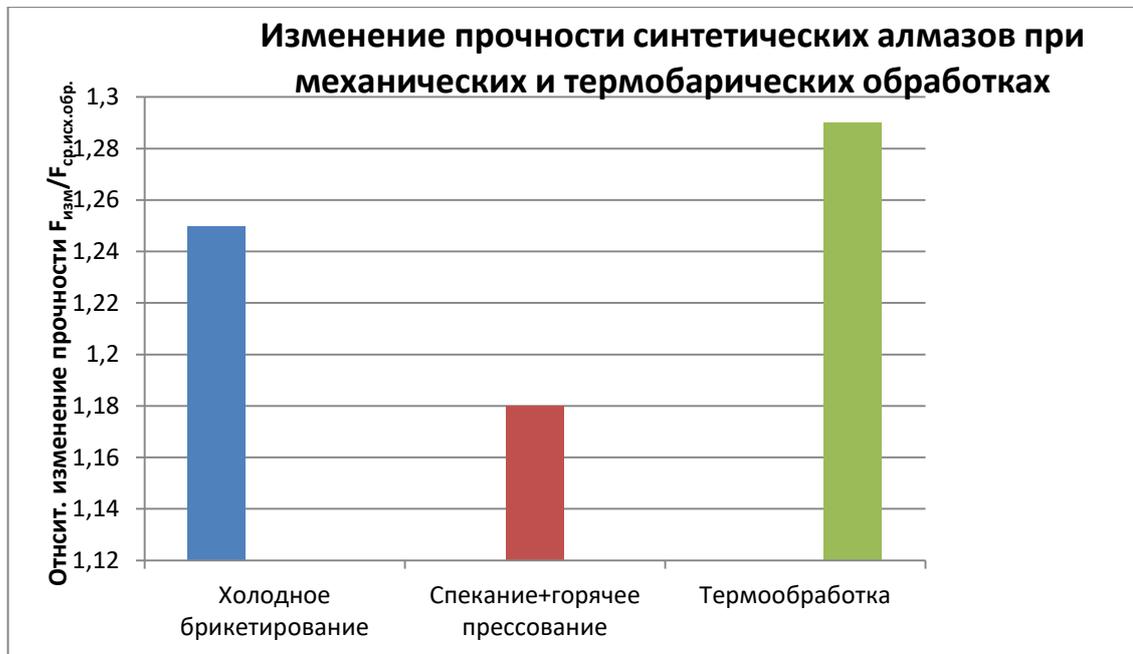


Рис. 1. Результаты измерения F для алмазов АС80

Рис. 2. Результаты измерения F для алмазов АС100

Результаты измерения F представлены на рис. 1 и 2 в виде гистограммы (для наглядности) для алмазов АС80 и АС100, соответственно. Видно, что прочность алмазных зерен увеличивается во всех случаях воздействия технологических процедур изготовления КАМИН. Наибольшее увеличение F наблюдается у образцов как АС80, так и АС100, подвергнутых обжатию при комнатной температуре в металлической связке в процессе брикетирования при давлении ~ 1250 МПа. Предполагаем, что это связано с «залечиванием» некоторых поверхностных макродефектов исследованных монокристаллов пластически деформированными микропорошками металлов, входящих в состав связки, при сжатии в процессе брикетирования.

Значения F образцов АС80 и АС100, извлеченных из КАМИН после технологических операций брикетирования и спекания с последующим горячим допрессованием, немного снижаются по сравнению с прочностью зерен после брикетирования, но остаются на 17-18% больше чем прочность исходных монокристаллов. Такое изменение F можно объяснить тем, что алмазные зерна извлекались из спеченных композитов химическим растворением последних в минеральных кислотах, при этом могло частичное или полное растворение металлов из поверхностных макродефектов исследуемых кристаллов. Кроме того, нельзя исключить частично обратное полиморфное превращение монокристаллов СА в графит при высокотемпературном спекании КАМИН.

Нетривиальные результаты получились при изучении F зерен АС80 и АС100 после полного цикла технологического процесса по подготовке АИ к непосредственному использованию для резки природного камня. Если у образцов АС80 прочность после всех процедур достигает наибольшего значения, а у зерен АС100 этот показатель уменьшается до величины 174,8 Н, что меньше более чем на 20% по сравнению с F у кристаллов после холодного брикетирования и, тем не менее, больше на 5% чем у исходных монокристаллов АС100. Полученные экспериментальные результаты указывают на то, что прочность менее совершенных монокристаллов СА (АС80) более чувствительна к воздействию высокой температуры по сравнению с F более качественных алмазов (АС100). Об этом также косвенно свидетельствуют и результаты работы [3], где было показано, что прочность природного алмаза зернистостью 1000/800 с исходным показателем прочности 280 Н после прессования в смеси порошков Fe, Cu и WC при давлении до 2000 МПа практически не изменялась. Исследование монокристаллов СА фракции 400/315 после горячего прессования

в шихте из твердого сплава при давлении 15-20 МПа и температуре 1100°C показало ухудшение прочностных характеристик этих алмазов [4], по-видимому, здесь сказалось низкое значение прикладываемого давления и достаточно высокая температура спекания. При этих условиях в СА, как говорилось выше, возможен процесс графитизации кристаллов, что и приводит к снижению их прочности.

Дополнительную информацию о сформировавшихся свойствах КАМИН можно получить при изучении плотности образцов по ходу воздействия технологических операций их изготовления. Экспериментальные результаты изменения γ КАМИН после холодного брикетирования при давлении 1250МПа, спекания с последующим горячим допрессованием и нагрева при температуре 700°C в течение $t=60$ с представлены в таблице. Измерения γ осуществлялось пикнометрическим методом. Анализ результатов таблицы показывает, что спекание с горячим допрессованием приводит к увеличению γ на 22-24% по сравнению с плотностью образцов после воздействия давления 1250МПа. Это говорит о том, что при спекании и горячим допрессовании происходит уменьшение пористости за счет инфильтрации металлов в структуре КАМИН, что должно привести к улучшению алмазодержания в теле АИ, в результате чего, в конечном итоге повыситься износостойкость АИ. Как видно из таблицы γ сегментов после процесса термообработки при $T=700^\circ\text{C}$ и $t=60$ с практически имеют одинаковые значения 6,83-6,84 г/см³ для обоих случаев и уменьшаются на 10 и 11,4% относительно спеченных композитов на основе АС80 и АС100, соответственно. По-видимому, такое изменение композитов после нагрева ($T=700^\circ\text{C}$) в течение одной минуты связано с некоторым испарением легкоплавких металлов в составе связки из поверхности и приповерхностных слоев образцов.

Таблица. Плотность (γ) алмазосодержащего композита после различных технологических процедур.

Состав алмазосодержащего композита	Условия обработки	γ , г/см ³	Изменение γ относительно брикетов, %	$\Delta\gamma$ относительно спеков, %
Монокристаллы СА марки АС80 Связка, содержащая Fe, Ni, Cu, Sn, SiC, Сулюктинский кварцевый песок	Воздействие давления 1250МПа	6,14	-	-
	Спекание с горячим допрессованием	7,60	23,8	-
	Нагрев при $T=700^\circ\text{C}$ и $t=60$ с	6,84	11,4	10,0
Монокристаллы СА марки АС100 Связка, содержащая Fe, Ni, Cu, Sn, SiC, Сулюктинский кварцевый песок	Воздействие давления 1250МПа	6,31	-	-
	Спекание с горячим допрессованием	7,71	22,2	-
	Нагрев при $T=700^\circ\text{C}$ и $t=60$ с	6,83	8,2	11,4

При разработке технологии изготовления АИ, армированных синтетическими алмазами, возникает необходимость установки критической температуры нагревания, при которой резко снижается прочность кристаллов СА. В связи с этим результаты проведенных экспериментальных работ по изучении изменения прочности монокристаллов СА и плотности алмазосодержащих композитов после барических и термических воздействий важны с научной и прикладной точек зрения для создания эффективных КАМИН.

ЛИТЕРАТУРА

1. Андреевский Р.А. Введение в порошковую металлургию. Фрунзе: «Илим».-1988. -С.93-99.
2. Порошки алмазные. Технические условия. – ГОСТ 9206 – 88Е. – М: Изд. стандартов – 1987. – 45с.
3. Синтетические сверхтвердые материалы. В 3-х т., Т.2. Композиционные сверхтвердые материалы. /Редкол.: Новиков Н. В. (отв.ред.) и др. – Киев: Наук. думка, 1986. – 264 с. Гаргин В. Г., Шишкин В. А. Влияние давления, температуры и среды на прочность синтетических алмазов // Взаимодействие алмазов с жидкими и газовыми средами. – Киев: ИСМ АН УССР, 1984. – С. 127-131.

УДК 533.915.03:535.211

ПРОЧНОСТЬ И СТРУКТУРНЫЕ ПАРАМЕТРЫ ПОЛИКРИСТАЛЛОВ СИНТЕТИЧЕСКОГО АЛМАЗА ПОСЛЕ ДЛИТЕЛЬНОГО ЛАЗЕРНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ

Хайдаров К., Минбаева Б. Д., Хайдаров Б. К., Абдылдаев О.Т.

Институт физики имени академика Ж. Жеенбаева НАН КР, г. Бишкек
kyrgyzalmaz@mail.ru

Аннотация. Приведены результаты длительного воздействия лазерного излучения (ЛИ) на прочность и структурные параметры поликристаллов синтетического алмаза типа карбонадо (АРК4). Обнаружено разупрочнение алмазных кристаллов, уменьшение абсолютной величины периода кристаллической решетки алмаза в направлении [220], предложен физический механизм этих явлений, связанный с испарением атомов расплавленного металлического включения и образованием графитовой фазы углерода.

Ключевые слова: синтетический алмаз; поликристалл; лазерное излучение; прочность; графит.

В настоящее время в промышленности широко используются поликристаллические алмазные материалы в различных видах обрабатываемого инструмента в качестве основного абразивно-режущего зерна. К таким алмазным материалам относятся поликристаллические алмазные материалы АРК4, которые получают методом синтеза из углеродсодержащей заготовки в присутствии никеля, хрома, железа или сплавов на их основе [1]. Поликристаллы представляют собой композиционный материал, состоящий из основной алмазной матрицы и металлической связки. Состав металлической связки, как правило, соответствует составу применяемого металла-катализатора. Давление синтеза поликристалла составляет $\geq 7,7$ ГПа, температура синтеза определяется температурой плавления сплава-катализатора. АРК4 нами синтезировались при указанных значениях давления и температуре $1100\div 1200^{\circ}\text{C}$ в аппаратах высокого давления типа наковальня с лункой и тороидом. Параметры синтеза АРК4 по давлению и температуре соответствовали области термодинамической стабильности алмаза (рис. 1).

Образующейся поликристалл имеет цилиндрическую форму диаметром 4 мм и высотой 3-5 мм. Внутреннее строение имеет радиально-лучистый характер.

Нами, в результате проведения исследовательских работ по изучению физико-механических свойств АРК4, было показано, что облучение ЛИ и криогенная обработка при определенных условиях приводят к увеличению показателя прочности АРК4 [2, 3]. В данном

сообщении приводятся результаты изменения некоторых свойств АРК4 при длительном воздействии ЛИ больших мощностей.

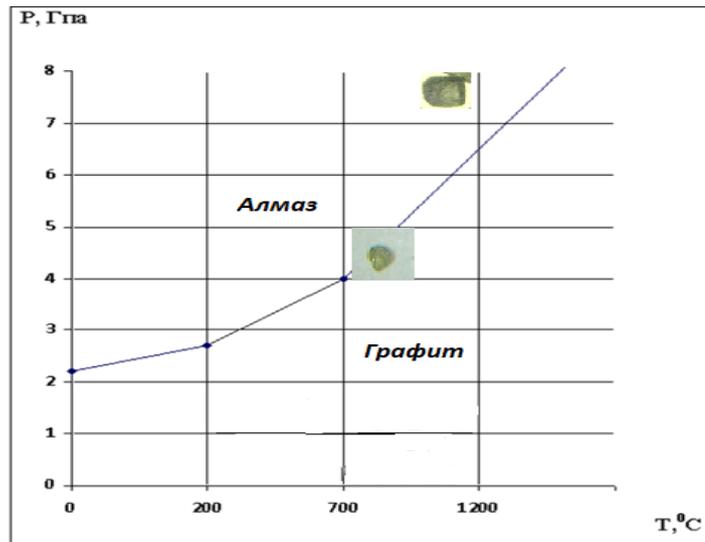


Рис.1. Диаграмма состояния углерода и области термодинамической стабильности алмаза _____ Линия равновесия алмаз-графит;  - область синтеза поликристаллического алмаза карбонадо (АРК4);  - примерная область синтеза монокристаллов алмаза.

Подготовка образцов и методика исследований. Для этой цели синтезированные поликристаллы алмаза цилиндрической формы подвергались предварительному дроблению. Механическое дробление поликристаллического алмазного материалы - одна из основных и наиболее ответственных технологических операций в процессе изготовления алмазных порошков заданных зернистостей. Нами для дробления поликристаллических алмазных образований использовался способ дробления, основанный на принципе объемного сжатия. Классификация порошков поликристаллического алмаза по зернистости проводилась на виброситах с эксцентриковым механизмом вибрации. Основная фракция порошка, которая определяет его зернистость, составили 70-80%. Для исследований были отобраны порошки АРК4 зернистостью 100/80.

Обработка исследуемых порошков синтетического поликристаллического алмаза лазерным излучением проводилась с помощью неодимового лазера непрерывного действия с длиной волн 1064,1 нм. Образцы облучались ЛИ в следующем режиме: диаметр пучка 4 мм, время варьировалось от 0 до 30 с и мощность равнялась 39 Вт при атмосферном давлении. Прочностные испытания алмазных зерен в зависимости от времени лазерного облучения проводили согласно требованиям ГОСТ 9206-80. Элементы структуры алмазной решетки и примеси (никель) АРК4 определяли с помощью структурно-чувствительного метода рентгеноструктурного анализа. Для этого использовались рентгеновские дифрактометры ДРОН-2.0 и ДРОН-3.0. Рентгеновские съемки проводили в медном и железном излучениях.

Экспериментальные результаты и их обсуждения. Зависимость прочности порошков АРК4 100/80 в относительных единицах от времени воздействия ЛИ приведена на рис. 2. Видно, что прочность испытанных алмазных порошков снижается с увеличением времени лазерного облучения.

В реальных алмазных поликристаллах АРК4 имеются различного рода дефекты такие, как поры, микро- макротрещины, включения металлов – катализаторов, графита, минералов и т. д. При облучении ЛИ зерен АРК4 лазерные лучи поглощаются этими дефектами, что приводит к локальному и, вследствие высокой теплопроводности алмазных кристаллов,

объемному нагреву испытуемых образцов. Известно, что высокая температура приводит к увеличению графитизации кристаллов синтетического алмаза, в особенности АРК4, что является, на наш взгляд, основной причиной уменьшения прочности АРК4 при длительном воздействии ЛИ.

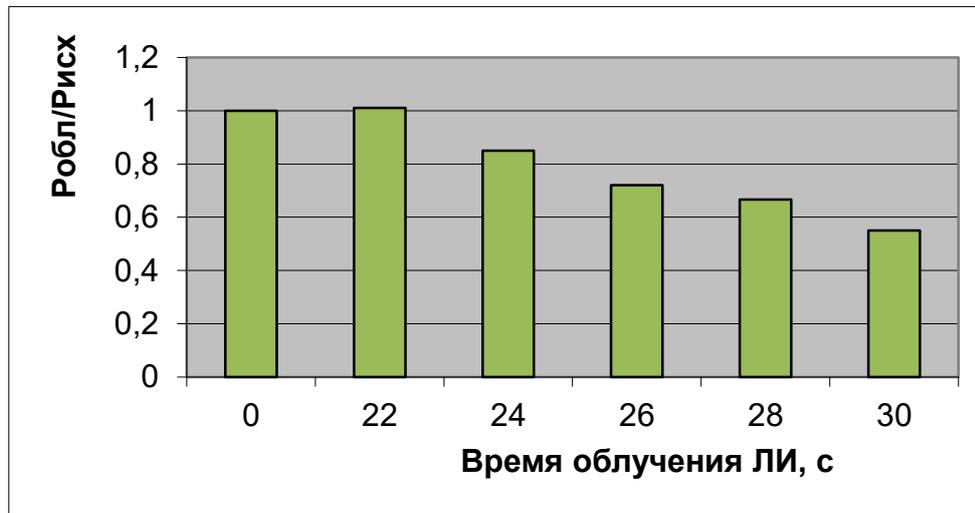


Рис. 2. Диаграмма зависимости прочности облученных ЛИ АРК4 от времени облучения

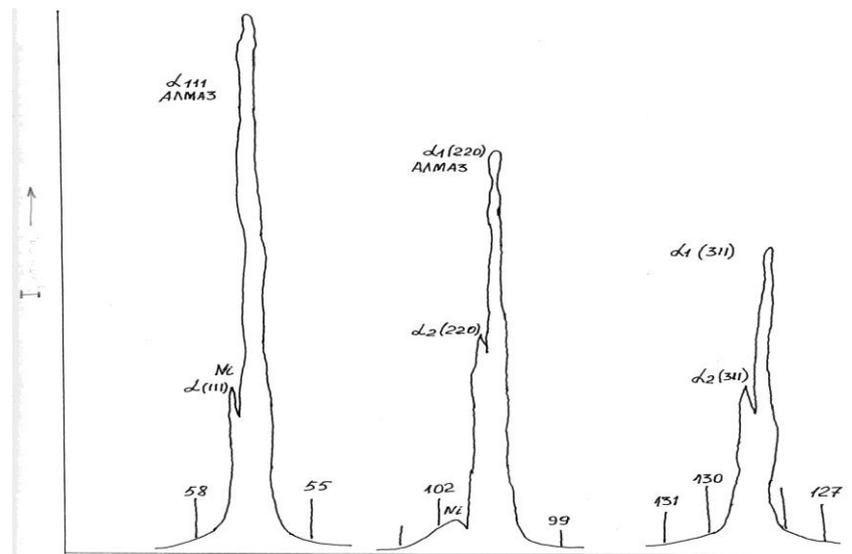


Рис.3. Участки дифрактограмм для АРК4 100/80 после лазерного облучения в течение 30 с

С целью более детального понимания физической природы разупрочнения кристаллов АРК4 при длительном лазерном облучении нами предпринята попытка исследования структурных изменений в АРК4 при этих условиях рентгеновскими методами. Распределения интенсивности дифрагированного рентгеновского излучения от угла 2θ был сняты для образцов АРК4 100/80.

На рис.3 представлены участки дифрактограмм для средних и малых значений θ , снятых при одинаковых условиях, для АРК4 100/80 после воздействия ЛИ в течение 30 сек.

По дифрактограммам исходных и обработанных лазерными лучами образцов АРК4 были определены кристаллографические характеристики алмаза и никеля. Параметры кристаллической решетки алмаза, никеля и фазовый состав для порошков АРК4 100/80 до и после облучения лазером в течение 30 с представлены в табл. 1 и 2, соответственно.

Анализ полученных результатов (табл. 1 и 2) показывает, что воздействие ЛИ на поликристаллы синтетического алмаза приводит к уменьшению абсолютной величины периода кристаллической решетки (a) алмаза в направлении [220]. Это можно объяснить тем, что в кристаллической решетке исходных образцов АРК4 могут находиться атомы металлов – катализаторов или других включений в виде точечных дефектов внедрения, образующиеся под действием высоких давлений и температур при синтезе АРК4, а нагрев при лазерном воздействии приводит к увеличению амплитуды колебаний и выходу этих атомов в межкристаллитное пространство. В результате этого явления и происходит, на наш взгляд, уменьшение периода кристаллической решетки алмаза в АРК4 при длительном воздействии ЛИ.

Таблица 1 - Кристаллографические характеристики и фазовый состав АРК4 100/80 исходного образца.

№	I	$\theta \pm \Delta\theta$, градус	d_{HKL} , 10^{-10} м	d_{HKL} , 10^{-10} м	α	HKL	$(a \pm \Delta a)$, 10^{-10} м	вещество
1	100	$28,128 \pm 3 \times 10^{-2}$	2,054	2,059	α	111	$3,5576 \pm 3 \times 10^{-3}$	$C_{\text{алм}}$
2	11	$28,484 \pm 2 \times 10^{-2}$	2,031	2,038	α	111	$3,5178 \pm 2 \times 10^{-3}$	Ni
3	7	$33,467 \pm 5 \times 10^{-2}$	1,757	1,766	α	200	$3,514 \pm 4 \times 10^{-3}$	Ni
4	74	$50,23 \pm 7 \times 10^{-2}$	1,259	1,261	α	220	$3,5616 \pm 3 \times 10^{-3}$	$C_{\text{алм}}$
5	21	$50,36 \pm 5 \times 10^{-2}$	1,26	1,261	α	220	$3,5632 \pm 1 \times 10^{-3}$	$C_{\text{алм}}$
6	3	$50,781 \pm 3 \times 10^{-3}$	1,242	1,25	α	220	$3,5138 \pm 3 \times 10^{-4}$	Ni
7	62	$64,235 \pm 5 \times 10^{-3}$	1,0748	1,0754	α	311	$3,5647 \pm 2 \times 10^{-4}$	$C_{\text{алм}}$
8	3	$64,464 \pm 5 \times 10^{-3}$	1,075	1,0754	α	311	$3,5653 \pm 2 \times 10^{-4}$	$C_{\text{алм}}$

Таблица 2 - Кристаллографические характеристики и фазовый состав АРК4 100/80 после лазерного облучения в течение 30 с

№	θ	d_{HKL} , 10^{-10} м	HKL	α, β	a , 10^{-10} м	вещество
1.	$28,139 \pm 3 \times 10^{-3}$	2,054	111	α	$3,5576 \pm 3 \times 10^{-4}$	$C_{\text{алм}}$
2.	$28,394 \pm 4 \times 10^{-3}$	2,037	111	α	$3,5282 \pm 5 \times 10^{-4}$	Ni
3.	$33,316 \pm 3 \times 10^{-3}$	1,764	200	α	$3,528 \pm 2 \times 10^{-4}$	Ni
4.	$50,296 \pm 3 \times 10^{-3}$	1,2589	220	α	$3,5607 \pm 1 \times 10^{-4}$	$C_{\text{алм}}$
5.	$50,839 \pm 3 \times 10^{-3}$	1,2494	220	α	$3,5338 \pm 1 \times 10^{-4}$	Ni
6.	$64,242 \pm 5 \times 10^{-3}$	1,0747	311	α	$3,5644 \pm 2 \times 10^{-4}$	$C_{\text{алм}}$
7.	$64,455 \pm 3 \times 10^{-3}$	1,0751	311	α	$3,5657 \pm 2 \times 10^{-4}$	$C_{\text{алм}}$

На снижение прочности поликристаллов алмаза при повышенных дозах облучения, может также вместе с превращением алмаза в графит влиять образование в локальном объеме кристалла тройной точки графит-жидкость-пар, находящейся при 100-140 атм и 4000 К. Большая величина давления пара в этой точке означает высокую скорость испарения углерода. При резком нагреве зерен поликристаллического алмаза на короткое время испарение приведет к образованию над поверхностью слоя пара. Толщина этого слоя определяется длиной диффузии атомов углерода в газе, окружающем образец, и

уменьшается при увеличении давления газа. Как и в равновесии, часть пара будет осаждаться обратно. В случае, когда давление пара превысит внешнее давление, распространение испарившихся атомов перестанет быть диффузным, и при заметном превышении давления пара атомы будут уходить от поверхности свободно [4].

Таким образом, разупрочнение поликристаллов синтетического алмаза при длительных воздействиях ЛИ предварительно можно объяснить, графитизацией алмазных кристаллитов и испарением атомов расплавленного металлического включения и графитовой фазы углерода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Верещагин Л. Ф. Синтетические алмазы и гидроэкструзия //Сб. статей. - Ленинград: Наука. 1982. - 328с.
2. Жеенбаев Ж., Хайдаров К., Минбаева Б. Влияние лазерного излучения на прочность и фазовое состояние синтетического поликристаллического алмаза. //Изв. НАН КР. - 2002, №4. –С. 11-14.
3. Хайдаров Б. К. Влияние низкотемпературных обработок на показатель прочности поликристаллов синтетического алмаза карбонадо. //Научный журнал «Физика», - Бишкек, 2017, №1, -С. 105-110.
4. Е. Н. Арютонов, С. Ю. Карпов, Ю. В. Ковальчук и др. О плавлении графита и алмаза при воздействии наносекундных лазерных импульсов. //Письма ЖТФ, том, 11, вып. 15, - С.921-924.

УДК 541.182.43+546.593+543.545.2 2

ЭМУЛЬСИОННЫЙ СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА В РАСТВОРЕ БИС (2-ЭТИЛГЕКСИЛ) СУЛЬФОСУКЦИНАТА НАТРИЯ В n-ДЕКАНЕ

Арымбаева А.Т¹., Мамытбеков У.К¹., Кидибаев М.М¹.,
Касымалиев М.Е¹., Булавченко А.И².

¹ *Институт физики им. академика Ж. Жеенбаева НАН КР,
Кыргызстан, Бишкек, пр. Чуй 265-а, aida792002@mail.ru*

² *Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт неорганической химии им.
А.В. Николаева, Россия Новосибирск, пр. Лаврентьева 3*

Органозоли наночастиц золота получены восстановлением раствора золотохлористоводородной кислоты гидразином в динамической эмульсии воды в n-декане, стабилизированной поверхностно-активным веществом бис(2-этилгексил)сульфосукцинатом натрия. Наночастицы золота охарактеризованы методами фазового анализа рассеянного света, фотон-корреляционной спектроскопии, просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии, спектрофотометрии. Определены гидродинамический диаметр (7,4 нм), электрофоретическая подвижность ($3.9 \times 10^{-10} \text{ м}^2 / (\text{В} \cdot \text{с})$) и электрокинетический потенциал (30 мВ) синтезированных частиц.

Высококонцентрированные органозоли наночастиц металлов представляют существенный интерес для нанохимии и нанотехнологии [1–7]. Одной из наиболее перспективных областей их применения является использование в печатных технологиях в качестве металлосодержащих чернил-красок (metal based inkjet inks) для принтерной печати микросхем и плат. Чернила должны быть стабильны и иметь четко определенные вязкость, поверхностное натяжение, размеры, электрокинетический потенциал и концентрацию частиц

металла [8–10]. Одним из самых распространенных и популярных способов синтеза органонолей и ультрадисперсных порошков является мицеллярный (микроэмульсионный) синтез [11–14]. Он позволяет получать стабильные органоноли с качественными наночастицами заданного размера с узкой функцией распределения [15]. Однако микроэмульсионный подход дает возможность синтезировать органоноли только с низкой концентрацией наночастиц, что обусловлено незначительной солюбилизационной емкостью мицелл по отношению к водным растворам вводимых реагентов. В наших работах [16–19] разработана методика электрофоретического концентрирования разнообразных наночастиц из мицеллярных растворов, позволяющая доводить концентрацию металла в органоноле до нескольких моль/л и формировать из них термической или водно-спиртовой обработкой электропроводящие покрытия [20]. Тем не менее, введение дополнительной стадии концентрирования не решило проблемы чрезвычайно низкой производительности процесса в целом: обычно из 100 мл микроэмульсии удается выделить не более 50 мкл жидкого концентрата с концентрацией порядка молярной. В работах [20, 21] сделана попытка увеличения производительности процесса посредством проведения восстановления азотнокислого серебра гидразином в динамической эмульсии типа вода/масло, стабилизированной бис(2-этилгексил)сульфосукцинатом натрия (Аэрозолем ОТ, АОТ). В итоге объем электрофоретического концентрата увеличился более чем в 30 раз, а размер и стабильность наночастиц остались прежними.

Цель данной работы заключалась в разработке эмульсионного синтеза наночастиц золота с последующим электрофоретическим концентрированием и определением характеристик полученных органонолей и твердофазных композитов Au–АОТ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы. В качестве дисперсионной среды для синтеза наночастиц использовали н-декан (99%, эталонный). Исходный раствор золота(III) состава 0,25 моль/л HAuCl_4 + 3 моль/л HCl готовили растворением золотой проволоки (содержание металла 99.9%) в царской водке с последующим получением хлоридного комплекса и разбавлением до соответствующей концентрации с помощью HCl . В качестве восстановителя использовали моногидрат гидразина (99%, Вектон). Стабилизатором эмульсии служило мицеллообразующее поверхностно-активное вещество – бис(2-этилгексил)сульфосукцинат натрия (АОТ) с содержанием основного вещества 97% (Sigma Aldrich). Концентрация АОТ в н-декане составляла 0,25 моль/л. В работе использовали соляную кислоту (“х. ч.”) и сульфат натрия (“ч. д. а.”).

Эмульсионный синтез наночастиц Au. Наночастицы золота в динамической эмульсии получали следующим образом. В 10 мл раствора АОТ в н-декане при перемешивании на магнитной мешалке (500 об./мин) сначала вводили 10 мл водного раствора HAuCl_4 с концентрацией 0,02 моль/л, а затем такой же объем раствора гидразина с концентрацией 10 моль/л. Фоновый электролит содержал 3 моль/л HCl и 3,55 моль/л Na_2SO_4 . Итоговое соотношение объемов водной и органической фаз составляло 2 : 1. Восстановление вели в течение 60 мин при интенсивном перемешивании при комнатной температуре. После стадии синтеза обратную эмульсию разрушали выдерживанием в термостате при 60°C в течение 35 мин до полного разделения фаз и затем центрифугировали 10 мин со скоростью 1500 об./мин. Отделенную органическую фазу перемешивали 2 ч. на магнитной мешалке в открытом стакане до полного испарения воды. Аликвоту органоноля разбавляли и анализировали спектрофотометрически на содержание золота; выход составлял 60–70%. Далее органоноль подвергали электрофоретическому концентрированию.

Электрофоретическое концентрирование.

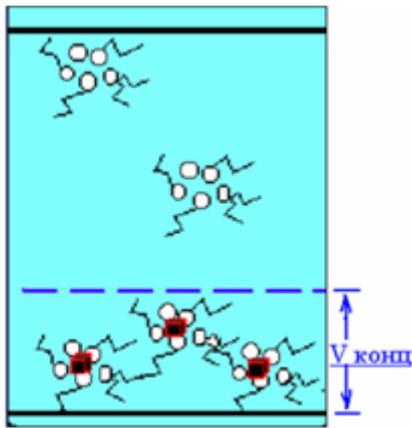


Рис. 1. Ячейка для проведения электрофоретического концентрирования наночастиц золота

Перед проведением электрофореза в обезвоженный органоноль вводили 1 об. % воды. Полученную микроэмульсию заливали в электрофоретическую ячейку конденсаторного типа с горизонтально ориентированными плоскопараллельными медными электродами площадью 16 см² и межэлектродным зазором 1 см и подвергали электрофорезу в течение 30–60 мин при постоянном напряжении 300–600 В с целью дополнительного концентрирования и отделения наночастиц от побочных продуктов реакции. В процессе электрофореза жидкий концентрат наночастиц оседал на катоде с образованием четкой границы рафинат/концентрат. По окончании электрофореза концентрат отбирали микродозатором.

Методы определения характеристик органонолей и композита. Эффективный гидродинамический диаметр частиц определяли методом динамического рассеяния света (фотон-корреляционной спектроскопии – ФКС) на спектрометре NanoOmni (Brookhaven Instruments, США). Автокорреляционная функция обрабатывалась с использованием полимодального анализа при помощи алгоритма Non Negatively Constrained Least Squares (NNLS). Перед измерениями органоноль очищали от пыли пятикратным циклическим фильтрованием через мембранный PTFE-фильтр с диаметром пор 0.2 мкм (Sartorius, Германия) непосредственно в измерительную 1-см ячейку из стекла (Brookhaven Instruments, США). Мощность твердотельного лазера с длиной волны 640 нм составляла 35 мВт, рассеянные частицами фотоны детектировались под углом 90° к источнику излучения. Время накопления фотонов для одного измерения составляло 10–30 с, гидродинамический диаметр определялся как среднее из 20–30 измерений. Усредненный по интенсивности светорассеяния гидродинамический диаметр D рассчитывался для сферических частиц с использованием формулы Стокса–Эйнштейна

$$D = \frac{k_B T}{3\pi\eta d} \quad (1)$$

где k_B – постоянная Больцмана, T – температура, d – коэффициент диффузии. Электрокинетический потенциал (ζ -потенциал) наночастиц измеряли на том же приборе методом лазерного электрофореза с использованием опции фазового анализа рассеянного света (Phase Analysis Light Scattering, PALS). Рассеянные частицами фотоны детектировались под углом 15°. Измерения проводили в специальной ячейке SRR2, устойчивой к действию органических растворителей, с плоскопараллельными палладиевыми электродами площадью примерно 45 мм² с межэлектродным зазором 3,45 мм. Electrodes также обеспыливали непрерывным пропуском через них растворителя в течение 20 мин с помощью специализированной фильтрующей системы BI-SFS (Brookhaven Instruments, США); скорость потока составляла 7,8 мл/мин. Измерения скорости движения наночастиц проводили в ручном режиме в диапазоне напряжений от 75 до 200 В. Для каждого напряжения среднее значение скорости определялось из 10–20 измерений. Для всех систем зависимости скорости от напряженности поля были линейными, что свидетельствует о

выполнимости критериев “истинного” (линейного) электрофореза [22]. Электрофоретическую подвижность (μ_e) определяли из тангенса угла наклона такой зависимости, а расчет ζ -потенциала производили по формуле Хюккеля–Онзагера

$$\zeta = \frac{3\eta\mu_e}{2\varepsilon\varepsilon_0} \quad (2)$$

где ζ – дзета-потенциал, ε – диэлектрическая проницаемость, ε_0 – электрическая постоянная, η – вязкость растворителя. Динамическую вязкость н-декана определяли с помощью вискозиметра MicroVISC (ReoSense Inc., США). Измерения проводили в воздушном температурном контроллере MicroVISC TC при 20°C; точность поддержания температуры составляла $\pm 0,02^\circ\text{C}$. Диэлектрическую проницаемость н-декана определяли, используя анализатор диэлектрической постоянной BI-870 (Brookhaven Instruments, США), с помощью зонда, состоящего из двух коаксиальных стальных цилиндров. Вязкость и диэлектрическая проницаемость н-декана составили 0,907 мПа с и 1,96 соответственно.

Плотность электрофоретических концентратов измеряли взвешиванием известных их объемов на аналитических весах ViBRA HTR-220CE (Sinko Denshi, Япония). Электронные спектры поглощения наночастиц Au в микроэмульсиях регистрировали на спектрофотометре UV-1700 (Shimadzu, Япония) в кварцевых кюветках с длиной оптического пути 0.2 см. Диаметр металлического ядра наночастиц (т.е. диаметр наночастиц без адсорбционного слоя) определяли методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с помощью микроскопа JEM-2010 с максимальным разрешением 0,2 нм. Электрофоретический концентрат наночастиц Au разбавляли в 500 раз н-гексаном, затем каплю раствора наносили на углеродную или безуглеродную подложку и высушивали при комнатной температуре. Функцию распределения наночастиц по размеру строили из 100–200 измерений при различных увеличениях. Для сопоставления данных ПЭМ и ФКС использовали диаметр, усредненный по числу частиц. Образец для исследования готовили следующим образом: поликристаллы растирали в агатовой ступке в присутствии гептана и полученную суспензию наносили на полированную сторону стандартной кварцевой кюветы. После высыхания гептана образец представлял собой тонкий ровный слой (толщина ~ 100 мкм). Индицирование дифрактограммы проводили по данным картотеки PDF [23]. Расчет областей когерентного рассеяния (ОКР) проводили по уравнению Шеррера с учетом полуширин эталона Si. Погрешность определения ОКР составляет порядка 10%. Элементный микроанализ композита (использовали навески массой 3–6 мг) выполняли на анализаторе Vario Micro cube (Elementar Analysensysteme GmbH, Германия).

Методика получения пленок и определение их характеристик Электропроводящие пленки получали следующим образом: 20 мкл концентрата наносили на стеклянную пластинку 2×2 см² методом “Doctor Blade”. Высохшая пленка имела цвет от темнокрасного до практически черного, электронный спектр поглощения наночастиц золота в пленке был идентичен спектрам органозолой. На следующий день пластинку выдерживали 2 ч при температуре 250°C в программируемой лабораторной печи L 03/12 (Чехия). Сопротивление пленок измеряли с помощью мультиметра Keithley 2110 51 /2. Морфологию проводящих пленок исследовали в сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) JSM 6700F (JEOL, Япония), а их состав – методом энергодисперсионного рентгеновского анализа (EDX), используя приставку к микроскопу Quantax 200 (Bruker, Германия). Измерения смачиваемости золотых пленок проводили на приборе OCA 15 PRO (DataPhysics Instruments GmbH, Германия), оснащенный измерительной видеосистемой с USB-камерой, а также светосильным измерительным объективом с настраиваемым углом наблюдения. Все образцы находились в термостатированном боксе, оснащенный элементом Пельтье, при $T = 298 \pm 2$ К и $p = 1$ бар. В качестве тестовой жидкости использовали дистиллированную воду. Объем капель был постоянным и составлял $\approx 2,5$ мкл. Значения краевого угла измеряли в режиме

лежащей капли по методу Юнга–Лапласа. Проводящие золотые пленки предварительно промывали в бидистилляте, после чего высушивали в атмосфере чистого воздуха в течение нескольких часов. Конечное значение краевого угла вычисляли как среднее из трех измерений на различных участках подложки.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.

АОТ является слабым стабилизатором обратных эмульсий, значение его гидрофильно-липофильного баланса равно 10,2 по сравнению, например, с 4,3 для популярного стабилизатора моноолеата сорбитана (Span-80) [24]. Поэтому для синтеза обратные эмульсии, стабилизированные АОТ, следует применять только в динамическом режиме. В эмульсии исходные реагенты находятся в водных микрокаплях, их столкновение может привести к коалесценции и неконтролируемому восстановлению золота гидразином с выделением “черных” порошков золота. Именно это мы и наблюдали при введении HAuCl_4 в 3 моль/л раствор HCl . Золото в растворе соляной кислоты находится в виде комплексного аниона и в мицеллы анионного АОТ не переходит. Поэтому восстановление происходит в эмульсионных микрокаплях при их столкновениях и коалесценции. Однако насыщение солянокислого раствора золота сульфатом натрия (солью с сильными дегидратирующими свойствами) привело к заметному переходу HAuCl_4 из микрокапель в мицеллы АОТ (рис. 2). В равновесных условиях при соотношении объемов водной и органической фаз, равном 1 : 1, степень извлечения составила 90%. По-видимому, переход происходит по механизму простого физического распределения [25] посредством высаливания HAuCl_4 в ядро мицелл АОТ [26]. Таким образом, при эмульгировании раствора $\text{HAuCl}_4 + 3$ моль/л $\text{HCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4$ (нас.) Au(III) за несколько минут практически полностью переходит из микрокапель эмульсии в мицеллы АОТ. Иная ситуация возникает в случае второго реагента – гидразина. При эмульгировании раствора гидразина большая часть восстановителя остается в микрокаплях эмульсии [20]. Однако за счет обменных взаимодействий осмотической природы между микрокаплями и мицеллами часть гидразина переходит в мицеллы АОТ. В результате восстановление золота(III) гидразином протекает в мицеллах за счет межмицеллярного обмена [20] и приводит к образованию стабильных наночастиц малого размера. Высокая концентрация сульфата натрия в эмульсионных микрокаплях способствует формированию мицелл малого размера за счет осмотического эффекта. После синтеза эмульсия была разрушена нагреванием, а полученный органозоль обезвожен. Характеристики полученных наночастиц в органозолях. Спектр поверхностного плазмонного поглощения наночастиц золота приведен на рис. 1.

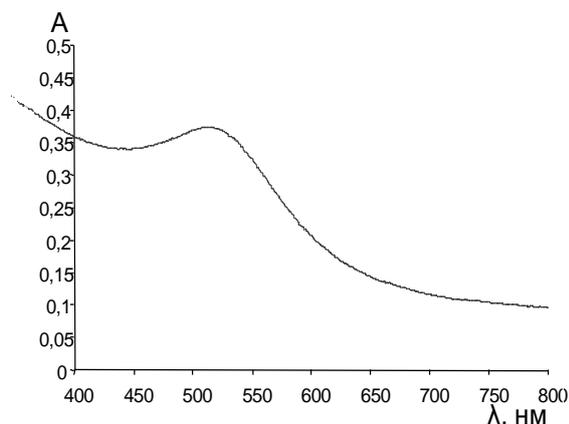


Рис. 1. Спектр поверхностного плазмонного резонанса органозоля золота ($1,6 \times 10^{-2}$ моль/л); дисперсионная среда – 0,25 моль/л раствор АОТ в *n*-декане. Толщина кварцевой кюветы 0,2 см.

Длина волны максимума поглощения наночастиц золота составляла 520 нм. Среднечисленный диаметр наночастиц золота равен 7,4 нм по данным ФКС. По данным ПЭМ среднечисленный диаметр наночастиц золота составил 4 нм (рис. 2). Разница диаметров частиц, полученных двумя независимыми методами, определяется толщиной адсорбционного слоя (длина хвоста полярной части АОТ составляет $\approx 3,2$ нм), не фиксируемого ПЭМ.

По данным PALS полученные наночастицы имели положительный поверхностный заряд. Зависимость скорости движения наночастиц золота от напряженности поля (напряжение 5–200 В) была линейной. По

полученной зависимости из угла наклона была рассчитана электрофоретическая подвижность и, соответственно, ζ -потенциал. Электрофоретическая подвижность составила $3,9 \times 10^{-10} \text{ м}^2 /(\text{В}\cdot\text{с})$, что соответствует значению ζ -потенциала, равному 30 мВ.

Электрофоретическое концентрирование наночастиц. Наличие на наночастиц золота стабильного поверхностного заряда, компенсированного диффузным слоем противоионов, позволяет провести их электрофоретическое концентрирование. Электрофорез проводили в ячейке конденсаторного типа, в процессе электрофореза жидкий концентрат наночастиц оседал на электродах и стекал на дно ячейки, образуя тонкий легкоподвижный слой малого объема. Чтобы оценить эффективность электрофоретического концентрирования, определяли степень извлечения и коэффициент концентрирования следующим образом: по окончании электрофореза из межэлектродного пространства в верхней части ячейки осторожно отбирали 1–2 мл рафината, а со дна ячейки – 50–100 мкл концентрата.

Затем по спектрам плазмонного поглощения определяли концентрацию наночастиц золота в рафинате и концентрате. По найденным значениям концентрации определяли степень извлечения и коэффициент концентрирования. По данным спектрофотометрии содержание золота в исходном растворе после синтеза составляло $1,6 \times 10^{-2}$ моль/л, в рафинате $9,1 \times 10^{-6}$ моль/л, в концентрате 2,6 моль/л. Таким образом, коэффициент концентрирования равен 160, а степень извлечения золота составляет 99,9%.

Получение твердофазных композитов и проводящих пленок. При полном испарении растворителя из электрофоретического концентрата образуется сухой твердофазный композит Au-АОТ. По данным элементного микроанализа содержание в нем АОТ составило 17,8%, гидразина – 1,4% и, соответственно, золота – 80,8%. Найденное содержание золота хорошо совпадает с определенным методом ТГ – 79,3%. При хранении в открытом сосуде в комнатных условиях наночастицы золота в твердофазном композите также не подвержены коагуляции. Термообработка при 250°C концентрата и пленок на его основе приводит к заметному изменению содержанию компонентов-неметаллов. Согласно данным элементного микроанализа (табл.1), концентрация азота и углерода падает в 10–20 раз в композите и до 30–100 раз в случае пленок. Менее существенно изменяется содержание водорода и серы. Таким образом, при термообработке происходит эффективная металлизация концентрата и особенно пленок и удаление ПАВ.

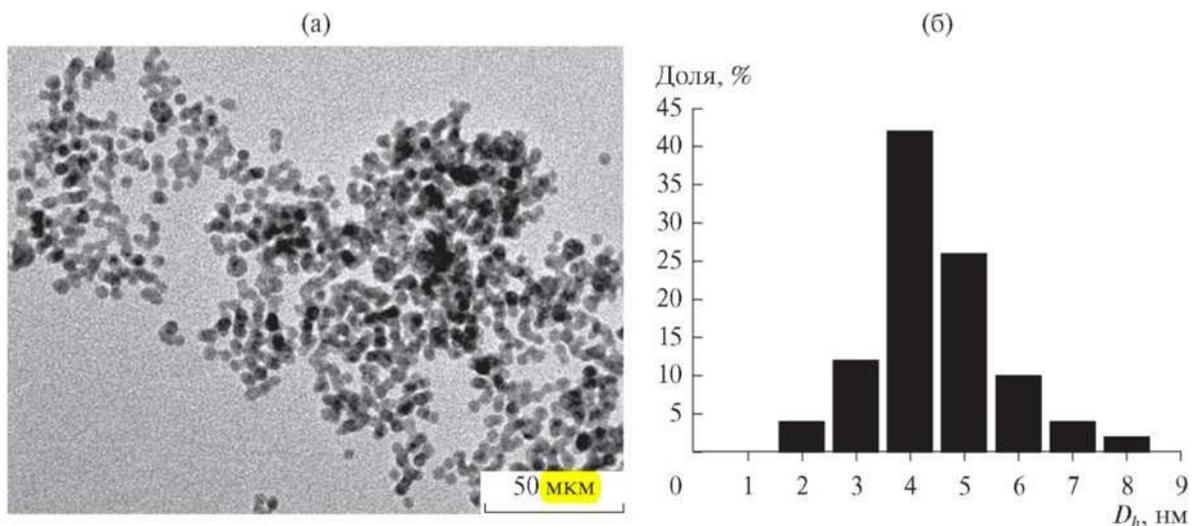


Рис. 2. ПЭМ-изображение наночастиц золота (а) и их распределение по размерам (б).

Таблица 1. Состав композита и пленки на его основе по данным элементного микроанализа, мас. % *

Образец	N	C	H	S
Au—АОТ*	1.3	9.6	1.7	2.0
Au-	0.2	0.6	0.3	0.7
Au-пленка**	<0.04	0.1	0.4	0.3

* Композит до термообработки.

** Композит после 2-х ч термолиза при 250°C.

Таким образом, в условиях гомогенного смачивания шероховатых золотых пленок значение краевого угла должно быть меньше 60°–65°. В свою очередь, в режиме гетерогенного смачивания можно получить как гидрофильные, так и гидрофобные и супергидрофобные золотые пленки, а наблюдаемый краевой угол зависит от степени заполнения пор тестовой жидкостью согласно теории Касси–Бакстера [28]. Поскольку для полученных пленок измеренный краевой угол воды (116°) превышает значение угла для гладкой поверхности золота, их смачивание протекает в гетерогенном режиме. Вода полностью не затекает в имеющиеся поры: образуются воздушные “карманы” внутри пористой структуры пленок.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен эмульсионный вариант синтеза и концентрирования наночастиц золота. По сравнению с мицеллярным синтезом производительность выросла в 30 раз. Следует также отметить, что механизм эмульсионного синтеза еще до конца не установлен. На данном этапе исследований очевидно, что для получения наночастиц в качестве стабилизатора эмульсий следует использовать мицеллообразующие ПАВ. При этом в случае использования слабого эмульгатора типа АОТ один из реагентов должен быть предварительно (до введения второго реагента) полностью переведен в мицеллы. Микрокапли эмульсии играют роль огромных (по сравнению с мицеллами) резервуаров, выполняющих роль поставщика реагентов. В мицеллы реагенты переходят за счет обмена типа микрокапля–мицелла, а процессы образования зародышей, их рост и стабилизация происходят в мицеллах за счет межмицеллярного обмена. Получены и подробно исследованы органозоли наночастиц золота, а также твердофазные композиты Au–АОТ и пленки на их основе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Blosi M., Albonetti S., Gatti F., Baldi G., Dondi M. // *Dyes Pigm.* 2012. V. 94. P. 355.
2. Cardellini A., Fasano M., Bigdeli M.B., Chiavazzo E., Asinari P. // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2016. V. 28. 483003.
3. Chandrasekar M., Suresh S. // *Heat Transfer Eng.* 2009. V. 30. P. 1136.
4. Minkowycz W.J., Sparrow E.M., Abraham J.P. *Advances in Numerical Heat Transfer.* V. 4. Boca Raton: CRC Press, 2013. P. 137.
5. Burns A., Ow H., Wiesner U. // *Chem. Soc. Rev.* 2006. V. 35. P. 1028.
6. Zhang Q., Shu X.-Z., Lucas J.M., Toste F.D., Somorjai G.A., Alivisatos A.P. // *Nano Lett.* 2014. V. 14. P. 379.
7. Parent M.E., Yang J., Jeon Y., Toney M.F., Zhou Z.-L., Henze D. // *Langmuir.* 2011. V. 27. P.11845.
8. Kamyshny A., Magdassi S. // *Small.* 2014. V. 10. P. 3515.
9. Kamyshny A., Steinke J., Magdassi S. // *Open Appl. Phys. J.* 2011. V. 4. P. 19.
10. Magdassi S. *The Chemistry of Inkjet Inks.* Singapore: World Scientific Publ., 2010.
11. Hollamby M.J., Hudson L. // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2006. V. 188. P. 128.
12. Jankiewicz B.J., Jamiola D., Choma J., Jaroniec M. // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2012. V. 170. P. 28.

13. Andersson M., Pedersen J.S., Palmqvist A.E.C. // *Langmuir*. 2005. V. 21. P. 11387.
14. Bagwe R.P., Khilar K.C. // *Langmuir*. 2000. V. 16. P. 905.
15. Kim D.W., Oh S.G., Lee J.D. // *Langmuir*. 1999. V. 15. P. 1599.
16. Bulavchenko A.I., Popovetskiy P.S. // *Langmuir*. 2010. V. 26. № 2. P. 736.
17. Булавченко А.И., Сапьяник А.А., Демидова М.Г. // *Журн. физ. химии*. 2014. Т. 88. С.502.
18. Bulavchenko A.I., Shaparenko N.O., Demidova M.G. // *Electrophoresis*. 2017. V. 38. P.1678.
19. Bulavchenko A.I., Pletnev D.N. // *J. Phys. Chem. C*. 2008. V. 112. P. 16365.
20. Bulavchenko A.I., Arymbaeva A.T., Demidova M.G., Popovetskiy P.S., Plyusnin P.E., Bulavchenko O.A. // *Langmuir*. 2018. V. 34. P. 2815.
21. Булавченко А.И., Арымбаева А.Т., Демидова М.Г. Патент РФ № 2644176 // *Б.И.* 2018. № 4. С.12.
22. Kuo S., Osterle F. // *J. Colloid Interface Sci.* 1967. V. 25. P. 421.
23. Powder Diffraction File, release 2010, International Centre for Diffraction Data, Pennsylvania, USA.
24. Ghosh S., Naskar M.K. // *RSC Adv.* 2013. V. 3. P. 4207.
25. Гиндин Л.М. Экстракционные процессы и их применение. М.: Наука, 1984.
26. Bulavchenko A.I., Podlipskaya T.Y., Arymbaeva A.T. // *Sep. Sci. Technol.* 2010. V. 46. P.54.
27. Erb R.A. // *J. Phys. Chem.* 1968. V. 72. P. 2412.
28. Choi W., Tuteja A., Mabry J.M., Cohen R.E., McKinley G.H. // *J. Colloid Interface Sci.* 2009. V. 339. P.208.

УДК 541.182.43+543.545.2+546.59

ПОВЕРХНОСТНЫЙ ЗАРЯД НАНОЧАСТИЦ Au В SPAN-80, АОТ И SPAN-80+АОТ В *n*-ДЕКАНЕ

Арымбаева А.Т.¹, Мамытбеков У.К.¹, Кидибаев М.М.¹, Булавченко А.И.², Султангазиева Т.Т.¹.

¹ *Институт физики им. академика Ж. Жеенбаева НАН КР, Кыргызстан, Бишкек, пр. Чуй 265-а, aida792002@mail.ru*

² *Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт неорганической химии им. А.В. Николаева, Россия Новосибирск, пр. Лаврентьева 3*

Аннотация. Наночастицы золота с различным диаметром металлического ядра получены восстановлением HAuCl_4 гидразином в обратных эмульсиях, стабилизированных Span-80 ($9,4 \pm 0,4$ нм), АОТ ($6,1 \pm 0,2$ нм), и эквимольной смесью Span-80+АОТ ($10,0 \pm 0,2$ нм). После синтеза электрофоретическую подвижность проявили только наночастицы в растворах АОТ (ζ -потенциал $16,8 \pm 0,9$ мВ). Далее концентрированием (неводным электрофорезом, или центрифугированием) наночастицы в виде жидкофазного концентрата малого объема отделяли от избытка реагентов и побочных продуктов и разбавляли мицеллярными растворами (Span-80, АОТ и смесью Span-80+АОТ) или чистыми растворителями (*n*-деканом и хлороформом). В результате получены 24 органозоля, в том числе с положительно (11), отрицательно (8) и незаряженными (5) наночастицами. В перспективном плане особый интерес представляют органозоли, имеющие одинаковый макросостав по ПАВ, но с противоположно заряженными наночастицами золота (получено 7 пар органозолей).

Ключевые слова: электрокинетический потенциал, заряд, наночастицы, эмульсии, концентрирование, фотон-корреляционная спектроскопия, поверхностно-активные вещества

Образование упорядоченных структур в результате электростатических взаимодействий наночастиц с разноименными поверхностными зарядами является широко известным способом формирования коллоидных кристаллов («электростатическая самосборка») [1, 2], в том числе и из наночастиц серебра [3] и золота [3, 4]. При этом смешиваются два золя с предварительно введенными различными заряжающими агентами (в англоязычной литературе «charging agents»), которые формируют противоположные по знаку заряды на поверхности наночастиц. Данная процедура не всегда приводит к положительному результату, вследствие различных макросоставов растворов. При смешении возможно взаимодействие введенных разнозаряженных агентов непосредственно между собой, обычно имеющих помимо заряженной гидрофильной функциональной группы большой углеводородный радикал. Поэтому для формирования коллоидных кристаллов наиболее перспективны золи с наночастицами, имеющими противоположный заряд при одинаковом макросоставе.

Поверхностный заряд на частицах в жидких средах формируется двумя способами: диссоциацией поверхностных групп, или адсорбцией ионов из объема раствора [5]. Для целенаправленного формирования поверхностного заряда наиболее удобна и чаще всего применяется адсорбция [6], осуществляемая посредством введения в золи наночастиц поверхностно-активных веществ с различными функциональными группами. В результате потенциал-определяющие ионы (поверхностно-активные катионы, или анионы) адсорбируются на поверхность, а противоионы, роль которых в обратномиицеллярных растворах выполняют мицеллы с единичным избытком одного из ионов [7, 8], формируют диффузную часть двойного электрического слоя. Таким образом, заряд наночастицы задается макросоставом жидкой фазы. Варьируя ее составляющие, можно изменять поверхностный заряд наночастиц.

Цель данной работы заключалась в исследовании возможности варьирования поверхностного заряда наночастиц золота в мицеллярных системах Span-80, АОТ и Span-80+АОТ. Для реализации поставленной цели первоначально в обратных эмульсиях, стабилизированных различными ПАВ, синтезировали наночастицы золота разного размера с различным составом адсорбционного слоя. Затем из них выделяли концентраты наночастиц, которые разбавляли в 10^3 раз мицеллярными растворами тех же ПАВ. Заряжающим агентом во всех системах служил анионный АОТ; Span-80 выполнял функцию гидрофобизатора поверхности наночастиц.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходный раствор золота (III) состава 0,25 М $\text{HAuCl}_4 + 3$ М HCl готовили растворением металлического золота (золотая проволока, содержание металла 99,9%) в царской водке с последующим переводом в хлоридный комплекс и разбавлением до соответствующей концентрации HCl . В роли восстановителя был моногидрат гидразина (99%, ЗАО «Вектон»). В качестве дисперсионных сред обратных эмульсий для синтеза наночастиц золота использовали 0,25 М растворы ПАВ-стабилизаторов в *n*-декане (99%, ЗАО «Союзхимпром»): Span-80 (Sigma-Aldrich), бис(2-этилгексил)сульфосукцинат натрия (Аэрозоль ОТ, АОТ, Sigma-Aldrich, 97%) и эквимолярную смесь Span-80+АОТ с суммарным содержанием ПАВ 0,25 М. В работе также использовали соляную кислоту («х.ч.»), сульфат натрия («ч.д.а»), уксусную кислоту («Реахим», «х.ч.»), *n*-гептан (эталонный 99,9%, ОАО «Компонент реактив»), хлороформ («Реахим», «х.ч.»)

Эмульсионный синтез наночастиц Au

Синтез в обратной эмульсии Span-80. Наночастицы золота в обратной эмульсии Span-80 получали следующим образом. К 20 мл 0,25 М раствора Span-80 в *n*-декане по каплям при перемешивании на магнитной мешалке (500 об/мин) добавляли 4 мл 0,135 М водного раствора HAuCl_4 (фоновый электролит содержал 3 М HCl), а затем сразу вводили равный объем 10 М раствора гидразина. Восстановление велось при перемешивании в течение 1 ч. После стадии синтеза обратную эмульсию разрушали добавлением 6 мл концентрированной уксусной кислоты. Для полного разделения фаз полученную систему центрифугировали 10 минут со скоростью 1500 об./мин; органическую фазу отделяли от водной и перемешивали на магнитной мешалке (500 об./мин) в открытом стакане в течение 2 ч для удаления остатков воды. Аликвоту органозоля разбавляли и анализировали спектрофотометрически на содержание золота; выход составлял порядка 30%.

Синтез в обратной эмульсии АОТ. Наночастицы золота в обратной эмульсии АОТ получали следующим образом [9]. В 10 мл мицеллярного раствора АОТ в *n*-декане при перемешивании на магнитной мешалке (500 об/мин) вначале вводили 10 мл водного раствора 0,02 М HAuCl_4 (фоновый электролит содержал 3 М HCl и 3,55 М Na_2SO_4), а затем такой же объем 10 М раствора гидразина. Итоговое соотношение объемов водной и органической фаз составляло 2:1. Восстановление велось в течение 60 мин при интенсивном перемешивании при комнатной температуре. После стадии синтеза обратную эмульсию разрушали выдерживанием в термостате при 60°C в течение 35 мин до полного разделения фаз и затем центрифугировали 10 мин при 1500 об/мин. Органическую фазу отделяли, а затем перемешивали 2 ч на магнитной мешалке (500 об/мин) в открытом стакане до полного испарения воды. Выход составлял 60–70%.

Синтез в обратной эмульсии Span-80+АОТ. К 20 мл эквимольной смеси Span-80+АОТ в *n*-декане по каплям при перемешивании на магнитной мешалке (500 об/мин) добавляли 4 мл 0,135 М водного раствора HAuCl_4 (фоновый электролит содержал 3 М HCl), а затем сразу вводили эквивалентный объем 10 М раствора гидразина. Далее восстановление вели при перемешивании в течение 1 ч. После стадии синтеза обратную эмульсию разрушали добавлением 6 мл концентрированной уксусной кислоты. Для полного разделения фаз полученную систему центрифугировали 10 минут со скоростью 1500 об./мин; органическую фазу отделяли от водной и перемешивали на магнитной мешалке (500 об/мин) в открытом стакане в течение 2 ч для удаления остатков воды. Выход составлял 40%.

Далее для концентрирования, а также для отделения наночастиц от избытка реагентов и побочных продуктов реакции органозолы подвергали неводному электрофорезу или (в отсутствие заряда) центрифугированию.

Концентрирование наночастиц золота

Перед проведением электрофореза в дегидратированный органозол вводили 1 об.% воды. Полученную микроэмульсию заливали в электрофоретическую ячейку конденсаторного типа с горизонтально ориентированными плоскопараллельными медными электродами площадью 16 см² и межэлектродным зазором 1 см и подвергали электрофорезу в течение 30–60 мин при постоянном напряжении 300–600 В. В процессе электрофореза жидкий концентрат наночастиц оседал на катоде (в случае положительно заряженных частиц), образуя четкую границу раздела рафинат/концентрат. По окончании электрофореза концентрат отбирали микродозатором.

Концентрирование центрифугированием проводили в пластиковых эппендорфах в течение 1 ч при 15000 об./мин (ускорение 15520 g) на центрифуге ПЭ-6926 (ротор 12×1,5/2 мл) группы компаний «ЭКРОС».

Для наночастиц, полученных в эмульсиях АОТ, провели сопоставление двух методов концентрирования. В качестве критериев использовали степень извлечения *R* и коэффициент концентрирования *K*:

$$R = \frac{C_0 - C_r}{C_0} * 100\%,$$

$$K = \frac{C_c}{C_0},$$

где C_0 – исходная концентрация золота в золе, C_r – концентрация в рафинате после концентрирования, C_c – концентрация золота в электрофоретическом концентрате.

Для центрифугирования эти параметры составили $R = 74\%$, $K = 15$, тогда как для электрофоретического концентрирования $R = 99,7\%$, $K = 62$. Полученные данные свидетельствуют о том, что в случае наличия поверхностного заряда на частицах метод электрофоретического концентрирования дает возможность получать концентраты с содержанием золота практически в 4 раза больше, чем при использовании центрифугирования. Однако, в случае незаряженных наночастиц золота, полученных в эмульсиях, стабилизированных Span-80 и смесью Span-80+AOT, электрофорез технически применить невозможно, в связи с чем в данной работе для концентрирования этих систем мы использовали центрифугирование.

Варьирование поверхностного заряда наночастиц

После синтеза и концентрирования для каждой из систем были получены концентраты, содержащие частицы с различным диаметром металлического ядра. Каждый концентрат делили на 5 порций объемом по 10 мкл, которые разбавляли в 1000 раз мицеллярными растворами Span-80, AOT и Span-80+AOT (с водой и без) и чистыми растворителями (*n*-деканом и хлороформом). Таким образом, в полученных 8-ми органозолях концентрация наночастиц была одинакова, диаметр металлического ядра был одним и тем же, а тип и концентрация ПАВ – различными, что в свою очередь влияло на заряд и структуру адсорбционного слоя наночастиц. Данную методику разбавления применяли ко всем концентратам – в результате получено 24 органозоля, в которых определяли размер наночастиц и электрофоретическую подвижность.

Методы характеристики органозолей

Эффективный гидродинамический диаметр частиц определяли методом динамического рассеяния света (фотон-корреляционной спектроскопии, ФКС) на спектрометре NanoBrook Omni (Brookhaven, США). Перед измерением размеров частиц образцы очищали 5-кратным циклическим фильтрованием через PTFE мембранный фильтр с диаметром пор 0,2 мкм (Sartorius, Германия) непосредственно в стеклянную измерительную кювету. Мощность твердотельного лазера составляла 35 мВт, длина волны 640 нм, рассеянные частицами фотоны детектировались под углом 90° к источнику излучения. Время накопления фотонов для одного измерения составляло 10 с. Автокорреляционная функция обрабатывалась с использованием мономодального анализа по методу куммулянтов и полимодального анализа при помощи алгоритма Non-Negatively Constrained Least Squares (NNLS). Гидродинамический диаметр определялся как среднее из 30 значений, рассчитанных для сферических частиц с использованием формулы Стокса–Эйнштейна:

$$d_z = \frac{k_b T}{3\pi\eta D},$$

где k_b – постоянная Больцмана, T – температура, d_z – гидродинамический диаметр, D – коэффициент диффузии, η – вязкость растворителя.

Диаметр ядра наночастиц (диаметр наночастиц без адсорбционного слоя) определяли методом просвечивающей микроскопии (ПЭМ) с помощью электронного микроскопа JEM-2010 с максимальным разрешением 0,2 нм на точку. Концентраты разбавляли в 500–1000 раз *n*-гептаном, затем каплю раствора наносили и высушивали при комнатной температуре на

углеродной и безуглеродной подложках. Функцию распределения наночастиц по размеру строили из 100–150 измерений при различных увеличениях. Для сопоставления данных ПЭМ и ФКС использовали *n*-усредненный (усредненный по числу) диаметр.

Электрокинетический потенциал (ζ -потенциал) наночастиц измеряли на приборе NanoBrook Omni (Brookhaven, США) методом лазерного электрофореза с использованием опции фазового анализа рассеянного света (Phase Analysis Light Scattering, PALS). Рассеянные частицами фотоны детектировались под углом 15°. Измерения проводили в специальной ячейке SRR2, устойчивой к действию органических растворителей, с плоскопараллельными палладиевыми электродами площадью ~45 мм² и межэлектродным зазором 3,45 мм. Electrodes также обеспыливались непрерывным пропусканием через них растворителя в течение 20 мин с помощью специализированной фильтрующей системы VI-SFS (Brookhaven Inst. Corp, США). Скорость потока составляла 7,8 мл/мин. Среднее значение скорости движения частиц определялось из 30-40 измерений при постоянном напряжении 200 В. Выполнимость критериев «истинного» (линейного) электрофореза [10] была зафиксирована по наличию линейной зависимости скорости от напряженности поля. Электрофоретическая подвижность (μ_e) определялась из тангенса угла наклона зависимости, а расчет ζ -потенциала производился по формуле Хюккеля-Онзагера:

$$\zeta = \frac{3\eta\mu_e}{2\varepsilon\varepsilon_0},$$

где ζ – дзета-потенциал, ε – диэлектрическая проницаемость, ε_0 – электрическая постоянная, η – вязкость растворителя.

Следует отметить, что методом PALS электрофоретическую подвижность определяли только для ограниченного числа систем. Для большей части подвижность оценивали качественно по визуальному контролю скорости движения границы раздела органозоль/рафинат в электрофоретической ячейке малого объема (1,7×1,7×3 см³) с вертикально ориентированными медными электродами при периодической смене полярности.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исходные системы после эмульсионного синтеза. В табл. 1 приведены результаты характеристики наночастиц золота в исходных системах.

Таблица 1. Характеризация наночастиц в исходных органозолях после эмульсионного синтеза

№	Стабилизатор	ζ , (N=45, P=0.95)	Диаметр наночастиц, нм (N=30, P=0.95)				C, М	λ_{max} , нм
			ПЭМ	ФКС				
				По числу	По интенсивности	α		
1	Span-80	0	9.4 ± 0.4	8.0 ± 0.6	14.1 ± 0.2	0.13	7.4×10 ⁻³	519
2	АОТ	16.8 ± 0.9*	6.1 ± 0.2	10.6 ± 0.8	41.9 ± 2.1	0.31	1.1×10 ⁻²	520
3	Span-80+АОТ	0	10.0 ± 0.2	10.8 ± 0.8	13.1 ± 0.2	0.06	1.1×10 ⁻²	522

Обозначения: ζ – ζ -потенциал, мВ; α – степень полидисперсности, C – концентрация золота.*Исходный органозоль был разбавлен в 30 раз 0.25 М раствором АОТ в *n*-декане с добавлением 1 % воды (исходный макросостав) в связи с высокой оптической плотностью раствора и поглощающей способностью наночастиц золота.

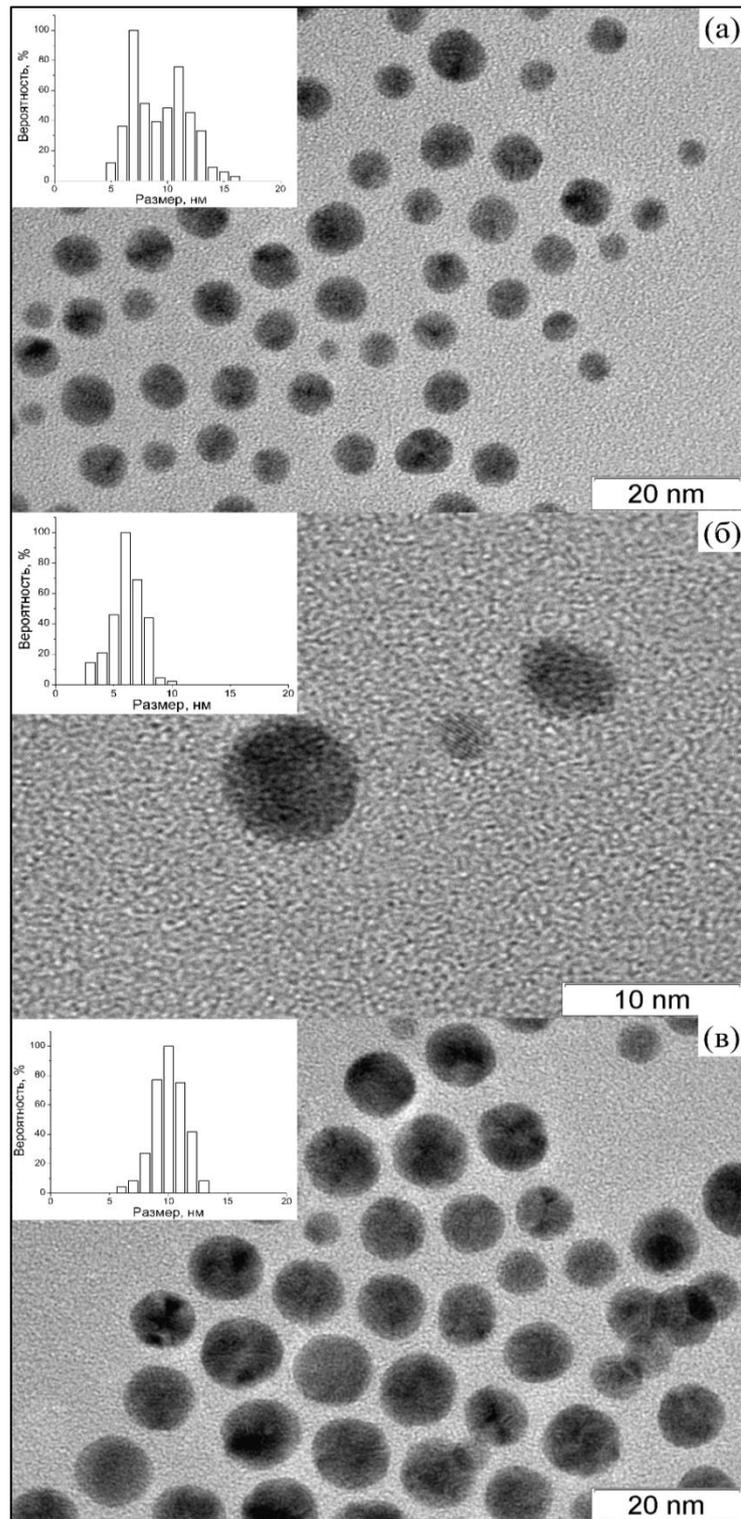


Рис. 1. ПЭМ-изображения и функции распределения по размерам наночастиц золота, полученных в обратных эмульсиях Span-80 (а), АОТ (б) и Span-80+АОТ (в).

Электрофоретическую подвижность проявили только наночастицы, синтезированные в эмульсиях, стабилизированных АОТ. В тех же эмульсиях получены самые маленькие наночастицы. Снимки ПЭМ и функции распределения наночастиц по размерам приведены на рис. 1.

Отметим, что по качеству полученные органозоли ничем не уступают органозолям, полученным мицеллярным (микроэмульсионным) синтезом [11], о чем свидетельствуют

довольно узкие функции распределения наночастиц по размерам и незначительные значения индексов полидисперсности. Далее из полученных органоэолей выделены (из систем 1 и 3 центрифугированием, из системы 2 – неводным электрофорезом) жидкие концентраты, которые разбавляли мицеллярными растворами ПАВ и чистыми растворителями по описанной ранее методике.

Характеризация разбавленных концентратов. После разбавления концентрата макросостав органоэоля будет определяться составом разбавителя, в котором суммарная концентрация ПАВ составляет 0,25 М. С учетом тысячекратного разбавления концентрация ПАВ-стабилизатора исходной эмульсии, в которой проводился синтез, составит всего $2,5 \times 10^{-4}$ М. Например, при разбавлении органоэоля наночастиц золота, стабилизированных Span-80, раствором АОТ (система № 3, см. табл. 2), его концентрация будет равна 0,25 М, а концентрация Span-80 – $2,5 \cdot 10^{-4}$ М. При разбавлении чистыми растворителями концентрация ПАВ в органоэолях будет $2,5 \times 10^{-4}$ М.

Таблица 2. Характеризация наночастиц золота в органоэолях после разбавления концентратов (1:1000) мицеллярными растворами (Span-80, АОТ и Span-80+АОТ с водой и без) и чистыми растворителями (n-деканом и хлороформом)

№	Разбавитель	C _{H₂O} , об. %	X	D _g (ФКС), нм	D, нм (ПЭМ)	C _n , шт/л (М)	Стабильность
Span-80							
1	Span-80	-	-	155 ± 1	9.4 ± 0.4	1.1 × 10 ¹⁶ (4.5 × 10 ⁻⁴)	Нет
2		0.5%	-	242 ± 3			Нет
3	АОТ	-	---	12.2 ± 0.3			Да
4		1%	+++	11.3 ± 0.3			Нет
5	Span-80	-	-	18.8 ± 0.2			Нет
6	80+АОТ	1%	-	145 ± 2			Нет
7	n-декан	-	0	13.0 ± 0.2			Да
8	хлороформ	-		>1000			Нет
АОТ							
9	Span-80	-	++	20.5 ± 0.4	6.1 ± 0.2	5.8 × 10 ¹⁶ (6.8 × 10 ⁻⁴)	Нет
10		0.5%	++	40.1 ± 1.8			Нет
11	АОТ	-	++	15.3 ± 0.3			Да
12		1%	+++	17.7 ± 0.3			Да-нет
13	Span-80	-	+++	12.2 ± 0.5			Да
14	80+АОТ	1%	-	10.8 ± 0.4			Да
15	n-декан	-	0	15.4 ± 0.4			Да-нет
16	хлороформ	-	++++	8.0 ± 0.3			Да
Span 80+АОТ							
17	Span 80	-	++	60.0 ± 0.3	10.0 ± 0.2	1.4 × 10 ¹⁶ (7.2 × 10 ⁻⁴)	Нет
18		0.5%	++	109 ± 1			Нет
19	АОТ	-	--	347 ± 5			Нет
20		1%	+	30.5 ± 1.0			Нет
21	Span	-	0	16.7 ± 0.2			Да
22	80+АОТ	1%	-	25.6 ± 0.3			Да
23	n-декан	-	0	13.4 ± 0.2			Да-нет

24	хлорофор м	-	++++	20.8 ± 0.4			Да-нет
----	---------------	---	------	----------------	--	--	--------

Обозначения: C_{H_2O} – содержание воды в разбавителе, X – электрофоретическая подвижность (качественно), D_g – гидродинамический диаметр, D – диаметр металлического ядра, C_n – концентрация наночастиц в разбавленных органозолях.

Далее проведем анализ полученных результатов.

Заряд наночастиц. Начнем с самых простых систем, полученных разбавлением мицелляра чистыми растворителями. При разбавлении концентратов с незаряженными частицами (Span-80 и Span-80+AOT) *n*-деканом (табл. 2) наночастицы не проявили электрофоретической подвижности. Разбавление концентрата, стабилизированного AOT, с положительно заряженными частицами привело к потере электрофоретической подвижности. Противоположная картина получена в случае разбавления хлороформом: в отсутствие исходного заряда наночастицы после разбавления показали наиболее высокую относительную положительную электрофоретическую подвижность, а в случае исходно заряженных наночастиц она в значительной степени увеличилась. При разбавлении мицеллярными растворами распределение наночастиц по зарядам выглядело следующим образом: положительно заряженных – 9 систем, отрицательно заряженных – 8 и незаряженных – 1. В табл. 2 представлены семь пар органозолей с одинаковым макросоставом и наночастицами золота с противоположным по знаку поверхностным зарядом, а также различным диаметром металлического ядра. Следует также отметить, что пары систем №№ 1, 17 и 2, 18 имеют отношение размеров частиц близкое к единице, при близких численных концентрациях. Такие системы наиболее перспективны для получения коллоидных кристаллов.

Таким образом, варьируя состав по ПАВ и содержанию воды в исходных синтетических эмульсиях и в мицеллярных разбавителях, мы получили органозоли одинакового макросостава, но имеющие наночастицы с противоположным по знаку зарядом. Детально природа происхождения заряда в работе не исследовалась. На данном этапе мы можем сделать только предварительные выводы. Синтез наночастиц в эмульсиях, стабилизированных неионным Span-80 и смесью Span-80+AOT, не привел к формированию поверхностного заряда. По-видимому, в этих случаях адсорбционный слой формирует только неионный Span-80, полярная группа которого ориентирована к наночастице, так как поверхность золота гидрофильна [12]. В результате углеводородные радикалы направлены наружу и поверхность золота становится гидрофобной. Добавление AOT приводит к адсорбции AOT вторым слоем, углеводородный радикал поверхностно-активного аниона направлен к наночастице, а функциональная группа – в объем раствора; в результате поверхность становится отрицательно заряженной. Следует отметить, что AOT способен вытеснять неионные ПАВ с поверхности наночастиц металлов [13], тем более, когда его концентрация в растворе на три порядка превышает концентрацию Span-80. Интересно влияние малых добавок воды на поверхностный заряд. Добавление к органозолю воды в ряде случаев приводит к перезарядке наночастиц: в мицеллярных растворах AOT отрицательный заряд изменяется на положительный (№№ 3, 4 и 19, 20), в смеси Span-80+AOT положительный заряд изменяется на отрицательный (№№ 13, 14), исходно незаряженные частицы приобретают отрицательный заряд в смеси Span-80+AOT (№ 21, 22).

Устойчивость органозолей. По устойчивости органозоли после разбавления концентратов мицеллярными растворами можно разделить на три группы: устойчивые – гидродинамический диаметр не изменялся в течение 20 суток (в табл. 2 в столбце «стабильность» маркировались как «да»); средней устойчивости – сразу после разбавления гидродинамический диаметр был постоянным в течение нескольких часов/дней (маркировка «да-нет»); неустойчивые органозоли – гидродинамический диаметр увеличивался сразу после разбавления (маркировка устойчивости – «нет»). Отметим, что устойчивость

органозолей явно не определяется электростатической составляющей расклинивающего давления: нестабильными являются системы, проявляющие самые высокие значения электрофоретической подвижности, например, №№ 3, 4, 12 и 24. Причем также не прослеживается связь стабильности с типом основного ПАВ.

Таким образом, комбинируя состав исходной эмульсионной системы на стадии синтеза и мицеллярных разбавителей концентратов при использовании неионного Span-80 и анионного АОТ, в присутствии добавок воды и без, можно получать частицы с различным поверхностным зарядом. Из полученного набора особый интерес представляют органозоли, имеющие одинаковый макросостав по ПАВ с противоположно заряженными наночастицами золота. Нестабильные органозоли представляют интерес для формирования коллоидных (фотонных) кристаллов, а стабильные с сосуществующими отрицательно и положительно заряженными частицами перспективны в качестве цветных электронных чернил для электрофоретических дисплеев.

ЛИТЕРАТУРА

1. Demirörs A.F., Stiefelwagen J.C., Vissers T., et al. // *Physical Review X*. 2015. V. 5. № 2. P. 021012.
2. Trau M., Aksay I. A., Saville D. A. Pat. 5855753 USA. 1999.
3. Kalsin A.M., Fialkowski M., Paszewski M., et al. // *Science*. 2006. V. 312. № 5772. P. 420.
4. Kolny J., Kornowski A., Weller H. // *Nano Letters*. 2002. V. 2. № 4. P. 361.
5. Tolpekin V.A., van den Ende D., Duits M.H., Mellema J. // *Langmuir*. 2004. V. 20. № 20. P. 8460.
6. Smith G. N., Eastoe J // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2013. V. 15. № 2. P. 424.
7. Eicke H.F., Borkovec M., Das-Gupta B. // *The J. of Physical Chemistry*. 1989. V. 93. № 1. P. 314.
8. Beunis F., Strubbe F., Neyts K., Verschueren A. R. M. // *Applied physics letters*. 2007. V.90. № 18. P. 182103.
9. Шапаренко Н.О., Арымбаева А.Т., Демидова М.Г., и др. // *Коллоидн. журн.* 2019. Т. 81. № 4. С. 532.
10. Kuo S., Osterle F. // *Journal of Colloid and Interface Science*. 1967. V. 25. № 3. P. 421.
11. Bulavchenko A.I., Arymbaeva A.T., Demidova M.G., et al. // *Langmuir*. 2018. V. 34. № 8. P. 2815.
12. Fratoddi I. // *Nanomaterials*. 2018. V. 8. № 1. P. 11.
13. Tatarchuk V.V., Sergievskaya A.P., Bulavchenko A.I., et al. // *Gold Bulletin*. 2011. V. 44. № 4 P. 207.

УДК 666.3

СОСТАВ ГЛАЗУРИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОВОЛЬТНОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ КЫРГЫЗСКОЙ РЕСПУБЛИКИН.К.Касмамытов¹, К.М. Макаева², К.А.Ласанху³, Ш.К.Асанбеков⁴, Н.Э.Донбаев⁵

^{1,2,3,4,5}Институт физики им. академика Ж.Жеенбаева Национальной академии наук, 720071, Кыргызская Республика, Бишкек, пр. Чуй 265-а, e-mail: ¹nurkas@mail.ru, ³MegaCom17@mail.ru

Аннотация. В работе представлены результаты разработки компонентных и количественных составов глазурей, предназначенных для нанесения на поверхность высоковольтных фарфоровых керамик на основе местного сырья месторождений Кыргызской Республики в качестве защитных покрытий.

Ключевые слова: местное сырье, состав компонентов, глазурь, высоковольтный фарфор.

Abstract: The paper presents the results of the development of component and quantitative compositions of glazes intended for application to the surface of high-voltage porcelain ceramics based on local raw materials from deposits of the Kyrgyz Republic as protective coatings.

Keywords: local raw materials, composition of components, glaze, high-voltage porcelain.

Введение. В Кыргызской Республике высоковольтные воздушные линии электропередач проложены через горные вершины и влажные ущелья, засушливые полустепи и степи на большие расстояния, где имеет место экстремальные условия работы электротехнических материалов, обусловленные частыми дождями, градами, мокрыми снегами, а также в засушливых регионах в летний период в воздухе повышенные пылевые и солевые загрязнения, наряду с этим интенсивное ультрафиолетовое облучение, все эти факторы ухудшают электрические характеристики электро-фарфоровых изоляторов, и в целом отрицательно сказываются на надежности работы энергосистемы в горных условиях нашей страны.

Следует отметить, что наибольшую опасность электротехническим диэлектрикам оказывает сильная влажность в ущельях рек, туман и конденсат росы, обильные дожди, сильный мокрый снегопад, а в засушливых регионах пыль почвы, обильно содержащие соли. Вышеотмеченные факторы являются негативными для электротехнических фарфоровых диэлектриков, что в свою очередь эти факторы существенно снижают надежность работы линии электропередач и энергосистемы в целом, а в отдельных случаях, приводящих к аварийным отключениям системы питания и перебоям в электроснабжении.

Для предотвращения этих негативных факторов создаются диэлектрические материалы с повышенными значениями разрядного напряжения. На практике одним из методов повышения значений разрядного напряжения достигают за счет увеличения пути утечки разряда (т.е. усложнением конфигурации диэлектрического изделия), нанесением на поверхность изоляторов специальных покрытий из силиконовой резины или использование полимерных изоляторов. Однако ни одно из вышеуказанных методов не гарантирует эффективной работы и долговечности изоляторов. Для повышения надежности работы диэлектриков, работающие в открытой среде (вне помещения) в районах с влажным климатом и загрязненной атмосферой применяются в подавляющем большинстве высоковольтные фарфоровые изоляторы, покрытые защитной глазурью [3-6,10,11].

Известно, что при попадании атмосферной воды в поры фарфорового диэлектрика, имеющиеся на её поверхности приводят к резкому снижению диэлектрических свойств изолятора, т.к. вода образует токопроводящий слой [2]. Для устранения этого недостатка,

поверхность фарфоровых диэлектриков покрывают стекловидной глазурью, которая улучшает диэлектрические характеристики и одновременно снижает поверхностную энергию, антиэлектростатические свойства, а также понижает коэффициент трения. Другим не маловажным свойством изоляторов является гидрофобность, зависящая от шероховатости поверхности глазури: с увеличением шероховатости, усиливаются гидрофобные свойства [11]. Одним из эффективных способов для снижения утечки тока до безопасного уровня достигается за счет уменьшения негативного влияния влаги и других загрязнений путем создания качественных защитных покрытий в виде глазури.

Отметим, что ранее в работах [5-10] были изучены эксплуатационные (прочностные и электрические) свойства, обожженных образцов ВФК без глазурования. Исследования показали, что неглазурованные ВФК на основе местного сырья по своим основным эксплуатационным свойствам имеют хорошее соответствие электротехническим материалам 110 класса согласно требованиям - ГОСТ 20419-83. При этом значения электрического пробоя по напряжению и по механической прочности у опытных неглазурованных ВФК на основе местного сырья заметно выше. Для улучшения эксплуатационных свойств и качества опытных изделий ВФК на основе местного сырья в настоящей работе были разработаны ряд вариационных по компонентному и количественному составу керамических масс глазури.

Целью настоящей работы является разработка компонентных и количественных составов защитных глазури для высоковольтных фарфоровых керамик, изготовленных на основе местного сырья месторождений Кыргызской Республики.

Экспериментальная часть. Предварительно взвешивали сырьевые материалы, причём каждая компонента взвешивалась в отдельности. Далее каждое сырьё промалывали в отдельности, после чего смешивали все сырьевые компоненты в определенных массовых долях и продолжали молот в шаровой мельнице в течение 16 часов до тонины 0,2%, прошедшая сито +0063 в виде водной суспензии с плотностью $\rho \approx 1,6 \div 1,65$ г/см³. Для метода распыления готовили шликерную глазурь с 40-45% содержанием воды, а для методов налива и окунания 50-55% воды. Каждую из подготовленных опытных составов глазури в отдельности наносили на поверхность пронумерованных образцов ВФК, изготовленные в виде дисков и штапиков размерами 10 x 10 x 5 мм. Отметим, что опытные глазури наносились на поверхность образцов ВФК двух партий: 1) на предварительно обожженные образцы ВФК; 2) на просушенные необожженные образцы ВФК. Толщина слоя сырой глазури на поверхности ВФК для обоих методов составляло $\Delta d = 0,2-0,3$ мм. После покрытия глазурью опытные партии образцов ВФК на основе местного сырья подсушивались в сушильных шкафах при медленном нагреве и остывании с выдержкой течение часа при рабочей температуре 90-100°C. Обжиг сырых (необожженных) просушенных образцов ВФК покрытых опытными составами глазури проводили в электропечи и осуществляли при различных температурах 1175°, 1200°, 1230°C, 1250°C и 1300°C с выдержкой 0,5 часа.

Результаты исследований и их обсуждение. Известно [11], что классические глазури, предназначенные для электро-фарфоровых керамик как правило являются многокомпонентными по своему составу, но основной стеклообразующей составляющей этих глазури является кремнезем, который связан с рядом других оксидных компонентов, например, таких как Al₂O₃, CaO, Na₂O, K₂O. Отметим, что каждый в отдельности оксид, входящий в состав глазури определенным образом влияет на адгезионные и эксплуатационные характеристики глазури, а также на их глянец, блеск или матовость. Для разработки новых компонентных и количественных составов глазури, а также их получения для керамической массы ВФК на базе местного сырья были использованы в основном недорогие местные сырьевые материалы месторождений Кыргызской Республики [1], а также в качестве добавок применялись отдельные привозные сырьевые материалы из России и Украины, зарекомендовавшие себя в керамическом производстве.

Предварительно нами были экспериментально проработаны и опробованы несколько вариантов компонентных составов глазури изготовленные исключительно (на 100% мас.) на

основе местного сырья, но в процессе их предварительного исследования не было достигнуто требуемого результата по формированию глазури на поверхности опытных ВФК на основе местного сырья как по формированию технологических и адгезионных, так и по эксплуатационным свойствам. В связи с этим для достижения требуемого результата по качественному формированию глазури в процессе исследования в состав опытной глазури стали вводить в качестве добавок привозное сырье, в частности: вишневогорский полевой шпат, а также циркониевый концентрат и оксид цинка, которые зарекомендовали себя как классические составляющие компоненты глазурей и наиболее часто применяемые в производстве электротехнических глазурей.

В таблице №1-3 приведены ряд опытных составов глазурей, которые после предварительных исследований показали себя как наиболее пригодные для нанесения на поверхность ВФК изготовленные на базе местного сырья. В таблице №1 представлены ряд разработанных составов варьируемых по содержанию компонент глазурей, причем опробованы различные вариации с различными процентными содержаниями сырьевых материалов, лежащих соответственно в заданных интервалах для каждого компонента глазури.

Таблица №1. - Вариационные составы глазури по массовому содержанию компонентов в заданном интервале.

Сырьевой состав глазури	Массовое содержание компонента в глазури, % мас.
Полевой шпат Вишневогорский	40-60
Фарфоровый камень Уч-Курт	20-40
Доломит Ак-Таш	10-15
Глина Кара-Кече	8-10

Отметим, что глазури с интервалом заданных вариационных составов, приведенные в таблице №1 формируются в процессе обжига на поверхности опытных ВФК с умеренным разливом и становятся достаточно прозрачными, но главным недостатком при их формировании является ярко выраженный дефект в виде цека, причем с грубыми микротрещинами в виде сеток микротрещин на поверхности глазурей.

Вариационное изменение процентного содержания каждого из компонентов в составе глазури в заданном интервале (см. табл.1) не привело к полному устранению Цека в микроструктуре глазури после обжигов опытных ВФК при температуре 1300°C. Фактически повышение в составе глазурей фарфорового камня Уч-курт и Ак-ташского доломита приводило в целом к ухудшению разлива глазури по поверхности черепка ВФК и после охлаждения глазурь становилась менее глянцевой и приобретала все большую матовость. В связи с этим разработанные опытные составы глазури с данным вариационным содержанием компонентов в заданном массовом интервале требовали дальнейшей корректировки составов этих глазурей для получения оптимальных глазурей с требуемыми технологическими и эксплуатационными свойствами и отсутствием цека. Учитывая, что матовость глазури обусловлено оптическим явлением, которое образуется из-за присутствия множества плоскостей раздела в формирующихся микрокристаллических оксидных соединениях в процессе медленной кристаллизации глазури, от которых свет отражается и рассеивается. В работах [2-5,11] показано, что матовость глазурей имеет место, когда в поверхностных слоях микроструктуры стеклофазной глазури формируется множество микрокристаллических оксидных фаз с выступающими гранями микрокристалликов на поверхности глазури, которые в свою очередь обеспечивают глазурированным ВФК высокие показатели химической и термической устойчивости, а также повышают их механическую прочность. Для глушения глазури, т.е. перевода глазури из глянцево-блестящего состояния в матовую как правило, в глазурь вводят повышенное количество одного из следующих окислов: Al_2O_3 , TiO_2 , CaO ,

Na_2O , ZnO , MgO , BaO при одновременном понижении содержания SiO_2 . В последующих статьях будут детально изучены и обсуждены такие опытные глазури после обжига, нанесенных на поверхность ВФК на основе местного сырья. В рамках данной статьи этот аспект не рассматривается.

Наряду с вариацией вышерассмотренных составов глазурей нами также были изучены и другие вариационные составы глазурей. Например, были изучены ещё две разновидности глазурей, отличающиеся по составу друг от друга количественным содержанием фарфорового камня Уч-курт и Ак-ташским доломитом (см. табл.№2), наряду с этим обе исследуемые глазури отличаются количественным содержанием добавочного оксида цинка. В первом опытном составе глазури (см. табл.№2) добавка оксида цинка составляло 4-6 %, а во втором опытном составе глазури добавка оксида цинка была больше и составляла 5-10% по массе. Вариационное добавление оксида цинка в состав опытных глазурей показало, что после обжига и медленного охлаждения на глазурованных образцах ВФК на основе местного сырья наблюдалось частичное глушение глазури. Эксперимент показал, что введение в качестве добавки оксида цинка способствует хорошему оплавлению опытной глазури, а также способствует частичному глушению глазури.

Таблица №2. Вариации составов глазурей с дополнительной добавкой оксида цинка в заданных интервалах по массовому содержанию.

Сырьевой состав глазури	Содержание, % первый вариант	Содержание, % второй вариант
Полевой шпат Вишнегорский	45-65	50-55
Фарфоровый камень Уч-Курт	20-40	-
Доломит Ак-Таш	-	30-35
Глина Кара-Кече	8-10	8-10
Оксид цинка	4-6	5-10

Исследования по формированию микроструктуры глазури на поверхности черепка ВФК после обжига показали, что для первого варианта составов глазурей, в которых присутствует фарфоровый камень и отсутствует Ак-ташский доломит, на поверхности глазури не наблюдается цек, но при этом у глазури заметно уменьшается разлив по поверхности черепка ВФК в процессе обжига, а также поверхность глазури частично теряет свою прозрачность и блеск с одновременным окрашиванием в бело-серый цвет и становится матовой, т.е. проявляется глушение опытных глазурей.

В глазурях в составе которых имеется Ак-ташский доломит в процессе обжига формируется умеренный разлив глазури с недостаточной гладкостью и блеском. Таким образом, экспериментально варьируя количественным составом компонентов опытных глазурей в котором имеется Ак-ташский доломит не позволила получить совершенную глазурь с требуемым разливом и блеском. Недостаточность разлива и блеска у данных составов глазурей по поверхности ВФК в процессе обжига следует в первую очередь связывать с неконденциозностью состава самого Ак-ташского доломита. В связи с этим в дальнейшем следует заменить нечистый, имеющий различные примеси Ак-ташский доломит, на более качественный и чистый по составу.

В процессе исследования также были изучены другие составы глазурей у которого был минимизирован оксид цинка до 2-3 % (см. табл.№3). Опыты показали, что у данного состава глазурей с меньшим (почти в два раза) содержанием оксида цинка технологические свойства опытной глазури незначительно, но все же улучшались, в частности наблюдалось улучшение показателей разлива по поверхности черепка ВФК в процессе обжига по сравнению с показателями разлива глазури с повышенным содержанием оксида цинка 5-10%.

Таблица №3. Вариации составов глазурей с минимальной добавкой оксида цинка в заданных интервалах по массовому содержанию компонентов.

Сырьевой состав глазури	Массовое содержание, %
Полевой шпат Вишнегорский	50-55
Фарфоровый камень Уч-Курт	20-22
Доломит Ак-Таш	12-15
Глина Кара-Кече	8-10
Оксид цинка	2-3

Поскольку в составе опытных керамических масс глазурей использовалась глина Кара-кече, имеющая в своем составе повышенное содержание оксидов железа приводило к тому, что после их обжига у глазурей формировался нежелательный желтоватый оттенок. Для устранения желтого оттенка и придания опытным глазурям данных составов белый цвет нами в качестве добавки в исходный опытный состав глазури использовался циркониевый концентрат (см. табл.№4).

Таблица №4. Вариации составов глазури, содержащие циркониевый концентрат

Сырьевой материал	Содержание,% первый вариант
Полевой шпат Вишнегорский	35-40
Фарфоровый камень Уч-Курт	25-30
Доломит Ак-Таш	10-15
Глина Кара-Кече	8-10
Циркониевый концентрат ($ZrO_2 \cdot SiO_2$)	10-20

Циркониевый концентрат представлял собой соединение, состоящее из двух оксидов $ZrO_2 \cdot SiO_2$. Из литературных данных известно, что самым распространённым глушителем является циркон и их оксиды. Добавки циркона в глазурь также повышают химическую устойчивость глазури. Для получения требуемой глазури был разработан следующий состав глазури с различными вариантами процентного содержания материалов, который представлен в таблице №4. Сравнительный анализ по формированию различных опытных глазурей (отличающихся по компонентному и количественному составу) на поверхности черепка ВФК, изготовленных на основе местного сырья показало, что наиболее лучшие составы глазурей являются глазури, содержащих в своем составе циркониевый концентрат. Добавка циркониевого концентрата в опытный состав глазурей позволило определенным образом достичь частичного глушения опытных глазурей, состоящих приблизительно на половину из местного минерального сырья и привозного Вишневогорского полевого шпата.

Экспериментально установлено, что глазурь с добавкой циркониевого концентрата в процессе температурного обжига её плавкость повышается, но при этом одновременно в незначительной степени снижается её разлив по поверхности ВФК. В целом опытная глазурь с добавкой циркониевого концентрата в результате обжига при температуре $1300^{\circ}C$ формируется на поверхности черепка ВФК с достаточной гладкостью и хорошим блеском. Опираясь на результаты косвенных и прямых методов исследования [6-10] было показано, что данные опытные глазури с добавками циркониевого концентрата, нанесенные на поверхность ВФК на основе местного сырья обладают требуемыми свойствами адгезии и термостойкости.

Заключение. Таким образом, путем экспериментального исследования ряда различных составов опытных глазурей с различным содержанием компонентов на основе

местного и привозного сырья показали, что глазури с добавкой циркониевого концентрата после обжига при температуре 1300^oC формируется на поверхности черепка ВФК без цека с хорошей адгезией к черепку ВФК и при этом сама поверхность глазури формируется достаточно гладкой и имеет хороший блеск и бесспорно является наиболее оптимальным для электротехнических фарфоровых керамик, в частности для ВФК на основе местного сырья.

Литература

1. Минеральные ресурсы неметаллических полезных ископаемых Кыргызской Республики. – Бишкек, 1996. – 395 с.
2. Макаров И.А. Повышение качества глазурных покрытий для керамики./ И.А.Макаров, В.А. Луценко. – М.: Стекло и керамика, 1996. - №9. – С.13-16. – ISSN 0131 – 9582.
3. Левицкий И.А. Нефритованные легкоплавкие прозрачные глазури. / И.А.Левицкий, Г.Я. Миненкова. – М.: Стекло и керамика, №8, 1998. – С. 34-37. – ISSN 0131 – 9582.
4. Порман, И.П. Физико-химические свойства легкоплавких циркониевых глазурей и их применение для изделий однократного обжига: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.17.11/ Санкт-Петербург: 2004. – 20 с.
5. Геворкян Е.Ю. Разработка глазури для керамических изделий электротехнического назначения./ Е.Ю. Геворкян, Э.С. Дайнеко, А.А. Горбунова. – Киев: Керамика: наука и жизнь: 2015, декабрь – С. 4-14. - ISSN 2521-6694.
6. Касмамытов Н.К. Структура и свойства глазурованной высоковольтной керамики на основе сырья месторождений Кыргызской Республики. / Касмамытов Н.К., Календеров А.Ж. – М.: Сб. научн. тр. Евразийского научного объединения XLIX-Межд. науч. конференции «Перспективные направления развития современной науки». -2019. Март. – Ч.1. –С.15-19. – ISSN 2411- 1899.
7. Касмамытов Н.К. Состав, технология получения, свойства высоковольтной фарфоровой керамики. / Н.К. Касмамытов, А.Ж. Календеров, К.М. Макаева, К.А. Ласанху. - Бишкек: научно-информационный журнал ИФ им. академика Ж.Жеенбаева НАН КР «Материаловедение»,2020.–№2(34).-С.19-25.– ISSN: 1694-7193
8. Касмамытов Н.К. Физико-механические свойства высоковольтных фарфоровых керамик на основе местного сырья. / Касмамытов Н.К., Макаева К.М., Ласанху К.А. - Бишкек: научный журнал ИФ им. академика Ж.Жеенбаева НАН КР «Физика». - 2022. -№2. – С.70-77. - ISSN 1694-6634.
9. Касмамытов Н.К. Формирование глазурей на поверхности черепка высоковольтной фарфоровой керамики на основе местного сырья. / Касмамытов Н.К., Макаева К.М., Асанбеков Ш.К., Донбаев Н.Э. - Бишкек: Известия Национальной академии наук Кыргызской Республики. -2023. -№1. – С. 18-28. - ISSN 0002-3221.
10. Календеров А.Ж. Глазурированная электротехническая фарфоровая керамика на основе сырья месторождений Кыргызской Республики: автореф... дис. кан. техн. наук.: 05.17.06 / А.Ж.Календеров. – г.Ош, 2023. – 22 с.
11. Августиник А.И. / Керамика: Изд. 2-е, перераб. и доп. — Ленинград: Стройиздат. - 1975. — 592 с. – ISBN 30209-109.

УДК 666.3

ФОРМИРОВАНИЯ ГЛАЗУРИ НА ПОВЕРХНОСТИ ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ НА ОСНОВЕ МЕСТНОГО СЫРЬЯ

Н.К. Касмамытов¹, К.М. Макаева², К.А.Ласанху³, Ш.К.Асанбеков⁴, Н.Э.Донбаев⁵

^{1,2,3,4,5} *Институт физики им. академика Ж.Жеенбаева Национальной академии наук, 720071, Кыргызская Республика, Бишкек, пр. Чуй 265-а, e-mail: ¹nurkas@mail.ru, ³MegaCom17@mail.ru*

Аннотация: В работе изучены особенности формирования глазури в процессе обжига на поверхности различных по конфигурации высоковольтных фарфоровых изделий, изготовленных на основе местного минерального сырья месторождений Кыргызской Республики.

Ключевые слова: полупромышленные изделия, обжиг, местное сырье, высоковольтная фарфоровая керамика, глазурь, формирование глазури.

Annotation: The paper studies the features of glaze formation during firing on the surface of high-voltage porcelain products of various configurations, made on the based on local mineral raw materials from the deposits of the Kyrgyz Republic.

Key words: semi-industrial products, glaze, local raw materials, high-voltage porcelain ceramics, firing, glaze formation.

Введение

В Кыргызской Республики (КР) последние годы в экономике интенсивно продвигаются темпы строительства гидроэлектростанций (ГЭС), малых ГЭС, линий электропередач. Становится очевидным, что такая ситуация по развитию энергосистемы КР приведет в ближайшей перспективе к возрастающему потреблению количества различных электротехнических изделий.

В настоящее время весь широкий спектр разновидностей электротехнических изделий использующиеся в энергосекторе КР завозятся из-за рубежа, включая высоковольтную фарфоровую керамику (ВФК) в виде различных диэлектрических изделий. Для нужд энергосектора КР в течение года закупаются диэлектрические изделия на сотни миллионов сомов.

В связи с вышесказанным, создание своих отечественных электротехнических изделий на основе местного минерального сырья месторождений КР является весьма актуальным и своевременным.

Разработка и получение ВФК изделий на основе местного сырья, не уступающих по своим эксплуатационным свойствам мировым аналогам в определенной мере, сыграет роль направляющей силы в вопросе организации в КР своего промышленного производства по выпуску ВФК и других электротехнических изделий на основе местного сырья. Организация производства по выпуску ВФК на основе местного минерального сырья поэтапно будут способствовать решению вопросов импортозамещения по тем или иным ввозимым электротехническим материалам из-за рубежа.

Отметим, что промышленный выпуск отечественных ВФК на основе минерального сырья месторождений Кыргызской Республики по себестоимости будут значительно экономичнее зарубежных, поскольку в производстве ВФК будет использоваться местное дешёвое сырье, электроэнергия и вода по цене за киловатт/час (декалитры) существенно ниже, а также трудовой ресурс значительно ниже цен, чем в зарубежных странах.

Известно, что подавляющее большинство глин и каолинов, добытых из местных месторождений КР по своим физико-химическим характеристикам являются

неконденционными, т.е. не соответствуют требуемым нормам ГОСТов и в первую очередь по содержанию железа и оксидных соединений железа. По этой причине десятилетиями не рассматривалось создание электротехнических материалов, в частности ВФК на базе местного сырья, но несмотря на это в середине 90-х появляются первые работы [1-3], где автор показывает, что местное минеральное сырье КР может быть использовано для создания фарфоровых изделий, включая и низковольтные электротехнические изделия.

Нами в работах [4,5] были проведены предварительные исследования о возможности применения местного минерального сырья КР для получения ВФК. Были изучены физико-химические и технические характеристики с несколько десятков сырьевых месторождений КР [6] из которых были отобраны наиболее подходящие для разработки керамических масс ВФК и глазурей. В наших работах [3-11] последовательно были изучены ряд аспектов по разработке керамических масс и технологии получения ВФК на базе отобранного местного сырья, в частности: определены наилучшие компонентные составы керамических масс на основе местного сырья; выявлены количественные соотношения, входящих компонентов в керамическую массу ВФК, детально проработаны режимы помола, температурные режимы обжига для разработанных керамических масс ВФК; изучены нюансы по формированию микроструктуры и эксплуатационных свойств (механической прочности и электрической напряженности на пробой) ВФК на основе местного сырья в соответствии с нормативными документами; разработаны различные составы глазурей, изучены особенности формирования глазурей на поверхности черепка ВФК на основе местного сырья, а также другие вопросы. По результатам исследований защищена кандидатская диссертация [13].

В настоящей работе представлены результаты исследования по изготовлению полупромышленных глазурованных изделий ВФК на основе проработанных составов керамической массы черепка ВФК и глазури на основе местного сырья.

Промышленные электротехнические изделия, применяемые в ОАО «Северэлектро» Кыргызской Республики

Предварительно проведен анализ всех промышленных электротехнических фарфоровых изоляторов широко применяемые в работе ОАО «Северэлектро» КР и в целом используемые в энергосекторе нашей республики. По результатам ознакомления на первом этапе работы были определены и отобраны электротехнические изоляторы не сложной конфигурации, т.е. диэлектрические изделия относительно небольших размеров, имеющие форму первой либо второй степени сложности. Такое ограничение на выбор диэлектрических изделий было обусловлено техническими параметрами, имеющегося оборудования у нас в лаборатории Института физики им. академика Ж.Жеенбаева НАН КР (рабочих габаритов помольного оборудования, электрических печей, сушильных шкафов и др.) и не соответствующих промышленным установкам.

Анализ состояния диэлектрических изоляторов в ОАО «Северэлектро» КР показал, что диэлектрики бывают разных видов, типов и классов, отличающихся формой и размерами. В энергосекторе КР применяются различные диэлектрические изделия, изготовленные из различных материалов – фарфора, стекла, полимеров, композитов.

На рис.1–4 представлены отобранные нами электротехнические изоляторы различной конфигурации (форм и размеров), закупаемые и завозимые в Кыргызстан из-за рубежа для нужд электроэнергетики ОАО «Северэлектро» Кыргызской Республики.

В ходе ознакомления с материалами применяемые в ОАО «Северэлектро» КР были выбраны четыре вида диэлектрических изоляторов, использующиеся на несущих линиях электропередач (ЛЭП), предназначенные для крепления проводов, кабеля, шин, предотвращающие электрический пробой на землю.

На рис.1а,б представлен общий вид и проекционный чертеж с размерами диэлектрика изготовленный из полимерного материала. Полимерный диэлектрик предназначен для креплений электропроводов и кабелей, а также электрических шин.

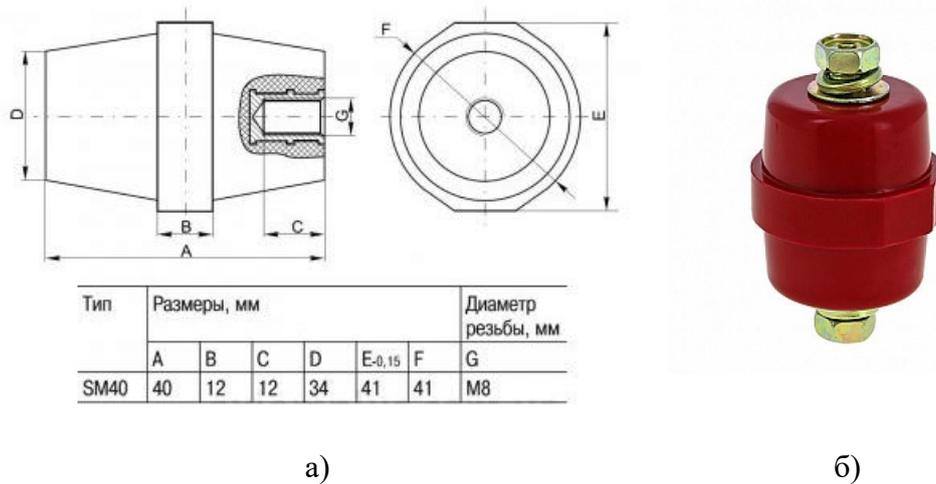


Рисунок 1. а,б - Полимерный изолятор, предназначенный для крепления электропроводов: а) проекционно-габаритный чертеж изделия с размерами; б) общий вид диэлектрика.

На рис.2. показан опорный изолятор типа ИО-1-2,5 предназначенный для крепления токоведущих шин, устанавливаемый в силовых шкафах для изоляции и крепления токоведущих частей в электрических аппаратах и распределительных устройствах электрических станций и подстанций.

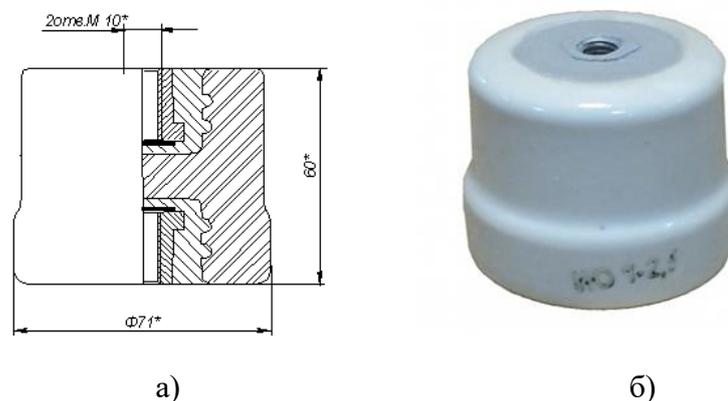
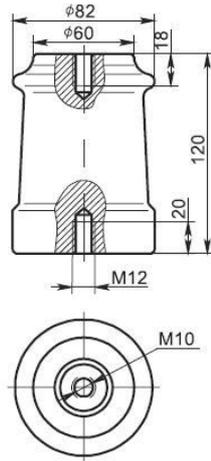


Рисунок 2а,б. - Изолятор опорный керамический ИО-1-2,5 УЗ, предназначенный для изоляции и крепления токоведущих частей в электрических аппаратах и распределительных устройствах электрических станций и подстанций: а) проекционно-габаритный чертеж изделия с заданными размерами; б) общий вид диэлектрика.

Соответственно на рис. 3 и 4 приведены опорные фарфоровые изоляторы типа ИО-6 и ИО-10-20, предназначенные для изоляции токоведущих элементов крепления в электрических аппаратах и распределительных устройствах.

По заданным чертежам отобранных диэлектрических изделий, представленных на рис. 1– 4а,б нами были изготовлены полупромышленные образцы ВФК на основе местного сырья согласно ранее разработанным керамическим массам и технологии получения глазурованных ВФК изделий. Технология получения ВФК на основе местного сырья, а также глазури подробно описано в работах [6,8,11].

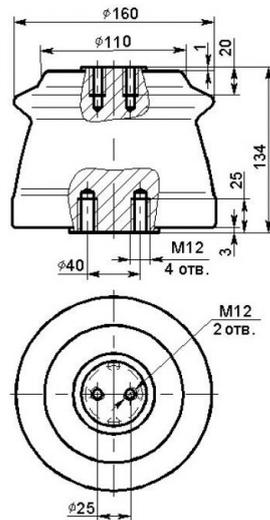


а)



б)

Рисунок 3а,б. - Опорный фарфоровый изолятор типа ИО-6: а) проекционно-габаритный чертеж изделия с размерами; б) общий вид диэлектрика.



а)



б)

Рисунок 4а,б. - Изоляторы опорные фарфоровые типа ИО-10-20: а) проекционно-габаритный чертеж изделия с размерами; б) общий вид диэлектрика.

Экспериментальная часть.

Получение глазурованных полупромышленных ВФК.

Предварительно взвешивали сырьевые материалы, причём каждая компонента взвешивалась в отдельности. Далее каждое сырье промалывали в отдельности, после чего смешивали все сырьевые компоненты и продолжали молоть в шаровой мельнице в течение 16 часов до тонины 0,2%, прошедшая сито +0063 в виде водной суспензии с плотностью $\rho \approx 1,6 \div 1,65$ г/см³. Для метода распыления готовили шликерную глазурь с 40-45% содержанием воды, а для методов налива и окунания 50-55% воды. Каждую из подготовленных опытных составов глазури в отдельности наносили на поверхность пронумерованных образцов ВФК, изготовленные в виде дисков и штапиков размерами 10 x 10 x 5 мм на основе местного сырья. Отметим, что опытные глазури наносились на поверхность образцов ВФК двух партий: 1) на предварительно обожженные образцы ВФК; 2) на просушенные необожженные образцы ВФК. Толщина слоя сырой глазури на поверхности ВФК для обоих методов составляло $\Delta d = 0,2-0,3$ мм. После покрытия глазурью опытные партии образцов ВФК на основе местного сырья подсушивались в сушильных шкафах при температуре 90-100°C в течении часа до влажности менее 0,5%. Обжиг сырых

(необожженных) просушенных образцов ВФК покрытых опытными составами глазурей осуществляли при различных температурах 1175°, 1200°, 1230°C, 1250°C и 1300°C с выдержкой 0,5 часа.

Результаты исследований и их обсуждение

По конфигурации изготовленные полупромышленные изделия ВФК на основе местного сырья ничем не отличаются по форме от промышленных изделий оригиналов, представленных на рис.1-4 а,б. Единственное опытные полупромышленные изделия ВФК отличаются от промышленных пропорционально уменьшенными размерами. Фактически по размерам полупромышленные опытные изделия-изоляторы ВФК на базе местного сырья были изготовлены в два раза меньше по сравнению с размерами промышленных изоляторов-оригиналов. Пропорциональное уменьшение размеров полупромышленных ВФК изделий было обусловлено тем, что рабочий объем камеры лабораторной электропечи был мал и составлял 8x8x10 см³.



а)



б)

Рисунок 5 а,б – Необожженные полупромышленные изделия ВФК различной конфигурации на основе местного сырья до глазурования её поверхности.

На рис. 5а,б. приведены изготовленные по отработанной технологии полупромышленные образцы ВФК на основе местного сырья, которые являются точными копиями промышленных оригиналов только уменьшенных размеров в 2 – 2,5 раза.

Полупромышленные ВФК изделия на основе местного сырья изготавливались согласно разработанных последовательных технологических стадий, которые подробно описаны в работе [13]. Единственным отличием в технологии изготовления полупромышленных изделий ВФК является стадия формования керамической массы ВФК. Формование осуществляли не методом экструзии, а методом прессования керамической массы ВФК в цилиндрические формы требуемых размеров. Отформованные изделия ВФК имеют светлый бело-желтый оттенок. После окончательной сушки керамической массы ВФК из спрессованных цилиндрических заготовок-полуфабрикатов ВФК механически вытачивались до требуемой формы изделия, соответствующих промышленному оригиналу по форме и размерам. Далее поверхность полупромышленных ВФК изделий тщательно отшлифовывались после чего подвергалась окончательной сушке. Отшлифованные и просушенные изделия ВФК проходили технологическую стадию глазурования. Состав керамической массы глазури, технология её получения и нанесения на поверхность ВФК подробно описаны в работе [11-13].



а)



б)

Рисунок 6а,б. Полупромышленные изделия ВФК на основе местного сырья: а) отшлифованные образцы после нанесения глазури до обжига; б) нанесение жидкой глазури с помощью пульверизатора на поверхность полупромышленных изделий ВФК различной конфигурации.

Коротко отметим, что процесс глазурования опытных изделий ВФК проводили методом напыления жидкой глазури (в виде водной суспензии) на поверхность опытного полупромышленного изделия с помощью пульверизатора. На рис. 6-б показан фрагмент напыления глазури на поверхность опытных полупромышленных изделий ВФК с помощью пульверизатора. Из рис.6-б видно, что жидкая керамическая масса глазури распылена равномерно и имеет хорошую белизну. На рис.6а представлена крупным планом фотография ВФК изделий различной конфигурации, изготовленные на основе местного сырья поверхность которых покрыта тонким слоем (0,3 мм) опытных составов глазури. В таблице 1 представлен компонентный и количественный состав глазури. Глазурь по содержанию на половину состоит из местного минерального сырья месторождений Кыргызской Республики на половину из привозного сырья из-за рубежа.

После нанесения глазури на поверхность опытных изделий ВФК, последние подвергались дополнительной сушке при комнатной температуре в течение 7 дней. Окончательно просушенные изделия ВФК устанавливались в камеру электропечи и подвергались обжигу при 1300°C -0,5 ч. с последующим медленным остыванием до комнатной температуры.

На рис.7а-г представлены фотографии опытных образцов глазурованных полупромышленных изделий ВФК на основе местного сырья после обжига при температуре 1300°C . Исследование формирования глазури на поверхности полупромышленных изделий ВФК показало, что глазурь ложиться удовлетворительно и на поверхности глазурного покрытия отсутствует так называемый Цек в виде сеток микротрещин. Цек как дефект категорически не допускается в электротехнических изделиях всех сортов [12].

Показано, что покрытие глазури с поверхностью опытных изделий ВФК имеют хорошую адгезию, но при этом также наблюдаются определенные недостатки. Например, на отдельных участках перегиба и ребер сложной формы изделий ВФК наблюдаются незначительные натёки глазури, которые связываются неравномерным нанесением толщины глазури на данном участке поверхности изделия ВФК в процессе ручного напыления пульверизатором. Для устранения этих недостатков в формировании глазури на поверхности ВФК в дальнейшем следует оптимизировать процесс напыления глазури на поверхность изделия ВФК.

Таблица 1. –Компонентный и количественный состав глазури, нанесенный на поверхность ВФК на основе местного сырья

№	Сырьевые компоненты глазури	Массовое содержание ,%
1	Полевой шпат (Россия)	35-40
2	Фарфоровый камень Уч-Курт	25-28
3	Глина Кара-Кече	8-10
4	Доломит Ак-таш	12-15
5	Циркон (ортосиликат циркония $ZrSiO_4$)	10-12

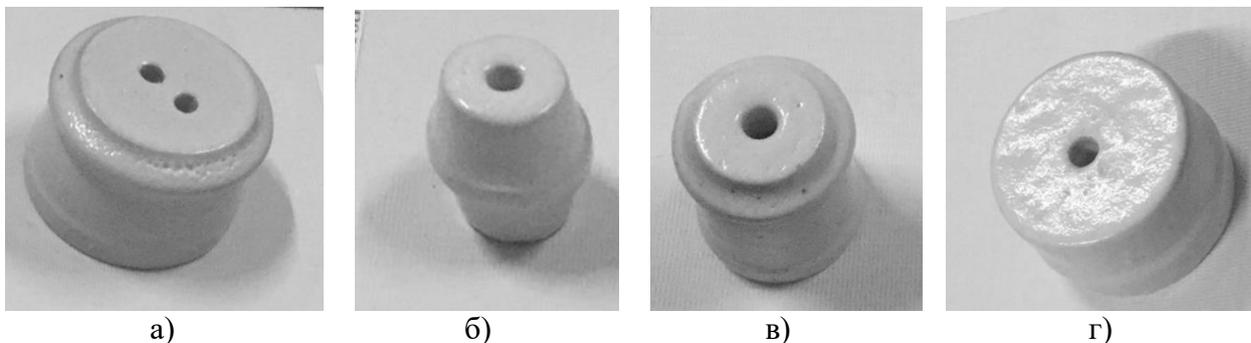


Рисунок 7а-г Глазурованные полупромышленные изделия ВФК на основе местного сырья, обожженные при $1300^{\circ}C-0,5$ ч., изготовленные на основе технических чертежей оригиналов (рис.1-4), применяемые в энергосекторе Кыргызской Республики: а) ИО-10-20; б) изолятор для крепления проводов; в) ИО-6; г) ИО-1-2,5 УЗ.

Наряду с этими недостатками на поверхностях глазури наблюдаются отдельные точечные вздутия в виде прыщей. Образование прыщей на поверхности глазури в процессе обжига обусловлено высвобождением газообразных веществ. На поверхности глазури у обожженных образцов-изделий ВФК также наблюдаются дефекты в виде маленьких так называемых «мушек» черно-коричневого цвета. Появление мушек на поверхности обожженного ВФК объясняются наличием в керамической массе отдельных примесей в виде окислов железа. Количество мушек на поверхности глазури очень мало и не превышает допустимых норм, установленных ГОСТом.

Помимо этого, на поверхности глазури у полупромышленных изделий ВФК (см. рис.7а, в) наблюдаются дефекты в виде булавочных наколов углублений. Образование этого дефекта на поверхности глазури также следует связывать с наличием на поверхности ВФК микропористости либо возможным выходом газов из толщи изделия при обжиге. Очевидно, что точечные наколы образовавшиеся на поверхности глазури не только ухудшают внешний вид изделия, но и снижают их защитные свойства от загрязнения.

Заключение. Таким образом, отметим, что опытные полупромышленные глазурованные изделия ВФК на основе местного сырья имеют недостаточный на наш взгляд глянец, т.е. глазурь имеет слегка пониженный блеск. Для повышения блеска глазури следует провести в дальнейшем определенные дополнительные исследовательские работы по оптимизации состава глазури и технологии напыления глазури на поверхность ВФК изделий на основе местного сырья. Положительным и очень важным является то, что глазурь у опытных полупромышленных изделий ВФК после обжига имеют хорошую адгезию с поверхностью ВФК и не имеют Цека - дефекта в виде сеточных микротрещин. Разработаны все технологические стадии получения изделий ВФК и их глазурования.

Литература

1. Керамические материалы на основе минерального сырья Кыргызской Республики. – диссертация на соискание док. техн. наук./ Жекишева С.Ж. – Ташкент. - 1995. – 44 с.

2. Жекишева С.Ж. Использование глины Кара-Киче в производстве керамических изделий. – Бишкек: Илим, 1994. – 64 с.
3. Патент RU 2103237: Фарфоровая масса для изготовления электротехнических изделий.- Российская Федерация, МПК С04В33/26. / М.Г. Николаевна, С.Ж. Жекишева, Т.И. Конешева: заявка. - 1996-09-27. - опубл. 1998-01-27.
4. Касмамытов Н.К., Календеров А.Ж., Кыдыралиев Э.М. Разработка новой керамической массы на основе местного сырья для создания высоковольтной керамики./ Бишкек: Научный журнал «Физика». – 2017. №2. – С. 42-47. - ISSN 1694-6634.
5. Касмамытов Н.К., Календеров А.Ж. Структура и свойства глазурованной высоковольтной керамики на основе сырья месторождений Кыргызской Республики./ М.: Евразийское научное объединение.- Материалы XLIX-Межд. науч. конф. «Перспективные направления развития современной науки». -2019. –Ч.1. –С.15-19.- ISSN 2411- 1899.
6. Кантай Н., Касмамытов Н.К., Календеров А.Ж. Влияние температуры обжига на формирование структуры и свойств высоковольтной фарфоровой керамики на базе местного сырья. /Бишкек: научный журнал «Физика». - 2018. -№1. –С. 52-64. - ISSN 1694-6634.
7. Минеральные ресурсы неметаллических полезных ископаемых Кыргызской Республики. – Бишкек, 1995. – 394 с.
8. Касмамытов Н.К., Макаева К.М., Календеров А.Ж., Ласанху К.А. Состав, технология получения, свойства высоковольтной фарфоровой керамики. / Бишкек: Научно-информационный журнал «Материаловедение». -2020. -№2(34). –С.19-25. - ISSN: 1694-7193.
9. Патент №2122 Кыргызская Республика 20170136.1 Керамическая масса для получения электротехнического фарфора. // Н.К. Касмамытов, А.Ж. Календеров, Э.М.Кыдыралиев (ИФ им. академика Ж.Жеенбаева НАН КР), заявл. 07.12.17; опубл. 31.12.2018, Бюл. №1(46). – 5с.: ил. 5.
10. Патент №2187 Кыргызская Республика 20180103.1 Способ получения керамики для изготовления высоковольтных изоляторов. // Н.К.Касмамытов, А.К.Календеров (ИФ им. академика Ж.Жеенбаева НАН КР), заявл. 30.11.2018; опубл. 31.12.2019, Бюл. №1(46). – 5с.: ил. 6.
11. Патент №2198 Кыргызская Республика 20180104.1 Глазурная шихта для высоковольтной керамики. // Н.К.Касмамытов, А.Ж.Календеров, К.М.Макаева (ИФ им. академика Ж.Жеенбаева НАН КР), заявл. 03.12.2018; опубл. 31.01.2020, Бюл. №2(46). – 5 с. : ил.
12. Августиника А.И. / Керамика [Текст]./ Изд. 2-е, перераб. и доп. — Ленинград: Стройиздат, - 1975. — 592 с. - ISSN 30209-109.
13. Глазурованная электротехническая фарфоровая керамика на основе сырья месторождений Кыргызской Республики. – Диссертация на соискание уч. степени канд. тех. наук. / Календеров А.Ж.//Ош. -2023. – 23 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Тайиров М.М., Өскөнбаев М.Ч.	Механизмы низкотемпературного излучательного и безызлучательного распада собственных электронных возбуждений в кристаллах фтористого натрия	3
Баязова А.А., Мамытбеков У.К., Мукашова А.Б., Кидибаев М.М.	Электронные спектры примесных ионов хрома в монокристаллах ионных соединений	7
Мукашова А.Б., Мамытбеков У.К., Баязова А.А., Кидибаев М.М.	Облучение населения от естественных (радионуклидных) источников излучения	10
Ганыева А.С., Райымкул кызы Н, Мамытбеков У.К., Шаршеев К.	Низкотемпературная рентгено - и термостимулированная люминесценция кристаллов $\text{LiNaSO}_4\text{-Cu}$	13
Каденова Б.А., Назирова И., Маматкабыл кызы С.	Иондук кристаллдардагы радиациялык дефекттердин ирээттелген структурасы	17
Зараменских К.С., Кузнецов М.С., Полякова Г.В., Морозов М.В., Пилюшко С.М., Бутвина Л.Н., Исхакова Л.Д.	Получение поликристаллических волоконных световодов инфракрасного диапазона на основе галогенидов серебра и таллия	21
Эгамбердиева А.А.	Центр люминесценции кристаллов фтористого лития и натрия, содержащих уран и дополнительно легированных редкоземельными элементами	22
Кидибаев М.М., Денисов Г.С., Юсупов Р.Х., Жолдошев Б.К.	F-центры в кристаллах LiF-U и LiF-U,OH	26
Мамытбеков У.К., Арымбаева А.Т., Касымалиев М.Е., Шаршеев К., Клименко О.И., Жанибеков М.Ж.	Оптическое поглощение монокристаллов LiNaSO_4 с примесью двухвалентного марганца	31
Кидибаев М.М., Королева Т.С., Утемисов К., Эгамбердиева А.А.	Термостимулированная люминесценция в кристаллах BeO легированными ионами Zn	34

Максимова Т.А., Рябухин О.В.	Использование стерилизуемой продукции для дозового контроля	37
Шарипов Т.И., Гарафутдинов Р.Р., Кудояров Д.Ш.	Электрическая проводимость гомоолигонуклеотидов	41
Сысоев М.А., Буш А.А., Ногай А.А.	Получение, структурные и электрофизические свойства твёрдых растворов системы $(1-2x)\text{BiScO}_3 \cdot 1.5x\text{PbTiO}_3 \cdot 0.5x\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$	44
Ногай А.С., Ногай А.А., Ногай Э.А., Толугулов Д.Д., Буш А.А., Утегулов А.Б.	Влияние технологических факторов при синтезе поликристаллов $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ на их структуру	48
Хайдаров К., Арыков А.К., Хайдаров Б.К.	Прочности монокристаллов алмаза и плотность алмазосодержащих композитов при баротермических воздействиях	51
Хайдаров К., Минбаева Б. Д., Хайдаров Б. К., Абдылдаев О.Т.	Прочность и структурные параметры поликристаллов синтетического алмаза после длительного лазерного воздействия	55
Арымбаева А.Т., Мамытбеков У.К., Кидибаев М.М., Касымалиев М.Е., Булавченко А.И.	Эмульсионный синтез и электрофоретическое концентрирование наночастиц золота в растворе бис (2-этилгексил) сульфосукцината натрия в <i>n</i> -декане	59
Арымбаева А.Т., Мамытбеков У.К., Кидибаев М.М., Булавченко А.И. Султангазиева Т.Т.	Поверхностный заряд наночастиц Au в SPAN-80, АОТ и SPAN-80+АОТ в <i>n</i> -декане	66
Касмамытов Н.К., Макаева К.М., Ласанху К.А., Асанбеков Ш.К., Донбаев Н.Э.	Состав глазури для получения высоковольтной керамики на основе минерального сырья Кыргызской Республики	75
Касмамытов Н.К., Макаева К.М., Ласанху К.А., Асанбеков Ш.К., Донбаев Н.Э.	Формирования глазури на поверхности электротехнических изделий на основе местного сырья	81

ПАМЯТКА ДЛЯ АВТОРОВ**Документы**

- Сопроводительное письмо на имя главного редактора журнала печатается на бланке учреждения, представляющего статью;
- Рецензия.

Составные части статьи и порядок их следования

1. Объем материала от 4 до 10 страниц набранного текста оформленного в текстовом редакторе Microsoft Word, файл в формате .doc или .docx (шрифт 14, Times New Roman, интервал 1). Поля: верхнее, нижнее-20мм, левое-2,5мм, правое-15мм. Графический материал должен быть четким, разрешение не менее 300 пикселей;

2. В верхнем левом углу указывается универсальная десятичная классификация (УДК);

3. Следующий абзац – название статьи указывается по центру (шрифт 14 полужирный ЗАГЛАВНЫМИ БУКВАМИ);

4. Во втором ряду фамилия имя отчество автора(ов);

5. В третьем ряду указывается полное название учебного заведения (место работы или учебы), город и страна;

6. Дальше через строку (шрифт 12, Times New Roman, интервал 1):

- Аннотация не менее 50 слов на языке статьи (на русском и английском языках);

- *Ключевые слова от 3 до 5 слов и словосочетаний, курсив* (на русском и английском языках);

7. Дальше через строку идет изложение материала (шрифт 14):

- **Введение** (состояние проблемы, задачи исследования);

- **Основная часть** – название в текст не вносится. Основную часть рекомендуется разбивать на разделы с названиями, отражающими их содержание: постановка задачи, методы исследования, математическая модель, обсуждение результатов и т.д.;

- **Заключение** (выводы).

8. После основного текста указывается список литературы (Список использованной литературы). Список литературы оформляется не по алфавиту, а по мере того, как она встречается в тексте статьи. Схема списка литературы:

Авторы (обычный шрифт) → **название статьи** (обычный шрифт) → **выходные данные** (город, издательство) → **цифровые данные** (год, страницы). (Острейковский В. А., Карманов Ф. И. Статистические методы обработки экспериментальных данных с использованием пакета MathCAD. М.: ИНФРА-М, 2015. 207 с.);

9. Рисунки и таблицы набираются шрифтом Times New Roman 12 с одинарным междустрочным интервалом. Рисунки, диаграммы и таблицы создаются с использованием черно-белой гаммы. Использование цвета и заливок не допускается! Все рисунки и таблицы должны иметь название – Рис. 1. Название (точка), Таблица 1 – Название (точка не ставится);

10. Формулы следует набирать с помощью редактора формул Microsoft Equation и нумеровать в круглых скобках (2).

11. Отдельным файлом подаются сведения об авторе:

- контактный телефон, Viber, WhatsApp, Telegram, Mail.Ru Агент и т. п.;
- Электронная почта e-mail – @mail.ru, gmail.com, @yandex.ru и т. п.;

12. Авторы и рецензенты несут полную ответственность за актуальность, содержание, стиль и качество оформление статьи, а так же за ее актуальность.

Басууга 23.11.2023-ж. кол коюлду.
№30 офсет кагазы.
Форматы 84x60 1/16
Көлөмү 7,5 б.т.
Нускасы 50. Заказ 2022.

«Avrasya Press» басмаканасы
Бишкек ш., 7-апрель көч. №1а. Тел: 0(312)299 300
E-mail: avrasyapress2003@mail.ru
www.avrasyapress.com