

СПЕКТРОСКОПИЯ И ТОМОГРАФИЯ

Оценка эффективности различных типов приемо-передающих катушек для ^{23}Na МРТ в поле 0.5 Тесла	
<i>Н.В. Анисимов, А.А. Тарасова, Ю.А. Пирогов</i>	2
Времяразрешенная флуоресцентная спектроскопия тонкой пленки полупроводниковых коллоидных квантовых точек CdSe/CdS/ZnS	
<i>А.И. Аржанов, К.Р. Каримуллин, А.В. Наумов</i>	4
Взаимосвязь фаз и амплитуд мультипольных компонент акустического поля, рассеянного дискретными неоднородностями	
<i>К.В. Дмитриев</i>	6
Температурные особенности диэлектрических спектров сегнетоэлектрического кристалла TGS+Cr	
<i>А.П. Еремеев, Е.С. Иванова, В.В. Гребенев, А.Л. Толстихина</i>	10
Влияние способа синтеза и термической обработки на микроструктурные и электромагнитные свойства никель-цинковых ферритов	
<i>Д.А. Каликинцева, В.Ю. Бузько, С.А. Вызулин, А.И. Горячко, Е.Л. Мирошниченко</i>	14
Снижение контраста фоточувствительности неоднородных $\text{N}^+\text{-P(N)-P}^+$ структур кремния, измеряемого при освещении всей поверхности P-N перехода	
<i>О.Г. Кошелев</i>	18
Уточнение скоростей реакций пиролиза этана	
<i>О.И. Топор, А.А. Белов, И.А. Федоров</i>	21
Среда с ион-дипольным превращением частиц для моделирования свойств жидкой воды	
<i>С.В. Чучупал, В.С. Ноздрин, А.А. Волков</i>	23

Оценка эффективности различных типов приемо-передающих катушек для ^{23}Na МРТ в поле 0.5 Тесла

Н.В. Анисимов¹, А.А. Тарасова², Ю.А. Пирогов²

¹МГУ имени М.В. Ломоносова, Факультет фундаментальной медицины

²МГУ имени М.В. Ломоносова, Физический факультет

anisimovnv@mail.ru

Описаны МРТ эксперименты по регистрации сигналов натрия (^{23}Na) на 0.5 Тл томографе. Они проведены для 4-х типов приемо-передающих катушек – поверхностной (I), объемной (II), для исследования молочных желез (III), а также катушки для исследования конечностей - коленного сустава, стопы, кисти, (IV). Цель измерений – получить карты пространственного распределения МР сигнала, чтобы оптимально выбрать катушки для МРТ-исследований конкретных органов человека.

Регистрация ядер, отличных от протонов (^1H), дает дополнительную к ^1H МРТ диагностическую информацию. Особый интерес представляет МРТ основного изотопа натрия (^{23}Na). Его содержание в живой ткани больше по сравнению с другими тяжелыми магнитными изотопами, а чувствительность для ЯМР лишь на один порядок ниже по сравнению с протонной. Поэтому ^{23}Na МРТ в настоящее время активно развивается. Его прогресс обычно связывается с применением сильных полей – от 3 Тл и выше. Однако такие поля пока недостижимы для постоянных магнитов и компактных переносных систем. Поэтому интерес представляет оценка возможностей ^{23}Na МРТ в слабых полях – менее 1 Тл. Известные работы по ^{23}Na МРТ проводились в полях от 1 Тл и выше. Данная работа нацелена на то, чтобы восполнить этот пробел.

Измерения проводились на 0.5 Тл клиническом томографе Bruker Tomikon S50, оснащенный сверхпроводящим магнитом с диаметром отверстия 60 см. Управление сканированием и первичная обработка данных производилась с помощью фирменного программного обеспечения ParaVision v.1. Последующая обработка данных - расчет карт SNR (signal-to-noise ratio), отображающих пространственное распределение сигнала к шуму, производилась с помощью открытого программного пакета ImageJ [1].

Катушки для ^{23}Na МРТ были получены путем модификации фирменных приемных катушек, изначально предназначенных для регистрации ^1H сигналов. У катушек были перестроены их собственные частоты - с частоты ^1H ЯМР (21.1 МГц), на частоту ^{23}Na ЯМР (5.6 МГц). Помимо этого, катушки из чисто приемных были переделаны в приемо-передающие. Добротности катушек I, II, III и IV, измеренные при размещении в них фантома, составили 103, 92, 40 и 46, соответственно. На рис.1 слева представлены фотографии с изображениями катушек вместе с фантомом - 5 л пластиковой емкости из-под питьевой воды, на 4 л заполненной 12% раствором поваренной соли (NaCl).

^{23}Na МРТ сканирование фантома проводилось в зоне размерами $30 \times 30 \times 30 \text{ см}^3$ в коронарной проекции методом 3D градиентного эхо с параметрами TR/TE=70/9 мс, MTX=32×32×32, NA=2. Время сканирования - 13.65 мин. Длительность возбуждающего РЧ импульса $\tau=6$ мс. Для катушек I, III, IV это обеспечивало 90° угол отклонения намагниченности (FA – flip angle), а для катушки II - 45° .

Для каждой катушки были получены изображения фантома в ортогональных проекциях. Они были использованы для построения карт SNR по методу, описанному в работе [2]. Максимальные значения SNR для катушек I, II, III и IV составили 168, 23, 139 и 55, соответственно. Данные карты (рис.1) позволяют сравнивать значения SNR для зоны, соответствующей локализации конкретного исследуемого органа и, исходя из этого, наиболее обоснованно выбрать необходимую катушку.

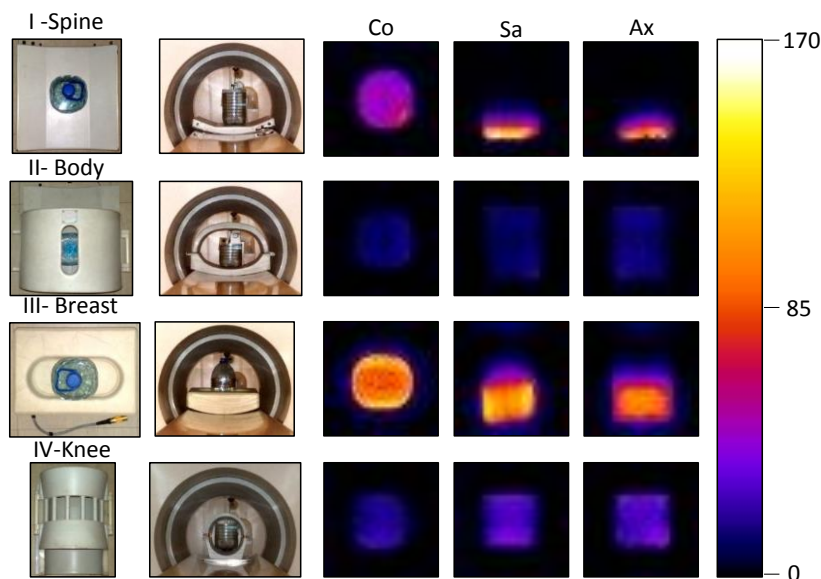


Рис. 1. ^{23}Na МРТ фантома с использованием катушек I, II, III и IV. На двух колонках слева - фотографии катушек – вид сверху и в поперечном направлениях. На остальных колонках - карты SNR в коронарной (Co), сагиттальной (Sa) и аксиальной (Ax) проекциях. Цветная шкала соответствует значениям SNR.

Эксперименты с привлечением здоровых добровольцев показали, в частности, что для исследования стопы оптимальной является катушка III, а для головы - катушка IV. Катушка I показала хорошие результаты при сканировании всего тела человека [3]. Однако ее чувствительность заметно убывает по мере удаления источника сигнала ЯМР от ее поверхности. Из-за этого сканирование всего тела проводилось для двух укладок испытуемого – в положениях на животе и на спине.

Чувствительность катушки II мало зависит от положения источника сигнала ЯМР внутри нее. Однако ее SNR меньше, чем у других катушек при одинаковых параметрах сканирования и подводимой РЧ мощности. Это связано с ее большими размерами, что обуславливает меньший фактор заполнения и более слабое поле B_1 , которое она генерирует. Чем слабее B_1 , тем меньше FA и, соответственно, отклик спинов. В нашем случае при $\tau=5$ мс и предельной РЧ мощности, подводимой к катушке II (до 2 кВт), имеем: $FA=45^\circ$. Повышать FA за счет увеличения τ представляется нецелесообразным. Во-первых, это снижает скорость сканирования, а во вторых, величина $\tau=10$ мс сопоставима с временем поперечной релаксации ядер ^{23}Na - 10-50 мс. Эти факторы препятствуют достижению высокого SNR. Мы планируем повысить FA путём увеличения B_1 за счет использования более мощного РЧ передатчика и/или перестройки переключателя прием/передача на частоту ^{23}Na ЯМР - 5.6 МГц, поскольку в нынешней (фирменной) конфигурации он оптимизирован для частоты ^1H ЯМР - 21.1 МГц. Тогда можно повысить эффективность не только катушки II, но и остальных.

Исследование поддержано грантами РФФИ 19-29-10015 и 20-52-10004.

ЛИТЕРАТУРА

1. C.A. Schneider, W.S. Rasband, K.W. Eliceiri // Nat Methods. 2012. V. 9(7). P. 671.
2. F. Wetterling, et al. // Phys. Med. Biol. 2012. V. 57(14). P. 4555.
3. N.V. Anisimov et al. // Appl. Magn. Reson. 2019. V. 50. P. 1149.

Времяразрешенная флуоресцентная спектромикроскопия тонкой пленки полупроводниковых коллоидных квантовых точек CdSe/CdS/ZnS

А.И. Аржанов, К.Р. Каримуллин, А.В. Наумов

*Институт спектроскопии Российской академии наук
Московский педагогический государственный университет
arzhanov.artiom@gmail.com*

Полупроводниковые коллоидные квантовые точки (КТ) находят все более широкое применение в современной физике и материаловедении, а также в многочисленных приложениях фотоники. Кроме того, КТ используются в качестве сенсоров в биологии и медицине для визуализации тканей, клеток, вирусов и других микро- и нанообъектов. Широкое распространение КТ в методах характеристики и диагностики материалов самой различной природы обусловлено возможностью связать их спектральные и фотофизические характеристики со свойствами окружающей матрицы. выступают в роли многопараметрических нанозондов, позволяющих получать информацию о структуре твердотельной матрицы на микроскопическом уровне со сверхвысоким пространственным разрешением [1]. При дополнительном использовании методов оптической спектроскопии высокого временного разрешения появляется возможность исследовать внутреннюю динамику, например, изучать кинетику флуоресценции или процессы оптической дефазировки. Одной из разновидностей таких комбинированных методов исследования является FLIM (fluorescence-lifetime imaging microscopy, флуоресцентная томографическая микроскопия) – метод получения изображений, основанный на регистрации различий в скорости затухания флуоресценции разных участков люминесцирующего образца. Методика FLIM используется в качестве метода визуализации в конфокальной микроскопии, двухфотонной микроскопии возбуждения и многофотонной томографии, например, для исследования внутриклеточного рН-фактора [2] и визуализации протеинов [3].

В данной работе была реализована техника TCSPC-FLIM (FLIM с коррелированным счетом одиночных фотонов) на основе многофункционального светосильного конфокального микроскопа – спектрометра [1] и апробирована на примере исследования тонкой пленки полупроводниковых коллоидных квантовых точек. Экспериментальная установка позволяет получать люминесцентное изображение образца с высоким пространственным разрешением, путем сканирования заданной области с размерами 30×30 мкм с шагом 1 мкм по двум перпендикулярным осям, с одновременным измерением интегральной интенсивности и кинетики затухания люминесценции в каждой точке сканирования. Для возбуждения и детектирования кинетики люминесценции использовался фемто-пикосекундный лазер ТЕМА-150 (Авеста, Москва-Троицк) совместно с электронной схемой коррелированного счета фотонов DPC-230 (Becker & Hickl) с временным разрешением до 160 пс. В качестве детекторов применяли лавинные фотодиоды EGG SPCM-PQ-200, работающие в режиме счета фотонов, с квантовым выходом до 60 %, темновым временем 100 нс и темновыми отсчетами на уровне 20 Гц. Исследуемый образец устанавливали на двухкоординатную сканирующую платформу с контроллером EG-100 Stage Controller (NanoScan Tech.) с точностью позиционирования до 0.6 нм.

В качестве исследуемых образцов использовали тонкие пленки полупроводниковых коллоидных квантовых точек CdSe/CdS/ZnS, высаженные из

раствора на поверхность тонкой стеклянной подложки при помощи оригинальной методики [4]. Образцы ранее были изучены методами люминесцентной спектроскопии, когерентного рассеяния света и фотонного эха [5]. При исследовании квантовых точек методами электронной микроскопии была обнаружена большая дисперсия по их размерам, которая может быть причиной формирования широкого неоднородно-уширенного спектра поглощения ансамбля КТ в образце. В данной работе мы реализовали технику времяразрешенной флуоресцентной томографии и получили микроскопическую картину распределения (томограммы) значений интегральной интенсивности сигнала люминесценции, а также значений времени жизни люминесценции T_1 в одних и тех же точках тонкой пленки КТ CdSe/CdS/ZnS, высаженных на стеклянную подложку (рис. 1).

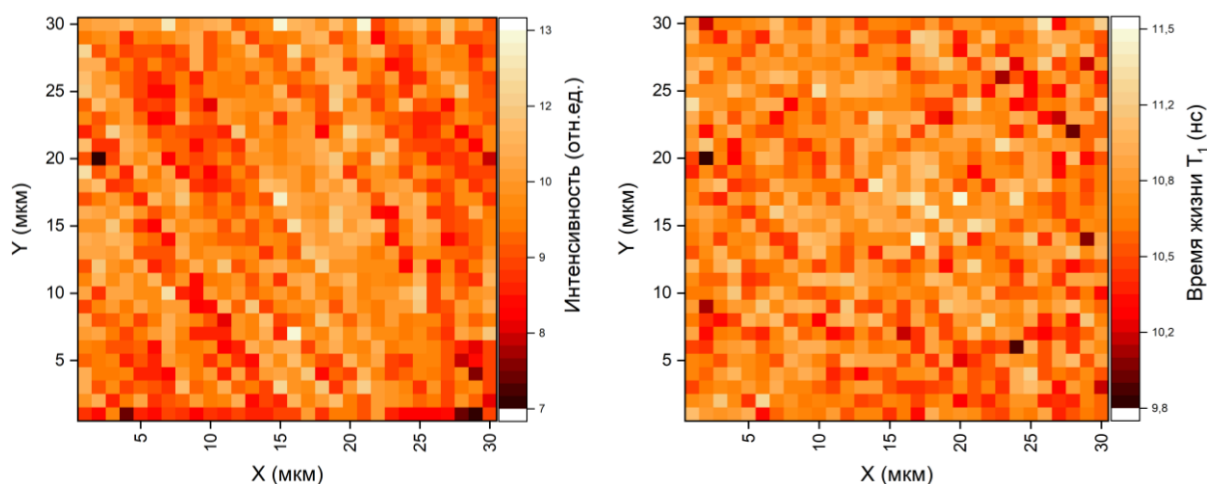


Рис. 1. Люминесцентные томограммы для тонкой пленки КТ CdSe/CdS/ZnS. Распределение значений интегральной интенсивности флуоресценции (слева) и времени жизни люминесценции T_1 (справа).

Из анализа полученных люминесцентных томограмм можно сделать вывод о наличии корреляций между интенсивностью и временем жизни люминесценции: точкам с наименьшей интенсивностью люминесценции соответствуют наиболее короткие времена жизни люминесценции. Более точный анализ наблюдаемых корреляций требует проведения дополнительных исследований.

Авторы благодарят к.ф.-м.н. И.Ю. Еремчева (ИСАН) за помощь в реализации методики TCSPC-FLIM на экспериментальной установке «Многофункциональный люминесцентный наноскоп дальнего поля». Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-02-01121a).

ЛИТЕРАТУРА

1. И.Ю. Еремчев и др. // УФН. 2019. Т. 189. № 3. С. 312.
2. A. Orte et al. // ACS Nano. 2013. V. 7 №. 7. P.6387 .
3. F. Festy и др. // Molec. Biol. 2007. V. 3. № 6. P. 381.
4. K.R. Karimullin et al. // J. Phys. Conf. Ser. 2017. V. 859. Art. № 012010.
5. K.R. Karimullin et al. // Laser Phys. 2019. V. 29. № 12. Art. № 124009.

Взаимосвязь фаз и амплитуд мультипольных компонент акустического поля, рассеянного дискретными неоднородностями

К.В. Дмитриев

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, физический факультет
kdmitrie@lanat.ru

Один из подходов к описанию волновых процессов в неоднородных средах основан на теории рассеяния. Когда волна распространяется в среде, каждый из элементов среды начинает колебаться, становясь источником вторичных волн. Итоговое поле может быть представлено в виде суммы падающего поля, которое создается первичными источниками, и рассеянного поля, которое представляет собой сумму полей, рассеянных всеми элементами среды. Рассеянное поле создается так называемыми вторичными источниками, но при этом сами вторичные источники пропорциональны именно итоговому полю, а не только падающему или только рассеянному полю. Таким образом, задача рассеяния является самосогласованной и требует учета процессов многократного рассеяния между элементами среды.

Для метаматериалов, которые представляют собой упорядоченные (или расположенные хаотически) дискретные неоднородности, помещенные в фоновую среду, такой подход наиболее естественен. В этом случае происходит многократное рассеяние волн на отдельных неоднородностях. Конструкция этих неоднородностей определяет их отклик на падающую волну в виде возникающих вторичных источников поля и, таким образом, оказывает влияние на волновые свойства среды в целом.

Поле, рассеянное каждой отдельной неоднородностью, представимо в виде ряда мультипольных компонент. В системе без нелинейных эффектов их величина линейно зависит от поля, падающего на неоднородность. В представляемой работе из общих соображений решается задача выявления связи между амплитудой и фазой этих рассеянных мультипольных компонент.

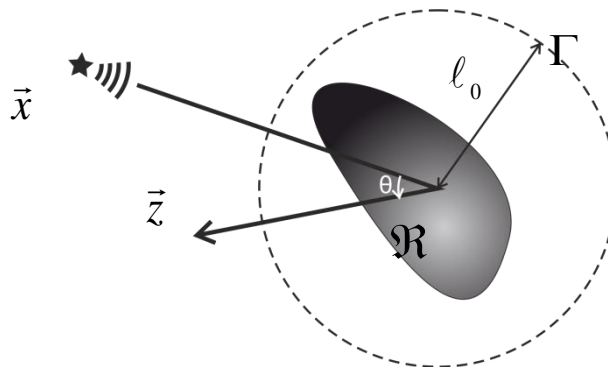


Рис. 1. Геометрия задачи. Неоднородность \mathcal{R} расположена внутри окружности Γ с центром в начале координат. Падающее поле создается первичным источником, находящимся в точке \vec{x} .

Рассматривается двумерная задача, которая при необходимости может быть обобщена и на трехмерный случай. Элемент метаматериала в виде неоднородности \mathcal{R} конечных размеров (рис. 1) расположен вблизи начала координат. Остальное пространство заполнено однородной непоглощающей фоновой средой. Следует отметить, что не делается каких-либо предположений о конструкции элемента метаматериала и уравнениях, описывающих волновые процессы внутри него. Этот элемент может включать источник энергии, различные электроакустические преобразователи, быть нелинейным и т.д.

Пусть единственный монополюный δ -образный первичный источник акустического поля находится в точке $\vec{x} \notin \mathfrak{R}$. Тогда можно построить окружность Γ с центром в начале координат и радиусом $\ell_0 < |\vec{x}|$, которая полностью охватывает элемент метаматериала \mathfrak{R} (рис. 1). Будет рассматриваться монохроматический случай с временной зависимостью полей $\sim \exp(-i\omega t)$. Потенциал падающего поля $\varphi_0^+(\vec{z}, \vec{x})$, которое создает первичный источник (т.е. это потенциал поля в фоновой среде в отсутствие неоднородности) в произвольной точке \vec{z} , удовлетворяет уравнению Гельмгольца. Его решение может быть представлено в виде ряда, содержащего функции Бесселя $J_n(\zeta)$ и Ханкеля $H_n^{(\xi)}(\zeta)$ n -го порядка ξ -го рода ($\xi = 1$ или $\xi = 2$):

$$\varphi_0^+(\vec{z}, \vec{x}) = -\frac{i}{4} \phi \sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{in\theta} H_n^{(1)}(k_0|\vec{x}|) J_n(k_0|\vec{z}|) \quad \text{при } |\vec{z}| < |\vec{x}|, \quad (1)$$

где k_0 – волновое число в фоновой среде, ϕ – нормировочный амплитудный коэффициент источника. Верхний индекс “+” здесь и далее означает, что рассматриваются запаздывающие поля, удовлетворяющие условию излучения Зоммерфельда. Угол $\theta \equiv \angle(\vec{z}, \vec{x})$ между векторами \vec{z} и \vec{x} отсчитывается в направлении против часовой стрелки (рис. 1). Выражение (1) при фиксированном \vec{x} представляет собой разложение падающего поля по мультипольным компонентам, порядок которых задается величиной $|n|$. Поскольку выполнено тождество $J_n(\zeta) \equiv (H_n^{(1)}(\zeta) + H_n^{(2)}(\zeta))/2$, то падающее поле (1) можно представить в виде суммы двух составляющих:

$$\varphi_0^+(\vec{z}, \vec{x}) = -\frac{i}{8} \phi \sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{in\theta} H_n^{(1)}(k_0|\vec{x}|) [H_n^{(1)}(k_0|\vec{z}|) + H_n^{(2)}(k_0|\vec{z}|)] \equiv \varphi_{0\rightarrow}^+(\vec{z}, \vec{x}) + \varphi_{0\leftarrow}^+(\vec{z}, \vec{x}). \quad (2)$$

Здесь $\varphi_{0\rightarrow}^+(\vec{z}, \vec{x}) = -\frac{i}{8} \phi \sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{in\theta} H_n^{(1)}(k_0|\vec{x}|) H_n^{(1)}(k_0|\vec{z}|)$ – при фиксированном \vec{x} это поле, “выходящее” из начала координат; $\varphi_{0\leftarrow}^+(\vec{z}, \vec{x}) = -\frac{i}{8} \phi \sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{in\theta} H_n^{(1)}(k_0|\vec{x}|) H_n^{(2)}(k_0|\vec{z}|)$ – поле, “входящее” в начало координат. Такое отличие этих полей проявляется в том, что зависимость от точки \vec{z} для $\varphi_{0\rightarrow}^+(\vec{z}, \vec{x})$ включает функции Ханкеля только первого рода, а для $\varphi_{0\leftarrow}^+(\vec{z}, \vec{x})$ – только второго рода. Поскольку обе рассматриваемые составляющие являются частями исходного падающего поля $\varphi_0^+(\vec{z}, \vec{x})$, для каждой из них сохранен верхний индекс “+”. Векторы потоков мощности, которые проходят через окружность Γ и соответствуют “входящей” и “выходящей” составляющим, равны по модулю и противоположны по направлению в каждой точке окружности Γ ; поэтому суммарный поток мощности падающего поля через нее равен нулю.

Рассеянное неоднородностью \mathfrak{R} поле φ_{sc}^+ также можно разложить вне \mathfrak{R} в ряд по мультипольным компонентам:

$$\varphi_{sc}^+(\vec{z}, \vec{x}) = -\frac{\phi}{16} \sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{in\theta} H_n^{(1)}(k_0|\vec{x}|) \beta_n^+(\vec{x}) H_n^{(1)}(k_0|\vec{z}|), \quad \vec{z} \notin \mathfrak{R}. \quad (3)$$

Здесь введены коэффициенты рассеяния $\beta_n^+(\vec{x})$, характеризующие вторичные источники $|n|$ -й мультипольности. Они зависят от положения первичного источника \vec{x} . В отличие от выражения (2), ряд (3) содержит только одну “выходящую”

составляющую, которая связана с появлением вторичных источников поля внутри области \mathfrak{R} расположения неоднородности (именно вторичные источники создают рассеянное поле). Суммируя (2) и (3), можно представить полное поле $\varphi^+(\vec{z}, \vec{x}) = \varphi_0^+(\vec{z}, \vec{x}) + \varphi_{sc}^+(\vec{z}, \vec{x})$ в виде $\varphi^+(\vec{z}, \vec{x}) \equiv \varphi_{\rightarrow}^+(\vec{z}, \vec{x}) + \varphi_{\leftarrow}^+(\vec{z}, \vec{x})$, включающем “выходящую” и “входящую” составляющую, причем $\varphi_{\leftarrow}^+(\vec{z}, \vec{x}) = \varphi_{0\leftarrow}^+(\vec{z}, \vec{x})$:

$$\varphi^+(\vec{z}, \vec{x}) = -\frac{i\phi}{8} \sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{in\theta} H_n^{(1)}(k_0|\vec{x}|) \left[\left(1 - \frac{i\beta_n^+(\vec{x})}{2} \right) H_n^{(1)}(k_0|\vec{z}|) + H_n^{(2)}(k_0|\vec{z}|) \right]; \vec{z} \notin \mathfrak{R}; |\vec{z}| < |\vec{x}|. \quad (4)$$

Поток мощности полного поля по направлению внешней нормали $\vec{n}(\vec{z})$ к окружности Γ определяется выражением $W_{\Gamma}^+ = \frac{1}{2} \operatorname{Re} \oint_{\Gamma} p(\vec{z}, \vec{x}) \vec{v}^*(\vec{z}, \vec{x}) \vec{n}(\vec{z}) d\Gamma$. Здесь $p(\vec{z}, \vec{x}) = i\omega\rho_0 \varphi^+(\vec{z}, \vec{x})$ и $\vec{v}(\vec{z}, \vec{x}) = \nabla\varphi^+(\vec{z}, \vec{x})$ – поля акустического давления и колебательной скорости на частоте ω ; ρ_0 – плотность однородной фоновой среды вне \mathfrak{R} ; символ “*” означает комплексное сопряжение. Вычисляя, можно получить

$$W_{\Gamma}^+ = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \left(\left| 1 + \frac{\beta_n^+(\vec{x})}{2i} \right|^2 W_{0,n,\Gamma\rightarrow}^+ + W_{0,n,\Gamma\leftarrow}^+ \right), \quad (5)$$

$$W_{0,n,\Gamma\rightarrow}^+ = -\pi\omega\rho_0\ell_0 \frac{|\phi|^2}{64} |H_n^{(1)}(k_0|\vec{x}|)|^2 \operatorname{Im} \left\{ H_n^{(1)}(k_0\ell_0) \frac{\partial H_n^{(2)}(k_0\ell_0)}{\partial \ell_0} \right\}$$

где и

$$W_{0,n,\Gamma\leftarrow}^+ = -\pi\omega\rho_0\ell_0 \frac{|\phi|^2}{64} |H_n^{(1)}(k_0|\vec{x}|)|^2 \operatorname{Im} \left\{ H_n^{(2)}(k_0\ell_0) \frac{\partial H_n^{(1)}(k_0\ell_0)}{\partial \ell_0} \right\}.$$

Здесь $W_{0,n,\Gamma\rightarrow}^+$ и $W_{0,n,\Gamma\leftarrow}^+$ представляют собой составляющие потока мощности через Γ , которые соответствуют n -му порядку мультипольности для “выходящей” и “входящей” составляющей падающего поля (2), соответственно. Можно заметить, что $W_{0,n,\Gamma\rightarrow}^+ = -W_{0,n,\Gamma\leftarrow}^+$. Тогда, в итоге,

$$W_{\Gamma}^+ = \sum_{n=-\infty}^{\infty} W_{n,\Gamma}^+, \text{ где } W_{n,\Gamma}^+ = \left(\left| 1 + \frac{\beta_n^+(\mathbf{x})}{2i} \right|^2 - 1 \right) W_{0,n,\Gamma\rightarrow}^+. \quad (6)$$

Пусть рассматриваются пассивные неоднородности, т.е. не содержащие внутренних источников энергии. В таком случае поток мощности полного поля W_{Γ}^+ может быть либо равен нулю, либо меньше нуля. Эти два типа неоднородностей будут называться непоглощающими (какой поток мощности входит внутрь области, ограниченной контуром Γ , такой и выходит из этой области; поэтому $W_{\Gamma}^+ = 0$) и поглощающими (выходящий поток меньше входящего из-за поглощения внутри \mathfrak{R} , поэтому $W_{\Gamma}^+ < 0$), соответственно.

Еще одно ограничение будет касаться цилиндрической симметрии, которая понимается как отсутствие зависимости коэффициентов рассеяния от направления на первичный источник: $\beta_n^+(\vec{x}) = \beta_n^+(|\vec{x}|)$ (при $\vec{r}_0 = \vec{0}$). Это условие выполняется для неоднородностей более широкого класса, чем неоднородности с цилиндрически симметричной конструкцией. Например, оно справедливо для слабых борновских

неоднородностей малого волнового размера. Для неоднородностей, удовлетворяющих ему и для любой совокупности первичных источников поля, у которых фиксирован $|\vec{x}| = \text{const}$, выполнено соотношение (6), где коэффициенты $\beta_n^+(\vec{x}) = \beta_n^+$ зависят только от порядка мультипольности n и от $|\vec{x}|$. Выбирая разные совокупности первичных источников, можно создавать падающие поля с произвольной зависимостью $W_{0,n,\Gamma \rightarrow}^+$ от n . Это имеет ряд следствий. Во-первых, поскольку для пассивных неоднородностей $W_\Gamma^+ \leq 0$ (причем $W_\Gamma^+ = 0$, если поглощения нет), то, как следует из (6) и условия цилиндрической симметрии неоднородности, для всех n выполнено $|1 - i\beta_n^+/2|^2 \leq 1$. Это равносильно выражениям

$$i/\beta_n^+ - i/(\beta_n^+)^* \leq -1/2 \text{ или } \text{Im}(1/\beta_n^+) \geq 1/4. \quad (7)$$

Данные условия для неоднородностей малого волнового размера в отсутствие поглощения (тогда в (7) будут строгие равенства) были ранее получены для $n=0$ [1], а также для $n=\pm 1$ [2]. Вводя, по аналогии с [1], амплитуду $|\beta_n^+|$ и фазу ψ_n коэффициента рассеяния $\beta_n^+ = |\beta_n^+| \exp(i\psi_n)$, можно получить из (7) их связь в виде $|\beta_n^+| \leq -4 \sin \psi_n$. Эта связь в отсутствие поглощения ранее обсуждалась в [1–4]. Важным ее следствием является ограниченность коэффициента рассеяния и, тем самым, потока мощности поля, рассеянного неоднородностью рассматриваемого типа.

Поток мощности рассеянного поля через Γ равен $W_{sc,\Gamma}^+ = \frac{1}{2} \text{Re} \oint_\Gamma p_{sc}(\vec{z}, \vec{x}) \vec{v}_{sc}^*(\vec{z}, \vec{x}) \vec{n}(\vec{z}) d\Gamma$. Вычисления, аналогичные предыдущим – однако вместо потенциала (4) используется потенциал (3) – приводят к выражению $W_{sc,\Gamma}^+ = \sum_{n=-\infty}^{\infty} W_{sc,n,\Gamma}^+$, где $W_{sc,n,\Gamma}^+ = |\beta_n^+/2|^2 W_{0,n,\Gamma \rightarrow}^+$. Используя амплитуды и фазы каждого коэффициента рассеяния, можно выразить относительную поглощенную мощность $w_{ab,n,\Gamma}^+ = -W_{n,\Gamma}^+/W_{0,n,\Gamma \rightarrow}^+ = -|\beta_n^+|^2/4 - |\beta_n^+| \sin \psi_n$ и относительную рассеянную мощность $w_{sc,n,\Gamma}^+ = W_{sc,n,\Gamma}^+/W_{0,n,\Gamma \rightarrow}^+ = |\beta_n^+|^2/4$. Эти соотношения, с учетом $|\beta_n^+|/4 \leq -\sin \psi_n \leq 1$, приводят к неравенству $0 \leq w_{ab,n,\Gamma}^+ \leq 2\sqrt{w_{sc,n,\Gamma}^+} - w_{sc,n,\Gamma}^+$. Условие такого типа обсуждалось в [5]. Мощность, поглощенная в неоднородности, неотрицательна и ограничена сверху некоторым предельным значением, однозначно связанным с рассеянной мощностью. Особыми свойствами обладает неоднородность с $\beta_n^+ = -2i$ для всех присутствующих мультипольных компонент n . В этом случае, согласно (4), “выходящее” поле $\phi_{\rightarrow}^+(\vec{z}, \vec{x})$ обращается в ноль, т.е. такая неоднородность является идеальным поглотителем.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №19-12-00098).

ЛИТЕРАТУРА

1. Буров В. А., Морозов С. А. // Акуст. журн. 2001. Т. 47. № 6. С. 751.
2. Дмитриев К. В. // Акуст. журн. 2015. Т. 61. № 6. С. 656.
3. Дмитриев К. В. // Известия РАН. Серия Физическая. 2015. Т. 79. № 12. С. 1700.
4. Дмитриев К. В. // Акуст. журн. 2018. Т. 64. № 2. С. 125.
5. Бобровницкий Ю. И. // Акуст. журн. 2007. Т. 53. № 1. С. 113.

Температурные особенности диэлектрических спектров сегнетоэлектрического кристалла TGS+Cr

А.П. Еремеев^{1,2}, Е.С. Иванова¹, В.В. Гребенев¹, А.Л. Толстихина¹

¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ
«Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия

²Физический факультет Московского государственного университета
им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия

xxx8336@yandex.ru

Триглицинсульфат (TGS), модельный сегнетоэлектрический кристалл, все еще представляет интерес для исследований, несмотря на огромное число работ, посвященных изучению его свойств. Этот интерес в большой степени определяется растущим применением сегнетоэлектриков в создании элементной базы систем обработки и хранения информации. Одним из способов управления свойствами сегнетоэлектриков, как известно, является введение в структуру ростовых примесей. И если диэлектрические спектры номинально чистого TGS, их температурные и частотные особенности достаточно хорошо изучены (см. ссылки в [1]), то для легированных кристаллов информация не достаточно полная. Поэтому задачей данной работы было измерение температурно-частотных зависимостей диэлектрической проницаемости в кристаллах TGS с примесью хрома (TGS+Cr) в широком диапазоне частот и температур, их анализ на основе температурных зависимостей потерь в окрестности фазового перехода и выявление характерных особенностей, связанных с наличием хрома в кристалле.

Кристаллы TGS+Cr были выращены в Институте кристаллографии методом изотермического испарения при температуре, меньшей температуры фазового перехода (T_C). Концентрация ионов хрома в растворе была 5–6 мас. %. Концентрация ионов хрома в образце по данным масс-спектрометрии составила 1.9×10^{-4} мас.%. Перед проведением экспериментов по диэлектрическим измерениям кристаллы отжигали при $T=110^\circ\text{C}$ в течение 2-х часов.

Измерения диэлектрических спектров, а именно, температурно-частотных зависимостей действительной ϵ' и мнимой ϵ'' частей комплексной диэлектрической проницаемости, проводились в диапазоне частот (f) от 10^0 до 10^7 Гц методом импедансной спектроскопии (анализатор импеданса Alpha-A, Novocontrol) в интервале температур от 23°C до 60°C . Скорость изменения температуры составляла 0.036 C/мин или 0.019 C/мин в двух разных экспериментах, спектры снимались через 0.4 или 0.2 градуса соответственно.

Образцы вырезали из кристалла в виде плоскопараллельных пластин площадью 5×5 мм² и толщиной 1 мм, большие грани которых были ориентированы перпендикулярно полярной оси кристалла b (Y). В качестве электродов использовали серебряную пасту.

На рис.1 представлены частотные зависимости действительной части диэлектрической проницаемости $\epsilon'(f)$ кристалла TGS+Cr, измеренные вблизи фазового перехода при нагреве (а) и охлаждении (б). В режиме нагрева сначала имеет место дисперсия дебаевского типа, которая заметно растет при приближении к фазовому переходу (кривые 2, 3 рис.1,а). При дальнейшем увеличении температуры происходит смена механизма дисперсии (кривые 4-6 рис.1,а). Вместо характерного для дебаевской дисперсии уменьшения диэлектрической проницаемости с ростом частоты обнаруживается ее увеличение, а затем спад до отрицательных значений. Подобное

поведение диэлектрического отклика указывает на присутствие в нем резонансной составляющей.

На рис.1,б представлены частотные зависимости $\varepsilon'(f)$ в режиме охлаждения. В параэлектрической фазе дисперсия дебаевского типа отсутствует или крайне мала (например, кривая 6), как и в чистом TGS. По мере приближения к T_C дисперсия, связанная с резонансным вкладом, проявляется значительно сильнее (кривые 3-5). Если режим нагрева характеризуется сменой механизма дисперсии в области фазового перехода, то в режиме охлаждения фазовый переход сопровождается преобладанием в диэлектрическом отклике резонансной составляющей.

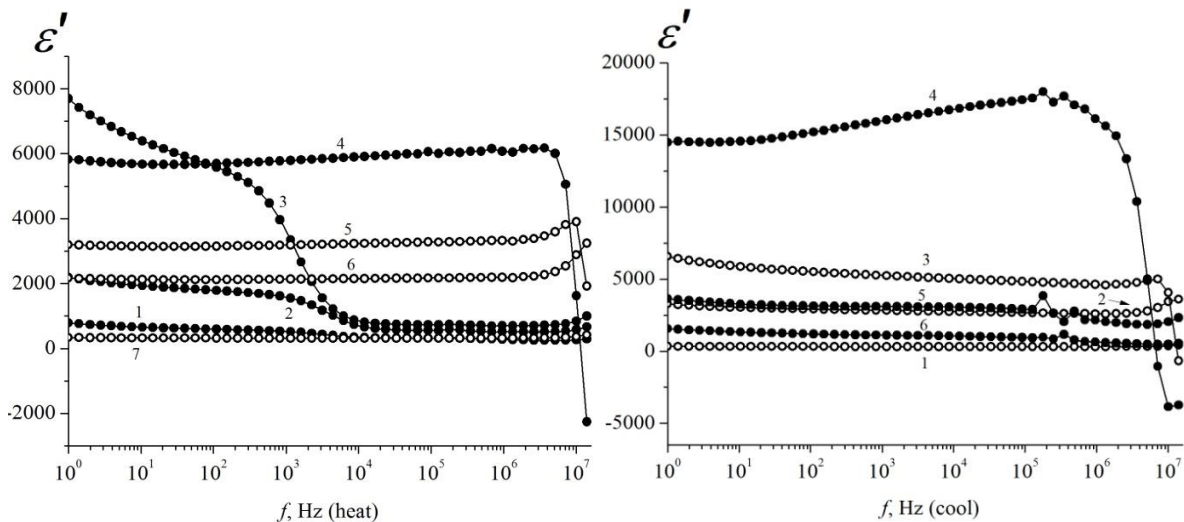


Рис.1. Частотные зависимости $\varepsilon'(f)$ кристалла TGS+Cr в режимах нагрева (а) и охлаждения (б). Номера кривых и соответствующие им температуры $T^{\circ}\text{C}$: 47.8 (1), 48.6 (2), 49.0 (3), 49.4 (4), 49.8 (5), 50.2 (6), 56.8 (7) – режим нагрева; 56.8 (1), 49.6 (2), 49.2 (3), 48.8 (4), 48.4 (5), 47.2 (6) – режим охлаждения.

Также были проведены измерения мнимой части диэлектрической проницаемости (ε''), которая отвечает за диэлектрические потери в диэлектрике. Анализ результатов проводился на основе сопоставления полученных экспериментальных зависимостей $\varepsilon''(T)$ для режимов нагрева (рис.2,а) и охлаждения (рис.2,б) для фиксированных частот. В режиме нагрева четко выделяются две температурные области, в которых ε'' резко возрастают. Первая область, с максимумом ε'' при температуре 49.0°C , лежит в области частот от единиц до десятков кГц, вторая – с максимумом ε'' при температуре 49.4°C включает только высокочастотную часть и лежит в области частот от сотен кГц до десятка МГц. Температурный интервал изменений ε'' лежит в окрестности фазового перехода и составляет около двух градусов. В режиме охлаждения температурные зависимости ε'' имеют несколько иной характер, а именно, максимумы низкочастотных и высокочастотных изменений ε'' имеют место при одной и той же температуре.

В режиме нагрева, когда мы следим за поведением $\varepsilon''(T)$ при подходе к T_C сначала наблюдается низкочастотная дисперсия (до 10^6 Гц), которая определяется измельчением доменов до размеров диполей. Появление резонансной дисперсии в области частот выше 10 МГц, как можно предположить, определяется взаимодействиями в кристалле на молекулярном уровне, имеющими место при структурном фазовом переходе. В режиме охлаждения при подходе к T_C формирование сегнетоэлектрической фазы и структурная перестройка параэлектрической фазы происходят одновременно, в одном температурном интервале, что и отражают температурные зависимости потерь.

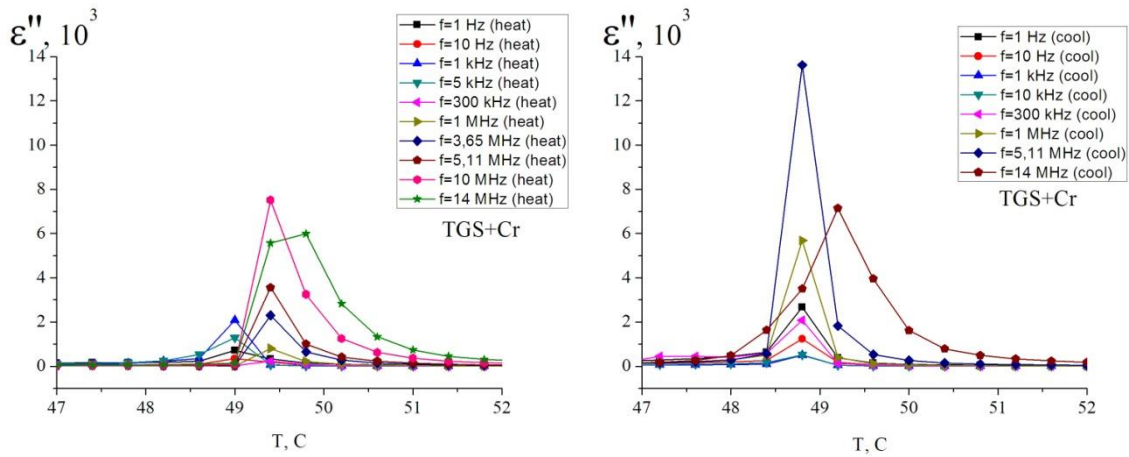


Рис. 2. Температурные зависимости $\epsilon''(T)$ кристалла TGS+Cr для режимов нагрева (а) и охлаждения (б) на фиксированных частотах.

Температурные зависимости позволяют понять причины столь разных диэлектрических откликов ($\epsilon'(f)$) в окрестности температуры фазового перехода в режиме нагрева и охлаждения. Эти отличия могут быть связаны с разными механизмами диэлектрического отклика. В режиме нагрева при подходе к T_C преобладает сначала дебаеподобный отклик, характеризующий разрушение доменной структуры, а затем резонансный, сопровождающий структурный фазовый переход. В режиме охлаждения оба отклика присутствуют совместно при одной и той же температуре из-за перекрытия одного механизма диэлектрического отклика другим.

Для качественного анализа результатов было рассмотрено представление о диэлектрическом резонансе, развитое Санниковым Д.Г. для системы жестких невзаимодействующих диполей в постоянном электрическом поле [2]. Поле ограничивает свободное тепловое вращение молекул, которое при определенных полях переходит от возмущенного вращательного движения к колебанию около постоянного поля. Если на такую систему направить электромагнитное излучение, то будет наблюдаться его поглощение на частотах, отвечающих периодическому движению диполей в постоянном электрическом поле. В твердом теле диполь всегда находится во внутрикристаллическом поле, следовательно, в нем может наблюдаться диэлектрический резонанс. В сегнетоэлектриках, в дополнение к внутрикристаллическому полю, присутствует поле спонтанной поляризации, что делает эти материалы возможными кандидатами на наличие диэлектрического резонанса.

Количественный анализ результатов был проведён с привлечением феноменологической модели динамической проводимости, которая позволяет рассчитывать диэлектрические спектры, учитывая одновременный вклад в диэлектрический отклик разных механизмов дисперсии [3]. В этой модели основными, изменяющимися с температурой характеристиками, являются: резонансная частота ω_0 , затухание γ (параметр, который определяет степень связи диполей, участвующих в диэлектрическом отклике, с основной решеткой – резервуаром) и время локализации диполя τ_R , (параметр, который определяет наличие в среде проводимости, сквозной или динамической).

$$\epsilon'(\omega) = -4\pi \frac{ne^2}{m} \frac{(\gamma^2(1 + \omega^2\tau_R^2) + \gamma\tau_R\omega_0^2(1 - \gamma\tau_R))}{\epsilon_0((\gamma\tau_R(\omega_0^2 - \omega^2) + (\gamma^2 - \omega_0^2))^2 + (\omega\gamma(1 + \gamma\tau_R))^2)} \quad (1)$$

$$\varepsilon''(\omega) = 4\pi \frac{ne^2}{m} \frac{\gamma(\gamma^2(1 + \omega^2\tau_R^2) - \omega_0^2(1 - \gamma\tau_R))}{\varepsilon_0\omega((\gamma\tau_R(\omega_0^2 - \omega^2) + (\gamma^2 - \omega_0^2))^2 + (\omega\gamma(1 + \gamma\tau_R))^2)} \quad (2)$$

По изменению времени локализации от больших значений $\tau_R = \infty$, соответствующих осцилляторному отклику, до очень малых $\tau_R = 0$, соответствующих отклику Друде, можно подбором параметров описать изменение спектров в широком диапазоне частот и температур. В данной работе по формулам [3] и параметрам $\tau_R = 3$ с/рад, $\omega_0 = 4.2 \cdot 10^7$ рад/с, $\gamma = 5.7 \cdot 10^7$ рад/с были рассчитаны частотные зависимости ε' и ε'' для кривой 4 на рис.1,б.

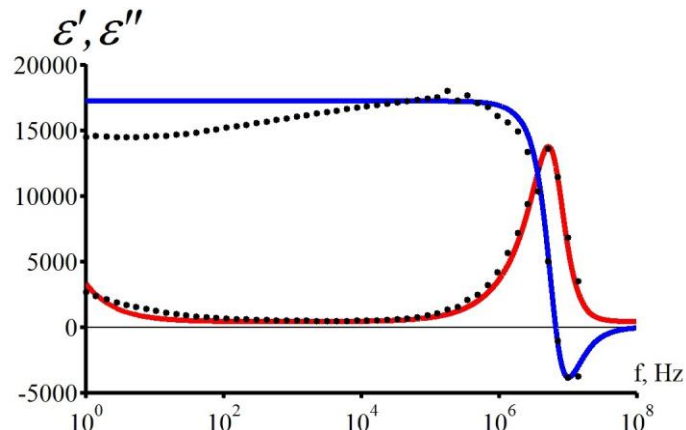


Рис. 3. Частотные зависимости $\varepsilon'(f)$ (синяя кривая) и $\varepsilon''(f)$ (красная кривая) кристалла TGS+Cr в режиме охлаждения для $T = 48.8^\circ\text{C}$: эксперимент (точки) и расчёт (сплошные линии) по формулам (1) и (2), параметры $\tau_R = 3$ с/рад, $\omega_0 = 4.2 \cdot 10^7$ рад/с $\gamma = 5.7 \cdot 10^7$ рад/с).

Результаты расчета, представленные на рис.3, показывают хорошее совпадение эксперимента с расчетными данными, что свидетельствует о применимости модели для анализа диэлектрических спектров.

Итак, изучение температурной эволюции диэлектрических спектров TGS+Cr в широкой области частот позволило обнаружить в них ряд специфических особенностей, отличающих их от спектров номинально чистых TGS [4] и связанных с присутствием примеси хрома в кристалле. Диэлектрические спектры имеют разный характер в режимах нагрева и охлаждения, что наблюдается как для действительной, так и для мнимой частей диэлектрической проницаемости. В режиме нагрева частотные зависимости ε' характеризуются сменой механизма дисперсии в области фазового перехода, а в режиме охлаждения фазовый переход сопровождается преобладанием в диэлектрическом отклике резонансной составляющей, а не дебаевской, как в чистом TGS [4]. Для мнимой части диэлектрической проницаемости в режиме нагрева четко выделяются две области роста ε'' низкочастотная и высокочастотная, которые разделены по температуре. А в режиме охлаждения максимумы низкочастотных и высокочастотных изменений ε'' имеют место при одной и той же температуре. Эта особенность не наблюдалась при исследовании спектров номинально чистых TGS [4].

ЛИТЕРАТУРА

1. М.С. Цедрик Физические свойства кристаллов семейства триглицинсульфата. Минск: Наука и техника, 1986. 216 с.
2. Д.Г. Санников // ФТТ. 1967. Т.9. Вып. 10. С. 2854.
3. А.А. Волков и др. // ФТТ. 1990. Т.32. №2.С. 1.
4. Г.И. Овчинникова и др. // ФТТ. 2016. Т.58. №11. С. 2164.

Влияние способа синтеза и термической обработки на микроструктурные и электромагнитные свойства никель-цинковых ферритов

Д. А. Каликинцева¹, В. Ю. Бузько², С. А. Вызулин¹, А. И. Горячко²,
Е. Л. Мирошниченко¹

¹ Краснодарское высшее военное училище имени генерала армии С.М. Штеменко

² Кубанский государственный университет

delson17@yandex.ru

Исследования электромагнитных свойств представителей семейства никель-цинковых ферритов обусловлены перспективностью использования таких магнитных материалов в качестве магнитных компонентов радиопоглощающих покрытий. Никель-цинковые ферриты состава $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ с высокой магнитной и диэлектрической проницаемостями могут быть использованы как в виде спеченной керамики, так и в составе композитов на основе полимерных матриц. Такие композиты, в зависимости от типа используемого полимера и магнитного радиопоглощающего ферритового наполнителя, отличаются высокой структурной прочностью, а также хорошей температурной и химической стойкостью, и значительными радиопоглощающими свойствами в различных частотных диапазонах.

Способ синтеза и последующая термическая обработка влияют не только на микроструктуру ферритов, но и на их радиопоглощающие характеристики [1]. Значения магнитных и диэлектрических проницаемостей [2, 3] ферритов, а также их ФМР-характеристик [4–6] зависят от способа синтеза и температуры последующего отжига материалов. Преимущество низкотемпературных способов синтеза в том, что в результате этих синтезов образуются порошки ферритов, состоящие из наноразмерных частиц. Микроструктурные и магнитные свойства наноразмерных ферритов могут варьироваться в широких пределах, в зависимости от условий последующей термической обработки [7–9]. Целью настоящей работы является исследование радиопоглощающих свойств представителей семейства никель-цинковых ферритов и их зависимости от способа синтеза и термической обработки.

1. Экспериментальная часть

Образцы порошков феррита с формулой $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ (где $x=0.25$ и 0.5) синтезированы золь-гель нитрат-цитратным и пирохимическим нитрат-мочевинным способами. Нитраты металлов $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (ч.д.а.), $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (ч.д.а.) и $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (ч.д.а.) являлись исходными материалами. Лимонная кислота (ч.д.а.) для нитрат-цитратного синтеза и мочевины (х.ч.) для нитрат-мочевинного синтеза использовались в качестве органических топливных комплексообразователей.

В процессе нитрат-цитратного синтеза исходные материалы при смешении растворялись в бидистиллированной воде и постепенно подогревались до выпаривания воды и образования металлокомплексного геля при температуре около 120 °С. При дальнейшем нагревании при температуре около 350 °С гель постепенно выгорал с образованием порошка с наноразмерными гранулами феррита. При нитрат-мочевинном синтезе исходные материалы перемешивались в ступке без добавления воды до образования вязкой смеси, переносились в керамический тигель и постепенно нагревались со скоростью около 10 °С·мин⁻¹. Самовозгорание реакционной смеси и образование порошка с наноразмерными гранулами феррита происходило при достижении температуры 300 – 350 °С.

Образцы синтезированных ферритов отжигались при температурах 500 и 900 °С. Процесс отжига происходил в трубчатой печи с электронным контролем температуры. Нагрев образца до температуры отжига происходил в течение 30 мин, а сам отжиг – в течение одного часа.

Исследования микроструктуры образцов $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ (где $x=0.25$), полученных двумя способами синтеза без отжига и с отжигом при температурах 500 и 900 °С, проведены методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе «JEOL JSM 7500F». Средний диаметр наночастиц определяли на основании анализа нескольких микрофотографий для 350–550 измеренных наночастиц.

Изготовлены образцы композитов на основе ферритов и парафиновой матрицы. Содержание ферритового наполнителя 60 % при толщине композитов – 9 мм. Коэффициенты отражения ($K_{отр}$) для композитов феррит/парафин измерены с использованием векторного анализатора цепей «Deerace KC901V» коаксиальным методом в короткозамкнутой линии в частотном диапазоне 0.015–7 ГГц. Величина параметра $K_{отр}$ характеризует радиопоглощающие свойства вставки в коаксиальный тракт. Для использованной схемы эксперимента $K_{отр}$ определяется в основном энергией отраженных волн (энергия падающей волны поддерживалась постоянной). Затухание электромагнитных волн в образце приводит к уменьшению энергии волны, отраженной от границы вставка – металл короткозамыкателя.

2. Результаты

Средний диаметр наночастиц феррита, синтезированного нитрат-цитратным способом, без отжига составляет 12 ± 2 нм, для нитрат-мочевинного синтеза – 30 ± 7 нм.

Наблюдаемые различия в размере наночастиц можно объяснить тем, что при нитрат-мочевинном способе синтеза феррит образуется в результате возгорания реакционной смеси со значительным тепловыделением [10, 11]. Нитрат-цитратный синтез ферритов, в отличие от нитрат-мочевинного, происходит при более низкой температуре реакционной смеси без значительного тепловыделения [12].

Одночасовой отжиг при $T=500$ °С, приводит к небольшому увеличению среднего размера наночастиц феррита, синтезированного обоими методами синтеза (табл.). Последующий одночасовой отжиг при $T=900$ °С, приводит к увеличению среднего размера наночастиц феррита, синтезированного нитрат-цитратным способом, в большей степени, чем в случае нитрат-мочевинного синтеза (табл. 1).

Табл. 1 Средний размер частиц порошков ферритов состава $Ni_{0,25}Zn_{0,75}Fe_2O_4$, синтезированных нитрат-цитратным и нитрат-мочевинным способами

Образец	350ц	500ц	900ц	350м	500м	900м
d , нм	12 ± 2	13 ± 3	100 ± 30	30 ± 7	32 ± 8	83 ± 15

Увеличение температуры отжига до 900 °С приводит к увеличению радиопоглощающих свойств у образцов ферритов при $x=0.25$ и 0.5 при нитрат-цитратном синтезе (рис. 1). При нитрат-мочевинном синтезе отжиг приводит либо к ухудшению радиопоглощающих свойств никель-цинкового феррита ($x=0.25$), либо не оказывает существенного влияния на указанные свойства ($x=0.5$). Указанные различия влияния отжига на радиопоглощающие свойства при различных способах синтеза объясняются различиями влияния отжига на увеличение размера частиц феррита, синтезированного различными способами.

Сравнение частотных зависимостей $K_{отр}$ для образцов различного состава показало, что при $x=0.5$ радиопоглощающие свойства образцов ферритов выше по сравнению с ферритом при $x=0.25$. При аналогичных способах синтеза и температурах отжига $K_{отр}$ в точке минимума для образца при $x=0.5$ достигает значений на 2–10 дБ меньше по сравнению с составом при $x=0.25$.

Максимальные радиопоглощающие свойства наблюдаются у образца при $x=0.5$, синтезированного нитрат-цитратным способом и отожженного при $T=900$ °С ($K_{отр} \approx -12$ дБ). Образец при $x=0.5$, синтезированный нитрат-мочевинным способом, является перспективным в качестве РПМ так как проявляет достаточно высокие радиопоглощающие свойства без отжига ($K_{отр} \approx -10$ дБ).

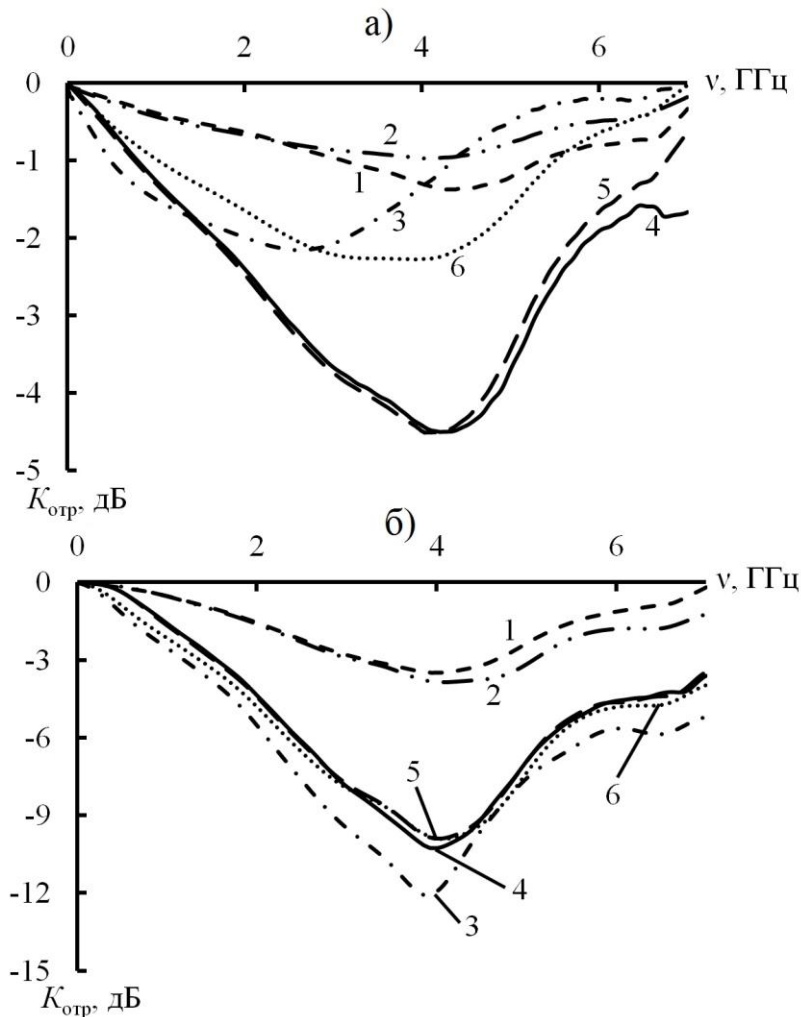


Рис. 1 Спектры отражения композитов на основе ферритов составов а) $Ni_{0.25}Zn_{0.75}Fe_2O_4$ и б) $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ синтезированных нитрат-цитратным способом без отжига (1) и отожженных при температурах 500 (2) и 900 (3) °С и нитрат-мочевинным способом без отжига (4) и отожженных при температурах 500 (5) и 900 (6) °С

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для образцов никель-цинковых ферритов установлено, что состав, способ синтеза и условия термообработки существенно влияют на их радиопоглощающие свойства, а именно:

1) образцы, синтезированные нитрат-цитратным способом отличаются меньшим размером частиц, по сравнению с образцами, синтезированными нитрат-мочевинным способом. Отжиг способствует увеличению размера частиц образцов, синтезированных нитрат-цитратным способом, в большей степени по сравнению с образцами, синтезированными нитрат-мочевинным способом;

2) увеличение температуры отжига порошка наноразмерного феррита приводит к увеличению радиопоглощающих свойств при нитрат-цитратном синтезе, и ухудшению либо отсутствию изменений – при нитрат-мочевинном синтезе;

3) образцы состава $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ отличаются более высокими радиопоглощающими свойствами, по сравнению с ферритом состава $\text{Ni}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

Таким образом, наноразмерный феррит состава $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, синтезированный нитрат-мочевинным способом без отжига является перспективным радиопоглощающим материалом как в области низких, так и в области высоких частот ближнего СВЧ диапазона, что ранее было обнаружено авторами в работе [11].

ЛИТЕРАТУРА

1. Phadatare M. R., Salunkhe A. B., Khot V. M. et al. // J. Al. Comp. 2013. № 546. P. 314.
2. Peng C.-H., Hwang C.-C., Wan J. et al. // Mat. Sc. Engin. 2005. В. № 117. P. 27.
3. Gao P., Rebrov E. V., Verhoeven T. M. W. G. M. et al. // J. Appl. Phys. 2010. № 107. 044317.
4. Valenzuela R., Beji Z., Herbst F. et al. // J. Appl. Phys. 2011. № 109. 07A329.
5. Bhattacharjee K., Pati S. P., Das G. C. // J. Appl. Phys. 2014. № 116. 233907.
6. Rao B. P., Kim C.-O., Kim C. et al. // IEEE Trans. Magnet. 2006. Vol. 42. № 10. P. 2858.
7. Costa A. C. F. M., Diniz A. P., Silva V. J. et al. // J. Al. Comp. 2009. № 483. P. 563.
8. Amiri Gh. R., Yousefi M. H., Aboulhassani M. R. et al. // Dig. J. Nanomat. Biostr. 2010. Vol. 5. № 3. P. 719.
9. Reddy M. P., Madhuri W., Reddy N. R. et al. // J. Electroceram. 2012. № 28. P. 1.
10. Вызулин С.А., Бузько В.Ю., Каликинцева Д.А. и др. // Известия РАН. Серия физическая. 2018. Т. 82. № 11. P. 1590.
11. Вызулин С. А., Бузько В. Ю., Скуднев В. Ю. и др. // Сборник конференции «Электромагнитное поле и материалы». Москва, 2017. С. 337.
12. Вызулин С.А., Каликинцева Д.А., Мирошниченко Е.Л. и др. // Известия РАН. Серия физическая. 2018. Т. 82. № 8. P. 1045-1047.

Снижение контраста фоточувствительности неоднородных $N^+-P(N)-P^+$ структур кремния, измеряемого при освещении всей поверхности $P-N$ перехода

О.Г.Кошелев.

Физический факультет Московского государственного университета.

В настоящее время наиболее распространёнными являются солнечные элементы (СЭ), базовые части которых состоит из пластин монокристаллического (с-Si) или микрокристаллического (mc-Si) кремния. На их поверхностях создаются сильно легированные слои p и n типа, обозначаемые как p^+ и n^+ . КПД таких СЭ определяются в первую очередь фоточувствительностью, зависящей от величины эффективного времени жизни ($\tau_{эф}$) неравновесных носителей заряда (ННЗ) в базовой области. Значения $\tau_{эф}$ зависят от величины времени жизни в объеме базовой области и скорости поверхностной рекомбинации на её тыльной стороне. Для получения максимального КПД фоточувствительность и соответственно $\tau_{эф}$ должны быть максимальными и практически одинаковыми по всей площади как исходных пластин, так и СЭ [1, 2]. На готовых СЭ эти параметры легко определяются по измерениям тока короткого замыкания при сканировании поверхности $p-n$ перехода лучом света с энергией квантов ($h\nu$) больше ширины запрещенной зоны кремния (E_g). Время измерений этих параметров существенно сокращается при использовании метода, основанного на инжекции ННЗ током через $p-n$ переход в базовую область СЭ и измерении равномерности интенсивностей люминесцентного излучения по ее площади [3]. Это излучение в основном происходит в области 850-1250 нм.

Для определения распределения значений $\tau_{эф}$ по площади исходных пластин кремния (сокращенно карты $\tau_{эф}$) широко используются методы, основанные на измерении нестационарной фотопроводимости по поглощению или отражению СВЧ волн (MDP-Microwave detected photoconductivity). При этом для возбуждения ННЗ используется сканирование поверхности лучом лазера также при $h\nu > E_g$ [4].

Однако возникновение областей с низкой фоточувствительностью возможно не только при выращивании слитков кремния, но и в процессе нанесения на пластины n^+ и p^+ слоев, т.е. до нанесения омических контактов и просветляющих покрытий. Контроль фоточувствительности на этом этапе представляет интерес для своевременной отбраковки структур с недостаточными значениями $\tau_{эф}$ и, тем самым, для снижения стоимости процесса изготовления СЭ. Применение СВЧ методов для контроля значений $\tau_{эф}$ в этом случае не эффективно, так как сильно легированные слои приводят к резкому уменьшению глубины модуляции СВЧ волны. Практически последующий контроль качества СЭ производят только после окончательного их изготовления [5].

Для определения карты $\tau_{эф}$ в $n^+-p(n)-p^+$ структурах без контактов был разработан фотолюминесцентный метод, отличающийся от электролюминесцентного тем, что инжекция ННЗ производится не током, а светом при $h\nu > E_g$. В работе [6] для этого использовался лазерный диод с длиной волны 815 нм мощностью 15 Вт, освещавший площадь 8.5×8.5 см². Это соответствует примерно такой же интенсивности, как от Солнца. Освещение пластины может производиться либо со стороны регистрации излучения, либо с противоположной стороны. Значения $\tau_{эф}$ вычислялись по отношениям интенсивностей фотолюминесценции и освещения. Время формирования изображения с разрешающей способностью 130 мкм составляло 1.5 сек. Чтобы избежать ошибок, связанных с точностью определения интенсивности зондирующего света, в работе [2] был разработан метод, основанный на измерении отношений интенсивностей двух

фотолюминесцентных изображений (PLIR-Photo Luminescence Intensity Ratio), соответствующих двум разным длинам волн. В данной работе для этого использовались лазеры на 915 и 1030 нм. Чтобы свет от лазера не попадал на приемную фотокамеру, перед ней устанавливался фильтр, не пропускающий излучения лазеров.

Попытка обнаружить контраст фотопроводимости СЭ из монокристаллического кремния была предпринята в [8]. Зондирование производилось с помощью СВЧ микроскопа ближнего поля (near field microwave microscope – NFMM) на частоте около 4.1 ГГц с разрешающей способностью около 10 мкм. Хотя контраст СВЧ проводимости в отсутствие света чётко регистрировался, контраст СВЧ фотопроводимости практически не наблюдался.

При освещении всей поверхности неоднородных $n^+p(n)-p^+$ структур проблема правильности определения контраста фоточувствительности связана с токами по n^+ и p^+ слоям между участками, у которых напряжения холостого хода (V_{oc}) различаются. Благодаря наличию n^+ и p^+ слоев ННЗ из участков с большими значениями V_{oc} экстрагируются и инжектируются в участки с меньшими значениями V_{oc} . В результате контраст фото эдс и времен релаксации фотопроводимости (τ) в базовой области сглаживаются. Согласно расчетам [7], для СЭ толщиной 0.4 мм и временем жизни ННЗ в базе 100 мкс снижение напряжения на 35 мВ приводит к снижению τ примерно в 3 раза. С увеличением времени жизни ННЗ значения τ ещё более снижаются.

Цель настоящей работы – экспериментально и путем численных расчетов рассмотреть изменения распределения фото эдс по площади равномерно освещаемого $p-n$ перехода неоднородной кремниевой $n^+p(n)-p^+$ структуры, связанные с величиной сопротивления между участками разной фоточувствительности, соотношения их площадей и интенсивностью освещения вследствие токов по n^+ и p^+ слоям.

В настоящей работе измерения проводились на модели неоднородной $n^+p(n)-p^+$ структуры, состоящей из двух солнечных кремниевых элементов (СЭ1 и СЭ2) площадью по 4 см². При расчетах зависимостей их токов J от напряжений V использовалась следующая формула

$$J = S \left[j_s \left(\exp \frac{qV}{AkT} - 1 \right) - j_{sc} \right]$$

Здесь S – площадь СЭ, j_{sc} и j_s – плотности их токов короткого замыкания и насыщения, A_1 и A_2 – численные коэффициенты, q - заряд электрона, k - постоянная Больцмана, T – температура. Значения токов насыщения и коэффициентов «А» этих СЭ измерялись непосредственно при использованных интенсивностях освещения. Эти СЭ были соединены между собой резистором. Значение $\tau_{эф}$ базовой области СЭ2 было предварительно снижено примерно в 100 раз путем облучения быстрыми электронами. Освещение производилось от лампы накаливания мощностью 60 Вт с расстояний $L=0.25, 0.5$ и 1 м. На рис.1 приведены измеренные (точки) и расчетные (кривые) зависимости напряжений на обоих СЭ от величины сопротивления R соединяющего их резистора. Сплошные кривые (1,3) и зачернённые точки (1,3) соответствуют СЭ1, а штриховые кривые (2,4) и светлые точки (2,4) соответствуют СЭ2. Семейство верхних кривых (с индексами 1,2) соответствует максимальной интенсивности освещения, а нижних (с индексами 3,4) - минимальной, в 16 раз меньшей. В пределах точности измерений расчетные данные согласуются с экспериментальными результатами. Напряжения на обоих СЭ практически постоянны при $R>10$ кОм. При этом с ростом интенсивности света отношение напряжений на СЭ1 к СЭ2 снижается в 4 раза (от $V_3/V_4=6$ до $V_1/V_2=1.5$). Это означает, что для получения высокой точности определения неоднородностей в значениях $\tau_{эф}$ измерения контраста фоточувствительности нужно проводить при напряжениях на СЭ менее 300 мВ. С уменьшением R эти отношения

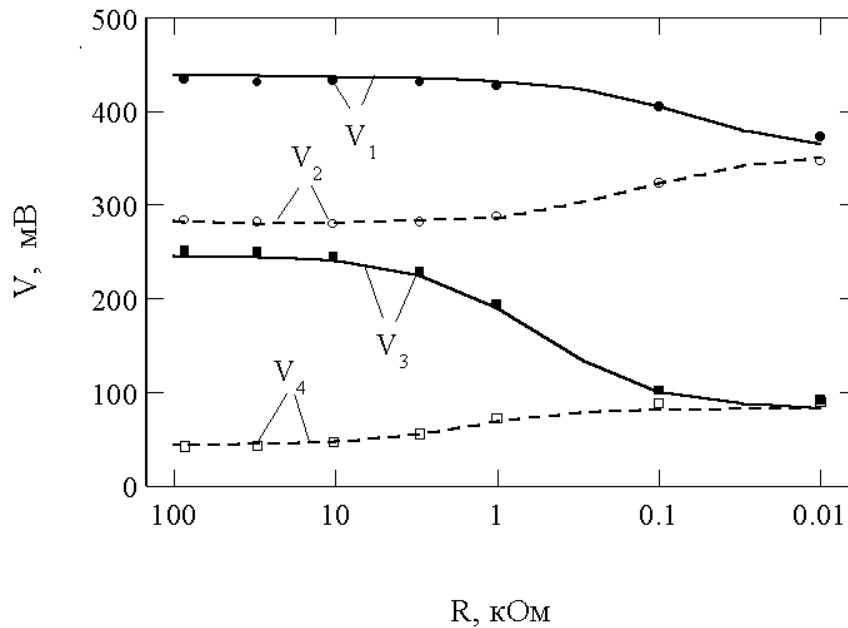


Рис.1 Измеренные (точки) и расчетные (кривые) зависимости напряжений на СЭ1 ($V_{1,3}$) и на СЭ2 ($V_{2,4}$) от величины сопротивления R , соединяющего их резистора. Подробности в тексте.

уменьшаются. Например, при $R=300$ Ом $V_3/V_4=1.7$, а $V_1/V_2=1.4$, т.е. шунтирующее влияние R становится заметным, а значение контраста фоточувствительности существенно занижается.

На величину снижения измеряемого контраста фоточувствительности существенно влияет также соотношение площадей участков с разными значениями $\tau_{эф}$. Расчеты таких снижений производились при тех же значениях параметров СЭ, что и для рис.1. Например, при низкой интенсивности освещения ($L=1$ м), соответствующей кривым 1 и 2 рис.1, уменьшение S_2/S_1 от 1 до 0.1 приводит к снижению отношения V_1/V_2 на 30% при $R=30$ кОм и в 2 раза при $R=3$ кОм. Таким образом для получения истинных значений контраста фоточувствительности кремниевых $n^+p(n)-p^+$ структур нужно учитывать токи по n^+ и p^+ слоям.

ЛИТЕРАТУРА

1. van Wezep D.A., van der Velden M.H.L., Bosra D.M., Bosh R.C.M. // Proc. 26th European Photovoltaic Solar Energy Conference; the most inspiring platform for the global PV Solar Sector. (Hamburg, Germany, 5–9 September 2011). Munich: WIP-Renewables, 2011. P. 1423.
2. Chung D., Mitchell B., Juhl M.K., Abbott M., and Trupke T. // 2018. IEEE Journal of Photovoltaics. V. 8, № 4. P.943-951. DOI: 10.1109/JPHOTOV. 2018.2831449.
3. Wurfel P., Trupke T., Puzzel T., E.Shaffer E., Glunz S.W. //2007. J. Appl. Phys. V.101. No.12. art.No123110-1 - 123110-10]. DOI: 10.1063/1.2749201
4. Palais O., Gervais J., Clere L., Martinuzzi S. //Materials Science and Engineering. 2000. B71. P.47-50.
5. <http://solar-front.livejournal.com/11644.html>
6. Trupke T., Bardos R.A., Schubert M.C. and Warta W. //2006. Appl. Phys. Let. 89. 044107. DOI: 10.63/1.2234747.
7. Кошелев О.Г. // Изв. РАН. Сер. физ. 2017. Т. 81. № 1. С. 41.
8. Hovsepyan A., Babajanyan A., Sargsyan T., Melikyan H., Kim S., Kim J., Lee K., Friedman B. //2009. J. Appl. Phys. V. 106. P. 114901.

Уточнение скоростей реакций пиролиза этана

О.И. Топор¹, А.А. Белов^{1,2}, И.А. Федоров¹

¹МГУ им. М.В. Ломоносова

²РУДН

topor.oi15@physics.msu.ru aa.belov@physics.msu.ru igorfedorov0997@gmail.com

Проблема. Важную роль в химической промышленности играют низшие олефины – этилен и пропилен. Они используются для производства полиэтилена, полипропилена, этанола, ацетона, фенола, лаков, растворителей и т.д. Основным способом получения олефинов является процесс термического разложения (пиролиза) углеводородов в ходе нефтепереработки. Простейшим таким процессом является термическое разложение этана. Этот процесс имеет большую практическую значимость.

Для решения этих задач (в частности, при разработке новых химических реакторов) широко применяется численное моделирование. При этом используют сложные газодинамические коды, в которые входят уравнения кинетики химических реакций. Результат такого моделирования сильно зависит от используемых данных по скоростям химических реакций.

Обработка экспериментальных данных. Наиболее надежным источником данных по скоростям химических реакций являются эксперименты. В них получают значение скорости реакции $K(T)$ при фиксированных температурах и давлениях.

Как правило, по каждой реакции имеется много экспериментальных работ различных авторов, причем диапазон условий в них частично перекрывается, частично различается. Обычно каждый автор производит обработку своих измерений, используя аппроксимирующую формулу обобщенного аррениусовского типа

$$K(T) = AT^n \exp(-E/T) \quad (1)$$

Здесь A , n , E – подгоночные параметры. Из-за неизбежных погрешностей эксперимента результаты различных авторов отличаются друг от друга, причем нередко значительно.

Чтобы нивелировать индивидуальные отклонения отдельных экспериментов, применяют совместные обработки данных из большого количества разных источников (см., например, [1,2]). Однако в таких обработках остается неясным, с какой точностью получаются коэффициенты обобщенной формулы Аррениуса. Коэффициенты, даваемые разными коллективами, могут отличаться. В этих работах иногда делаются экспертные оценки точности полученных коэффициентов и коридоров достоверности полученных кривых, однако аккуратный статистический анализ отсутствует.

В работе [3] предложен метод совместной обработки таких экспериментальных данных, который впервые позволил помимо аппроксимаций находить статистически достоверные оценки их точности. Этот метод обеспечивает отличную точность совместной аппроксимации данных из различных источников.

Система реакций пиролиза этана представлена в табл. 1 [4]. Здесь звездочка * обозначает радикал (то есть наличие неспаренного электрона у атома С). Эта система реакций включает минимально возможное число стадий и адекватно описывает пиролиз этана как при низких конверсиях, так и при высоких [4].

По четырем реакциям (реакция $C_3H_7^* + C_2H_4 \rightarrow C_3H_5^* + C_3H_6$ и три реакции с участием бирадикала $^*C_2H_4^*$) известны только теоретические оценки скорости. В этих случаях теоретические формулы усреднялись методом виртуального эксперимента [5]. При нахождении скоростей реакций по теории переходного состояния используется ряд подгоночных параметров, значения которых зависят от условий конкретного

эксперимента. Поэтому среднее от нескольких таких выражений применимо в более широком диапазоне температур, чем исходные формулы.

База данных. В данной работе с использованием метода [3] проведена обработка экспериментальных данных по скоростям системы реакций, описывающей пиролиза этана. Результаты этой обработки приведены в табл. 1. Они включены в базу данных ТЕФИС, разрабатываемую в Институте прикладной математики им. М.В. Келдыша РАН [5].

Для тех реакций, по которым имеются экспериментальные данные, точность наших аппроксимаций составила от 1% до 25%. Эти оценки статистически достоверны и получены в результате математически строгой процедуры. Такую высокую точность удалось получить за счет совместной обработки большого количества данных.

Для реакций, по которым отсутствуют экспериментальные данные, полученная погрешность $K(T)$ может интерпретироваться как оценка точности исходных теоретических моделей (как правило, различных вариантов теории переходного состояния). Видно, что эта точность заметно хуже, чем точность самих экспериментов.

Табл. 1. Система реакций, описывающих пиролиз этана

Реакция	ΔT , К	$\lg A$	E , эВ	N	ΔK , %
$C_2H_6 \rightarrow 2CH_3^*$	777-2108	1.62	3.05	297	15
$CH_3^* + C_2H_6 \rightarrow CH_4 + C_2H_5^*$	162-1143	9.10	0.529	77	8
$C_2H_5^* \rightarrow C_2H_4 + H$	672-914	2.86	1.35	23	9
$H + C_2H_6 \rightarrow H_2 + C_2H_5^*$	280-1480	11.08	0.410	89	4
$H + C_2H_4 \rightarrow C_2H_5^*$	198-825	11.79	0.664	299	4
$CH_3^* + C_2H_4 \rightarrow C_3H_7^*$	353-502	4.65	0.319	23	3
$C_3H_7^* \rightarrow CH_3^* + C_2H_4$	538-805	2.33	0.95	24	25
$2C_2H_5^* \rightarrow C_2H_4 + C_2H_6$	203-343	11.861	-	5	1
$C_3H_7^* + C_2H_4 \rightarrow C_3H_5^* + C_3H_6$ (□)	300-2500	8.6	0.30	-	50
$CH_3^* + C_2H_4 \rightarrow CH_4 + C_2H_3^*$	672-776	3.600	0.080	50	1
$CH_3^* + C_2H_3^* \rightarrow CH_4 + C_2H_2$	300-900	13.39	-	19	15
$C_2H_3^* + H \rightarrow C_2H_2 + H_2$	213-298	13.47	-	8	5
$C_2H_4 \rightarrow ^*C_2H_4$ (□)	400-1500	-1.23	2.64	-	20
$^*C_2H_4 + C_2H_6 \rightarrow CH_3^* + C_3H_7^*$ (□)	400-1500	2.85	2.21	-	25
$^*C_2H_4 \rightarrow C_2H_4$ (□)	900-1100	10.2	-	-	600

ЛИТЕРАТУРА

1. NIST Chemical kinetics database. Standard reference database 17-2Q98. 1998. - NIST. Gaithersburg. MD. USA. <http://kinetics.nist.gov/kinetics/>
2. Baulch D.L. et al. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2005 Vol. 34, No. 3, 2005, 757.
3. Nurislamova L.F et al. // Chem. Product Process Model. 2014. Vol. 9. No. 2. P. 143.
4. Belov A.A. et al. // Fusion Engineering and Design. 2019. Vol. 141. P. 51.
5. Калиткин Н.Н. и др. База данных ТЕФИС. ИПМ им. М.В. Келдыша РАН, Москва. <http://tefis.keldysh.ru>, <http://tefis.ru>

Среда с ион-дипольным превращением частиц для моделирования свойств жидкой воды

С.В. Чучупал, В.С. Ноздрин, А.А. Волков

ФИЦ «Институт общей физики имени А.М. Прохорова Российской академии наук»
MirrorMan@yandex.ru

Анализируется устойчивость модельной ион-дипольной среды со структурными свойствами жидкой воды. В модель заложена возможность тепловых соударений составляющих среду частиц и их ион-дипольных взаимопревращений. Ранее были найдены условия (сформулированы постулаты), при которых модельная среда проявляет электрические и транспортные свойства, близкие к свойствам жидкой воды. В докладе сообщается, что эти условия распространяется и на когезию.

Исследование межмолекулярных взаимодействий в веществе составляет одну из базовых тем физики конденсированного состояния. Отдельной строкой в списке механизмов числится водородная связь (ВС). Она осуществляется между молекулами с обязательным присутствием протона. Такой тип связи характерен, в первую очередь, для биологических систем, но не только. Он реализуется ещё и в целом ряде сегнетоэлектриков, которые так и называются — «сегнетоэлектрики с водородной связью» (KDP, RS, TGS и др.). Благодаря малой массе, отсутствию электронной оболочки и значительному кулоновскому полю протоны распределяются в объёме по молекулам так, что вместе с электронами понижают энергию конденсата и являются связующим фактором вещества.

Особенно важную роль ВС сетка играет в моделях конденсированной воды. Малость молекул воды делает сетку густой и плотной и потому особенно значимой в формировании свойств. Практически все специфические свойства воды и в жидкой, и в твёрдой фазах связываются с особенностями динамики сетки ВС. С середины 70-х гг. такой подход получил мощную поддержку со стороны компьютерных методов моделирования. И экспериментальные, и теоретические разработки сегодня сопровождаются компьютерными расчётами по коммерчески доступным программам. Таким способом проверяется достоверность результатов, выясняются детали молекулярных процессов и намечаются пути новых исследований.

Простота химического состава воды, продолжительное изучения, богатство экспериментального материала и интенсивность предпринимаемых усилий давно, казалось бы, должны были дать ясную картину межмолекулярных взаимодействий, имеющих место в воде. В изучении ВС вода в таком случае могла бы быть модельным объектом. Однако этого не происходит. Наоборот, по мере изучения ВС возникает всё больше вопросов [1]. Обострилась давняя проблема самого определения ВС. Цитируем: «There is no direct physical HB observable, and there is arbitrariness in the choice of what is measured» [2]. «No agreement exists on how the structure is to be defined and on how the extent of hydrogen bonding approaches is to be measured or computed» [3]. «The mechanism by which water molecules switch hydrogen-bonded partners remains unclear» [4]. «An unambiguous and nonarbitrary definition of a hydrogen-bond is still lacking» [5]. Из сказанного ясно, что концепция ВС для воды неудовлетворительна и требует корректировки.

Поиску новых подходов посвящена настоящая работа. Ранее мы рассмотрели модель, ориентированную на жидкую воду, в которой молекулярная структура стягивается не сеткой ВС, как принято, а динамическим ион-дипольным взаимодействием [6]. Среда представляет собой плотный газ сферических частиц,

совершающих тепловое столкновительное движение. Каждая из частиц вибрирует в тесной клетке из своих соседей и постепенно вместе с окружением диффундирует. Частицы среды состоят из атомов кислорода с закреплёнными на них одним, двумя или тремя протонами. В первом случае молекула заряжена отрицательно и представляет собой отрицательный ион, во втором случае молекула нейтральна, в третьем случае молекула заряжена положительно и представляет собой положительный ион. Получается, что в каждый момент времени среда наполнена помимо нейтральных молекул H_2O ещё и положительными и отрицательными ионами — H_3O^+ и OH^- . При столкновениях протоны и «протонные дырки» могут переходить с иона на нейтральную молекулу, то есть заряд может менять «хозяина». Переходы зарядов эквивалентны тому, что молекулы и ионы при столкновениях взаимопревращаются. Сами же заряды (агенты этих взаимопревращений), положительный и отрицательный, совершают надмолекулярные хаотические блуждания, или, другими словами, осуществляют биполярную диффузию.

Модель прошла успешные испытания для описания диэлектрических, транспортных и тепловых свойств жидкой воды [7], и теперь мы исследуем возможность модельного описания когезии. В работе показано, что в рамках ион-молекулярной модели связующим фактором жидкой воды является кулоновское поле зарядов (протонов и «протонных дырок»), броуновским способом блуждающих по молекулам H_2O . Модель объясняет устойчивость воды как системы кислородных и водородных атомов конкуренцией двух процессов: тепловым разбеганием молекул H_2O и сборкой их кулоновским притяжением ионов.

Работа выполнена при частичной поддержке гранта РФФИ № 19-02-00446 (А).

ЛИТЕРАТУРА

1. L.G.M. Pettersson, R.H. Henschman, A. Nilsson // Chem. Rev. 2016. V. 116. No. 13. P. 7459. DOI: 10.1021/acs.chemrev.6b00363.
2. E. Brini et al. // Chem. Rev. 2017. V. 117. No. 19. P. 12385. DOI: 10.1021/acs.chemrev.7b00259.
3. Y. Marcus “Ions in Water and Biophysical Implications” Jerusalem: Springer, 2012. DOI: 10.1007/978-94-007-4647-3.
4. J.D. Eaves et al. // PNAS. 2005. V. 102. No. 37. P. 13019. DOI: 10.1073/pnas.0505125102.
5. A. Kandratsenka et al. // J. Chem. Phys. 2008. V. 128. No. 24. P. 244510. DOI: 10.1063/1.2945896.
6. A.A. Volkov et al. // J. Mol. Liq. 2017. V. 248. P. 564. DOI: 10.1016/j.molliq.2017.10.071.
7. А.А. Васин, А.А. Волков // ЖТФ 2020. Т. 90. № 9. С. 1470. DOI: 10.21883/JTF.2020.09.49677.404-19.