

# ИНСТИТУТ ПРИКЛАДНОЙ ФИЗИКИ К 65-ЛЕТИЮ АКАДЕМИЧЕСКОЙ НАУКИ В МОЛДОВЕ

М.К. Болога

*Институт прикладной физики АНМ,  
ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова, [mbologa@phys.asm.md](mailto:mbologa@phys.asm.md)*

В канун знаменательных событий особо осознаешь неукоснительный бег времени и создается впечатление, что он становится все более ускоренным. Такова, например, судьба космической эры 50-летия, которую сегодня отмечает весь мир. Автор этих строк встретил ее рождение тоже восторженно, будучи аспирантом в системе Академии наук СССР. Это было торжество большой науки, чудо инженерной мысли. Те возвышенные чувства неизменно присутствуют в лучших научных достижениях и инновационных творениях, мобилизуя последующие поколения исследователей, искателей и практиков. Вдохновленные величайшими достижениями науки, продолжая исследования в Академии наук Молдовы, мы счастливы сознавать, что были причастны к космическому приборостроению и сумели реализовать электрофизические технологии и аппаратуру, достойные таких высот и полетов.

Символично, что в этом же знаменательном 1961 году была создана Академия наук Молдовы, последняя среди академий наук союзных республик и не исключено, что, как и последний – самый любимый – ребенок в семье, АНМ чувствовала постоянную поддержку союзной Академии наук. В частности, при формировании тематики исследований Института прикладной физики и в подготовке кадров большую помощь оказали видные ученые мирового уровня [1]. Благодаря их коллективной мудрости, опыту, дару предвидения, институту была определена тематика, перспективность которой со временем становится все более привлекательной в фундаментальном плане, значимой и востребованной в прикладном отношении. Видные ученые Молдовы, особенно первый президент АНМ академик Я.С. Гросул [2] (*вкл. 1*), постоянно держали в центре внимания вопросы научно-организационной деятельности, вносили существенный вклад в становление ИПФ и оказывали Институту большую помощь.

Мы вправе гордиться тем, что на протяжении полувека оставались преданными академической науке. К великому сожалению, за минувшие годы академическая наука понесла невосполнимые потери и утраты – проводили в последний путь коллег, чьей памяти остаемся верны. Независимо от того, где и когда судьба предопределила им трудиться, высоко ценим деятельность сотрудников, которые в свое время внесли посильный вклад в становление и развитие института.

В системе Академии наук автор работает с 1958 года. В качестве аспиранта, откомандированного в Москву, вливается в семью ученых с мировым именем Энергетического института им. Г.М. Кржижановского. Здесь посчастливилось выполнить диссертационную работу среди высокопрофессиональных, удивительно доброжелательных, простых и отзывчивых людей, слушать специальные курсы, участвовать в семинарах и тематических исследованиях, которые оставили неизгладимые впечатления и воспоминания. И те добрые академические традиции, достойные подражания, бережно храню и стараюсь прививать коллегам. Параллельно с подготовкой диссертационной работы участвовал в очень перспективных исследованиях по весьма актуальной тематике. Но, встретившись в Москве с президентом Академии наук академиком Якимом Сергеевичем Гросулом (удивительным руководителем по своей преданности науке и человечности), тепло и душевно побеседовав с ним о ситуации в АН Молдовы и предстоящих перспективах, защитил в установленный срок диссертацию и, несмотря на открывающиеся возможности трудиться в мировом научном центре – ЭНИНе, без каких-либо колебаний и сомнений вернулся в Кишинев – в год создания Академии наук Молдовы. Это было судьбоносное решение. Безусловно, все это (в сочетании с университетской подготовкой по электрофизике) сыграло основную роль в постановке и развитии исследований в ИПФ, подготовке кадров высшей квалификации. И с учетом того, что под руководством автора защищено более

- 
1. Болога М.К. Исследования и инновации в Институте прикладной физики. Эволюция и достижения. *Электронная обработка материалов*. 2006. 42(3). 4–91.
  2. Тарасов О.Ю. Первый Президент. Кишинев: Штиинца, 1982. 246 с.

50 диссертаций и обеспечено издание международного научно-технического журнала “Электронная обработка материалов” (с 1965 г. – зам. главного редактора, с 1979-го – главный редактор), полагаю, что оправдались надежды и добрые начинания 60-х годов минувшего столетия. Руководствуясь верностью и преданностью научной работе, не расставался с Академией наук и Институтом ни на час; прошел все научные и административные должности. Прибегнул к этим строкам, чтобы отразить некоторые моменты и обстоятельства пройденного пути исходя именно из личного опыта, поскольку вся жизнь прошла в академической среде. Еще рано жить воспоминаниями, поэтому коснусь отдельных событий и решений последних лет, полагая, что они также отражают наши стремления и надежды в ожидаемом ближайшем будущем.

По случаю 60-летия академической науки (2006), которое стало знаменательной датой государственного масштаба, Высший совет по науке и технологическому развитию Академии наук созвал торжественное заседание Ассамблеи, обеспечил издание юбилейных материалов [3, 4], освещающих прошлое, настоящее и просматриваемое будущее академической науки. К этой дате была подготовлена работа [1] об исследованиях и инновациях в Институте прикладной физики – эволюции и достижениях в течение более 40 лет, около 30 из которых в едином сплоченном коллективе научных лабораторий, Опытного завода и Специализированного конструкторско-технологического бюро твердотельной электроники с опытным производством.

Минувшие пять лет вписали новые яркие страницы в развитие академической науки в нашем благодатном крае. Продолжалась оптимизация структуры и менеджмента в академическом масштабе, в отделениях наук и институтах, актуализировалась тематика фундаментальных и прикладных исследований, модернизировалась и обновлялась экспериментальная и опытно-производственные базы, активизировалась подготовка кадров высшей квалификации, гармонизировался научно-образовательный комплекс (лицей – университет – научные институты), развивалась инновационная деятельность, заметно расширилось международное сотрудничество, участие в международных, европейских и национальных программах, интенсифицировалось многостороннее сотрудничество Академии с прикладными институтами и университетами, организовывались конкурсы проектов, обеспечивалось интегрирование науки и образования, расширился инновационный процесс путем создания новых парков и инкубаторов [5].

Существенно расширилась издательская деятельность, следует особо выделить периодические издания “*ACADEMICA*” и ежеквартальную хронику и хрестоматию “*ACADEMOS*”, постоянно ожидаемые и достойно воспринимаемые. В контексте совершенствования проводилась аттестация научных журналов, и приятно отметить, что “Электронная обработка материалов” – международный научно-технический журнал, издаваемый институтом, отнесен к высшей категории А.

Наиболее масштабным и значимым явилась модернизация менеджмента науки и инновации в соответствии с Кодексом, согласно которому Высший совет по науке и технологическому развитию определен как структура на уровне министерства. Новая модель деятельности академии была высоко оценена на различных международных форумах [5]. Инициативы, решения и перспективы организации и менеджмента науки и инновации обеспечивают обнадеживающие результаты, укрепляют веру в успешное будущее науки в Молдове. И не исключено, что предпринятые реформы науки и инновации станут моделями, которые будут заимствовать страны, по крайней мере, соизмеримые с нами по своему потенциалу. Впоследствии на различных научных и процессуальных встречах Модель находила полную поддержку.

Мы пережили далеко не простые годы, но сегодня отвечаем требованиям жизни, представляем научную столицу страны, радуемся консолидированному научному сообществу, располагаем институциональными проектами, государственными программами, двусторонними и многосторонними проектами, европейскими программами, сотрудничаем с престижными научно-техническими фондами. И это объективная реальность, это реперы и рубежи, ориентиры и возможности нашей научной жизни. Вся эта многообразная деятельность нас объединяет и консолидирует. Благодаря академической науке нас уважают и по достоинству оценивают. Академия нас объединяет, воодушевляет и возвышает. Вне всякого сомнения, необходима дальнейшая консолидация позиций и усилий, стремлений и надежд, непоколебимая вера в науку и академию, солидарность научной общественности.

---

3. Academia de Științe a Moldovei: Istorie și contemporaneitate 1946–2006. Știința, 2006.

4. Membrii Academiei de Științe a Moldovei. Dicționar 1961–2006. Știința, 2006.

5. Raport privind activitatea Consiliului Suprem pentru Știință și Dezvoltare Tehnologică și rezultatele științifice principale, obținute în sfera științei și inovării în perioada anilor 2006–2010. Chișinău, 2011.



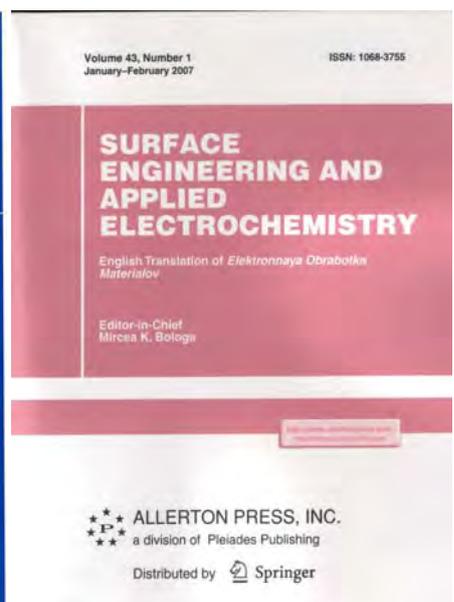
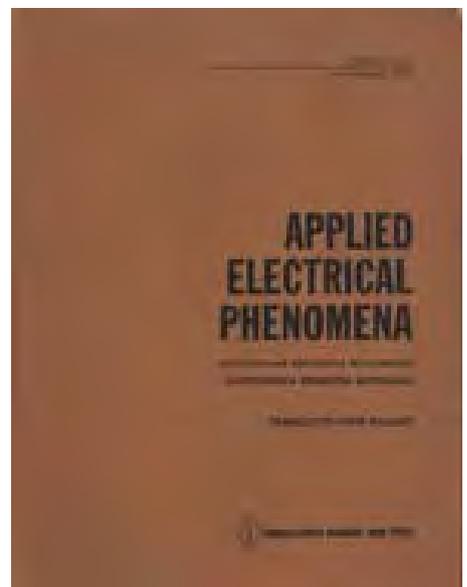
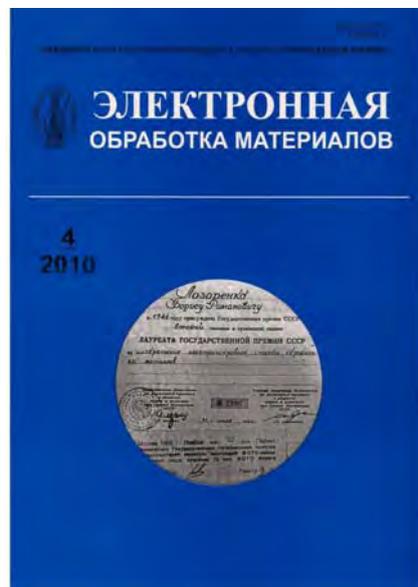
*Академик Я.С. Гросул, Первый Президент АНМ*



*Академик Б.Р. Лазаренко, Вице-президент АНМ*



**Вкладыш 1**



Определенным диссонансом, однако, являются намерения и преждевременная внешняя инициатива о пересмотре модели управления наукой и инновацией. В этой связи остается напомнить вековую мудрость – лучшее враг хорошего. Некоторые уточнения, хорошо аргументированные на основе аккумулированного опыта, будут своевременными, но пересмотры, экспертизы и повторяющиеся модификации представляются немотивированными, в особенности не в самое подходящее и лучшее для этого время. Предпочтительнее уточнения и промульгация этой модели управления, поскольку очень нелегко расставаться с проверенной и признанной системой. Тем более что расширяется продуктивный партнериат и интенсифицируется сотрудничество с правительством, перманентно обосновываются новые стратегии, генерируются и продвигаются новые идеи и возможности. Наука консолидируется и европеизируется, академия уверенно становится учреждением особого значения и смысла, с успешной деятельностью и новыми перспективами. Можно утверждать, что последние годы характеризуются смелостью решений, динамизмом, возрождением академической науки, и в совокупности – это демонстрирует значимость Кодекса и умелую реализацию представленных возможностей Президентом Академии наук, академиком Георгием Григорьевичем Дукой, и Высшим советом, предопределившие судьбу Академии, ее служителей и тех, кто придут нам на смену.

Резюмируя основные результаты деятельности Института прикладной физики (директор чл.-кор. Л.Л. Кулюк, зам. директора – д.ф.-м.н. В.В. Черня, ученый секретарь – д.ф.-м.н. К.М. Герман) за межюбилейный период (2006–2010), считаю своим приятным долгом в первую очередь отметить, что в минувшем году наш коллектив, как и научно-техническая общественность в других странах, отметил 100-летие академика Бориса Романовича Лазаренко – основателя электроэрозионного способа обработки материалов, способа, который продолжает совершенствоваться во многих странах, а практические его приложения достигли планетарных масштабов.

Институт прикладной физики, создателем и первым директором которого был академик Борис Романович Лазаренко, впоследствии вице-президент Академии наук (вкл. 1), провел V Международную конференцию “Материаловедение и физика конденсированных сред” (MSCMP-2010) и симпозиум “Электрические методы обработки материалов” (вкл. 1, открытие конференции, в президиуме академик М.К. Болога, президент Академии наук, академик Г.Г. Дука, член-корреспондент Л.Л. Кулюк, академик В.Г. Канцер, член-корреспондент И.М. Тигиняну). Была подготовлена фотовыставка, посвященная творческому пути Бориса Романовича и Натальи Иосафовны Лазаренко, авторов всемирно известного способа, вскоре запатентованного в ряде развитых стран. Центральная научная библиотека академии организовала выставку раритетных книг и документов Б.Р. Лазаренко.

В юбилейном году все номера журнала “Электронная обработка материалов” (вкл. 2), созданного Борисом Романовичем, содержат материалы из истории электроискровой обработки, воспоминания учеников и коллег. Редколлегия пользуется приятной возможностью поблагодарить авторов за сотрудничество с журналом, который выполняет полезную миссию по объединению исследователей различных стран в области электрофизических методов совершенствования существующих и создания новых технологических процессов и обработки материалов. Приятно, что “Электронная обработка материалов” входит в список престижных журналов, переиздаваемых компаниями Интернаука/Периодика (Москва) и ALLERTON PRESS (США), и распространяется всемирно известной немецкой компанией Springer. В то же время это признание нашей научно-инновационной деятельности в области электро- и теплофизики, процессов переноса, электрофизикохимических технологий обработки материалов и продуктов питания.

Фундаментальные и прикладные исследования в институте продолжались в двух научных направлениях:

– исследование физических и физико-химических явлений в конденсированной кристаллической и аморфной среде, наноструктурированные материалы, атомы и ядра в целях разработки технологий, электронных, оптоэлектронных и фотонных устройств и аппаратов;

– экспериментальные и теоретические исследования по использованию электричества в целях интенсификации процессов тепло- и массопереноса, кавитации, электрофлотации и электроплазмолиза; модернизация поверхностей материалов электрофизическими и электрохимическими методами; разработка передовых технологий и технических средств.

Тематика и структура ИПФ были актуализированы, укрупнены лаборатории и институциональные проекты. Динамика публикации результатов и патентной деятельности отражает стабильную ситуацию и, по-видимому, находится в режиме, близком к насыщению в сложившихся условиях. Предпринимались усилия по улучшению сотрудничества с зарубежными коллегами, в том числе и путем организации международных традиционных конференций MSCMP-2006, 2008, 2010 и конференций

физиков Молдовы CFM-2007, 2009 с удержанием престижа представленных работ, о чем можно судить по числу и уровню публикаций и совместных проектов с зарубежными исследователями.

Краткое изложение деятельности Института, по-видимому, более приемлемо в разрезе лабораторий, а последовательность – в соответствии с хронологией их создания и некоторыми аспектами общности тематики. Воспользовавшись приятной возможностью, выражаю искреннюю признательность руководителям подразделений и основным исполнителям работ за участие в подготовке материалов, стиль описания которых сохранен, согласно принципам коллегиальности и взаимопонимания.

**1. В Лаборатории статистической и ядерной физики (до 2006 г., Отдел статистической физики; Лаборатория теории атомного ядра и элементарных частиц) (зав. – академик В.А. Москаленко)** проводятся исследования по двум основным направлениям: теоретическое изучение свойств новых материалов в нормальном и сверхпроводящем состояниях с учетом неадиабатичности, сильных электронных корреляций, особенностей энергетического спектра, орбитальных вырождений, заполнения энергетических зон заряженными носителями; изучение фундаментальных проблем теории ядерных реакций, вызванных частицами и тяжелыми ионами промежуточных и высоких энергий, разработка прикладных методов моделирования взаимодействия высокоэнергетического излучения (фотонов, адронов и тяжелых ионов) с веществом.

В последние годы под руководством академика В.А. Москаленко успешно разрабатывается новая диаграммная теория сильнокоррелированных электронных систем, теория, основанная на сформулированной ранее обобщенной теореме Вика для хронологических средних от произведения электронных операторов. Основным её элементом является корреляционная функция, для которой установлено уравнение типа уравнения Дайсона. Теория используется для исследования таких моделей сильнокоррелированных систем, как модель Хаббарда, Андерсона, Холстейна и т.д. Для модели Хаббарда-Холстейна показано существование коллективной моды облаков фононов, окружающих поляроны, и установлены критерии возникновения в системе сверхпроводимости. Начато исследование орбитально вырожденных систем с учетом интра- и интерорбитального кулоновского взаимодействия и туннелированных электронов. Установлено влияние орбитальных флуктуаций на фазовый переход Мотта-Хаббарда.

Под руководством проф. М.Е. Палистрант продолжено развитие теории (*предложенной академиком В.А. Москаленко в 1959 г.*) термодинамических свойств двухзонного сверхпроводника при пониженной плотности носителей заряда на основе фононного механизма сверхпроводимости с сильной электрон-фононной связью, адаптированной для описания изменения критической температуры  $T_C$ , энергетических щелей  $\Delta_1$ ,  $\Delta_2$ , а также относительного скачка электронной теплоемкости  $(C_S - C_N)/C_N$  в точке  $T = T_C$  с изменением плотности носителей заряда соединения  $MgB_2$  при введении в систему примесей замещения различной валентности. Показано, что в соответствии с механизмом заполнения энергетических зон  $\sigma$  и  $\pi$ , перекрывающихся на поверхности Ферми, величины  $T_C$ ,  $\Delta_1$  и  $\Delta_2$  убывают при допировании соединения электронами и остаются постоянными либо слабо меняются при допировании дырками. Теория качественно согласуется с экспериментальными данными. Показано также, что учет процессов внутризонного и межзонного рассеяний электронов на примесном потенциале улучшает это согласие.

Развита микроскопическая теория для определения верхнего критического поля в двухзонных изотропных и анизотропных сверхпроводниках. Исследования основываются на системе уравнений Гинзбурга – Ландау для параметров порядка сверхпроводящих систем в магнитном поле. Рассмотрены две энергетические зоны с разной топологией полостей поверхности Ферми. Изучены случаи направления внешнего магнитного поля  $\vec{H} \parallel$  плоскости  $(ab)$  и  $\vec{H} \parallel$  кристаллографической оси  $c$  и получены уравнения для определения  $H_{c2}(ab)$  и  $H_{c2}(c)$  для чистого сверхпроводника и допированного электронами и дырками. Найдены аналитические решения вблизи температуры сверхпроводящего перехода ( $T_C - T \ll T_C$ ) и нулевой температуры ( $T \ll T_C$ ). Исследованы зависимости от температуры и примеси верхних критических полей  $H_{c2}(ab)$  и  $H_{c2}(c)$ , а также коэффициента анизотропии  $\gamma_H$ . Результаты позволили описать поведение магнитных характеристик для интерметаллического соединения  $MgB_2$ . Теория качественно согласуется с экспериментальными данными.

В последние годы в экспериментах по фотоэмиссии выявлены новые аномалии одноэлектронного спектра высокотемпературных сверхпроводников: кинк электронной дисперсии при энергии порядка 0,35–0,4 эВ, лавинообразное изменение спектральной интенсивности от 0,4 до 1 эВ при почти неизменном импульсе, переходящее в параболическую дисперсию на более высоких

энергиях, и т. д. В лаборатории продемонстрирована связь этих аномалий с известными ранее: смягчением определенных фоновых мод и их необычно большим уширением, изотопический эффект при энергиях глубоко под поверхностью Ферми, некогерентный пик оптического поглощения в среднем инфракрасном диапазоне. Развита теория, объясняющая эту связь и использующая как микроскопические модели сильной связи, так и оригинальную полуфеноменологическую модель, основанную на концепции сильных электронных корреляций. Дано объяснение нетривиальной зависимости дисперсии в окрестности кинка при изменении допирования системы как результат совместного действия электронных корреляций и взаимодействия с фононами; описано и объяснено изменение топологии поверхности, описываемой точками кинка, в зоне Бриллюэна при допировании носителями заряда. Впервые предложена и теоретически обоснована возможность использования определённых фоновых мод в качестве зонда для измерения электронной диэлектрической функции с разрешением по импульсу. Описано влияние эффекта изотопического замещения кислорода на свойства фононного спектра купритов. Что открывает возможность проведения экспериментов нового типа по неупругому рассеянию нейтронов.

Хорошо известно, что из наиболее значимых эффектов от одного события ядерной реакции (Single-Event Effect – SEE) – сбой от одного события (Single-Event Upset – SEU) проявляется в функциональных сбоях микроэлектронных устройств памяти в первую очередь в космических полетах, а также в авиации и в меньшей степени – на уровне моря. Разработанная ранее в лаборатории (*руководитель д.ф.-м.н. К.К. Гудима*) каскадная модель ядерных реакций, известная в литературе как Дубненская каскадная модель (DCM), была применена для анализа экспериментальных данных по взаимодействию протонов с энергией 200 МэВ и дейтронов 300 МэВ/нуклон с атомными ядрами кремния  $^{28}\text{Si}$ , входящими в состав микроэлектронных устройств. Наибольший интерес представляют ядра отдачи, то есть продукты реакции с атомным номером  $2 < Z \leq 14$ , в большой степени ответственные за SEE из-за их малого пробега (несколько микрон) и, как следствие, производящие локальные разрушения. Совместно с интернациональным коллективом экспериментаторов (России, США, Швеции, Японии) достигнута двоякая цель: восполнен пробел в экспериментальных данных по фрагментации легких ядер частицами промежуточных энергий и получена интерпретация этих данных в рамках известных в литературе теоретических моделей (DCM и модели квантовой молекулярной динамики, разработанной в Японии, – JQMD). На рис. 1.1 в качестве примера показаны измеренные угловые распределения (открытые кружки) вместе с предсказаниями СЕМ (сплошные кривые) и JQMD (пунктирные кривые) для фрагментов He, образующихся в реакциях 200 и 300 МэВ/нуклон  $^{28}\text{Si} + ^1\text{H}(^2\text{H})$ .

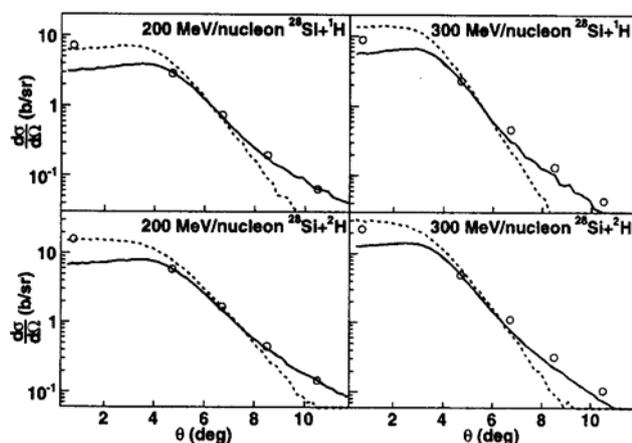


Рис. 1.1

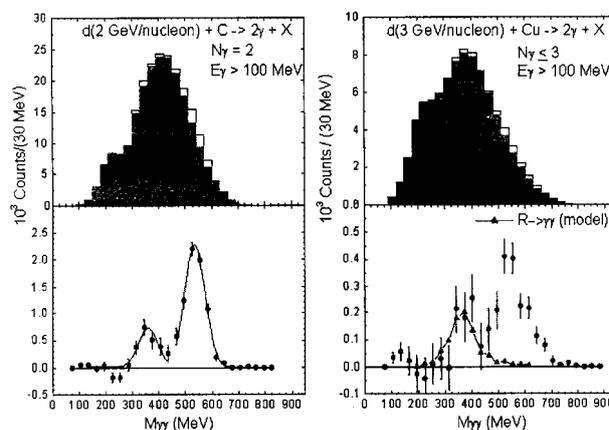


Рис. 1.2

В связи с запуском ускорителей тяжелых ионов релятивистских и ультрарелятивистских энергий модель DCM была расширена с включением концепции кварк-глюонных струн для описания неупругих взаимодействий адронов и на этой основе предложена Модель независимых кварк-глюонных струн (Quark-Gluon String Model – QGSM). Под названием QGSM модель хорошо известна во многих научных центрах мира, и на её основе были разработаны вычислительные коды, которые внедрены в международные коды для транспорта высокоэнергетических излучений через различные макроскопические среды, а также для решения многих фундаментальных задач ядерной физики. Недавно QGSM использована для анализа выполненных на Нуклотроне ОИЯИ измерений спектров инвариантных масс пар жестких гамма-квантов, образующихся при взаимодействии протонов и дейтронов высоких энергий с ядрами углерода и меди. Наряду с известными  $\pi^0$  и  $\eta$  мезонами впервые обнаружена новая резонансная структура при  $M_{\gamma\gamma} = 360 \pm 7 \pm 9$  МэВ. Теоретический анализ показал, что пары

гамма квантов, заполняющие эту структуру, образуются преимущественно за счет взаимодействий вторичных  $\pi$  мезонов по каналам  $\pi^+ + \pi^- \rightarrow R \rightarrow \gamma + \gamma$ ,  $\pi^0 + \pi^0 \rightarrow R \rightarrow \gamma + \gamma$  с образованием резонанса наблюдаемой массы в промежуточном состоянии. На рис. 1.2 приведены распределения по инвариантной массе пар  $\gamma$ -квантов, удовлетворяющие экспериментальным критериям до и после вычитания фона, из реакции  $d+C$  при импульсе снаряда 2,75 ГэВ/с на нуклон вместе с данными из реакции  $d+Cu$  при импульсе 3,83 ГэВ/с на нуклон. Справа от наблюдаемого резонанса  $R$  четко видна известная структура –  $\eta$ -мезон.

Сотрудники лаборатории успешно участвуют в международном сотрудничестве: являются соучастниками реализации проекта ядерного коллайдера **NICA (Nuclotron-based Ion Collider Facility)**, предназначенного для поиска смешанной фазы сильновзаимодействующей материи, и проекта **ЭиТРАО** для исследования глубоко подкритичных электроядерных систем и возможностей их применения для производства энергии и трансмутации радиоактивных отходов. Разработанные в лаборатории модели ядерных реакций являются хорошим инструментом для моделирования эффективности детекторов продуктов ядерных реакций и предсказания фона, над которым ожидается проявление необычных явлений и процессов.

### Основные публикации

Moskalenko V.A., Entel P., Дигор Д.Ф. Interaction of strongly correlated electrons and acoustical phonons. *Low Temperature Physics*. 2006, 32(4), 462–482; Moskalenko V. A., Entel P., Digor D.F. Strong interaction of correlated electrons with acoustical phonons using the extended Hubbard-Holstein model. *Phys. Rev. B*. 2006 **74**, 075109; Dohotaru L. A. and Citro R. A diagram approach to the strong coupling in the single-impurity Anderson model. *Theoretical and Mathematical Physics*. **155**(3), 914–935; Moskalenko V.A., Dohotaru L.A. Diagrammatic theory for periodic Anderson model. *Physics of Particles and Nuclei*. 2010, **41**(7), 1044–1049. Moskalenko V.A. Сверхпроводимость металлов с учетом перекрытия энергетических полос. *Fiz. Met. Metalloved.* 1959, **8**, 503; Палистрант М.Е., Урсу В.А. Сверхпроводимость в двухзонных системах с переменной плотностью носителей заряда. Случай  $MgB_2$ , *ЖЭТФ*, 2007, **131**, 59; Палистрант М.Е., Урсу В.А., Чеботарь И. Верхнее критическое поле  $H_{c2}$  в анизотропных сверхпроводниках с переменной плотностью носителей заряда. Применение теории к допированному  $MgB_2$ . *ЖЭТФ*. 2009, **109**, 227; Palistrant M.E. The Upper Critical Field  $H_{c2}$  in Advanced Superconductors with Anisotropic Energy Spectrum. *J Supercond Nov Mag*. 2010, **23**, 1427–1442; Cojocaru S., Citro R. and Marinaro M. Incoherent midinfrared charge excitation and the high-energy anomaly in the photoemission spectra of cuprates, *Phys. Rev. B*. 2007, **75**, R220502; Cojocaru S., Citro R. and Marinaro M. *Phys. Rev. B*. 2007, **75**, 014516; Cojocaru S., Citro R. and Marinaro M. *Eur. Phys. J. B*. 2010, **73**, 509–513; Cojocaru S., Citro R., Marinaro M. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 2008, 10(7), 1651 – 1654; S. Cojocaru, R. Citro, M. Marinaro. *Physica B: Condensed Matter*. 2008, 403(5–9), 1165–1166; Cojocaru S., Citro R. and Marinaro M. *Physica C*. 2007, **460-462**, 1155; Abraamyan Kh., Baznat M., Gudima K. et al., A Resonance structure in the gamma gamma invariant mass spectrum in pC- and dC-interactions. *Phys. Rev. C*. 2009, 80, 034001; Jäderström H., Murin Yu., Babain Yu., Gudima K. et al., 200 and 300 MeV/nucleon nuclear reactions responsible for single-event effects in microelectronics. *Phys. Rev. C*. 2008, **77**, 044601; Abraamyan Kh., Baznat M., Gudima K. et al. The MPD detector at the NICA heavy-ion collider at JINR. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A*. 2011, **628**, 90–102; Mashnik S.G., Gudima K.K., Baznat M.I. CEM03 and LAQGSM03: New modeling tools for nuclear applications. *LA-UR-05-8130*. 2005, 12; *Published in J.Phys.Conf.Ser.* 2006, 41, 340–351; Gudima K.K., Mokhov N.V., Striganov S.I. Kaon Yields for 2 to 8 GeV Proton Beams. *FERMILAB-CONF-09-647-APC*. 2009. 5; Balabekyan A.R., Gudima K.K. et al. Recoil Studies in the Reaction of C-12 Ions with the Enriched Isotope Sn-118. *LA-UR-09-02810*, 2009, 10. *Published in Phys. Atom. Nucl.* 2010, **73**, 1176–1184.

**2. В Лаборатории теории полупроводников и квантовой электроники** (зав. – академик С.А. Москаленко) продолжались исследования по теории экситонов и биэкситонов большой плотности в полупроводниковых структурах различных размерностей под действием лазерного излучения и сильного магнитного поля; когерентно-нелинейного распространения света в кристаллах и ультратонких пленках в экситонной области спектра, в световодах, оптических нитях и осветителях, в системах передачи информации.

В связи с экспериментальным обнаружением бозе-эйнштейновской конденсации атомов и молекул при сверхнизких температурах в последнее время постоянно растет интерес к новому, чрезвычайно перспективному направлению исследований – к так называемой когерентной суперхимии. Особый интерес представляет исследование динамики связанных атомно-молекулярных конденсатов в условиях проявления резонанса Фешбаха либо в условиях рамановской атомно-молекулярной кон-

версии с участием двух импульсов резонансного лазерного излучения. Экспериментально получены новые, неизвестные ранее молекулы:  $Rb_2$ ,  $Li_2$ ,  $K_2$ ,  $Cs_2$ ,  $Cs_3$ ,  $Cs_4$ , а также  $LiK$ ,  $RbK$ ,  $LiKRb$  и др.

Явление бозе-эйнштейновской конденсации состоит в накоплении макроскопического числа частиц в нижайшем энергетическом состоянии. Это макроскопическое состояние может быть описано волновой функцией с определённой амплитудой и фазой. Состояния такого типа изучались в теории сверхпроводимости, сверхтекучести и лазерного действия; в классической химии они не рассматривались.

В условиях бозе-конденсата химическая реакция существенно стимулируется как компонентами, вступающими в реакцию, так и продуктами реакции. Такие реакции могут быть как периодическими во времени (обратимыми), так и аperiodическими (необратимыми). Коллективные осцилляции плотностей частиц, участвующих в реакции, свидетельствуют о существовании когерентности в системе, то есть о протекании именно когерентной химической реакции. При этом бозе-стимулирование химической динамики (процессов связывания бозе-конденсированных атомов в молекулы и распада последних) является чрезвычайно важным обстоятельством. Можно утверждать, что в недрах физики быстропротекающих когерентных процессов взаимодействия в макрозаполненной системе частиц возникает новая область науки – ультрахолодная когерентная суперхимия, в которой происходит когерентное стимулирование химических реакций при сверхнизких температурах. Стимулированная квантовая динамика может заменить обычную при сверхнизких температурах, давая совершенно новый тип коллективного поведения системы. Атомно-молекулярные процессы в термодинамически равновесной системе не могут привести к подобным коллективным осцилляциям, так как фазы частиц случайны. Учёт сильной зависимости стимулированной химической кинетики от разности фаз свидетельствует о возможности установления фазовой суперхимической динамики, о возможности управления и контроля процесса протекания химической реакции только лишь изменением фаз при сохранении постоянным числа частиц, участвующих в реакции. В будущем специфика бозе-стимулированной химической динамики может открыть путь для новых типов квантово-контролируемых химических реакций.

Детально изучено явление стимулированной рамановской атомно-молекулярной конверсии в бозе-эйнштейновском конденсате для случаев образования как гомоядерной, так и гетероядерной двухатомной молекул, а также гомоядерной трёхатомной молекулы. Предложен гамильтониан взаимодействия атомов, молекул и фотонов, ответственный за процесс стимулированной атомно-молекулярной конверсии. Исходя из этого гамильтониана взаимодействия получены системы нелинейных дифференциальных уравнений для плотностей атомов, молекул и фотонов, участвующих в обоих типах химических реакций. Получен ряд интегралов движения, которые позволяют свести задачу к одному дифференциальному уравнению для плотности молекул. Показано, что динамика плотностей атомов, молекул и фотонов в процессе стимулированной конверсии существенно определяется начальными плотностями частиц и начальной разностью фаз. В зависимости от начальных условий реакция связывания атомов в молекулы и распада последних может быть как периодической, так и аperiodической. При этом падающие ультракороткие импульсы когерентного лазерного излучения периодически то усиливаются, то ослабляются, что также свидетельствует о когерентности процесса. Изменением начальной разности фаз при фиксированных значениях начальных плотностей частиц можно осуществить фазовый контроль процесса стимулированной рамановской атомно-молекулярной конверсии. Предсказана возможность существования особого режима эволюции, при которой система покоится, хотя плотности всех компонентов реакции отличны от нуля. Показано, что амплитуды и частоты колебаний плотностей частиц существенно зависят от плотностей, разности фаз и расстройки резонанса. Представлены оценки частот колебаний плотностей частиц.

Установлено, что энергетический спектр плазмонных возбуждений, возникших при бозе-эйнштейновской конденсации двумерных магнитных экситонов с различными волновыми векторами, имеет вид голдстоновского типа. Предложено теоретическое описание комбинированного экситон-циклотронного резонанса в полном соответствии с экспериментальными данными. Развита теория когерентного нелинейного распространения ультракоротких импульсов лазерного излучения в полупроводниковых пленках и создана теоретическая база для создания приборов сверхбыстрой обработки информации. Экспериментально изучена эволюция во времени процессов рассеяния электронно-дырочных пар между уровнями размерного квантования квантовых точек типа  $CdSe$ , возбуждаемых лазерным излучением.

### **Основные публикации**

Moskalenko S.A., Liberman M.A., Podlesny I.V. On the theory of two-dimensional combined magnetoexciton-cyclotron resonances, *Europhysics Letters*. 2009, **85**, 57002 (p1–p5); Moskalenko S.A., Liberman M.A.,

and Podlesny I.V. Exciton–cyclotron resonance in two–dimensional structures in a strong perpendicular magnetic field and optical orientation conditions. *Phys. Rev. B.* 2009, **79**, 125425 (1–18); Moskalenko S.A., Dobinda I.I., Stefan A.G., Pavlenko V.I., Lelyakov I.A. Carrier multiplication in semiconductor quantum dots due to inseparable successive scatterings. *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics.* 2009, **4**, 1–10; Днепровский В.С., Добындэ И.И., Жуков Е.А., Санталов А.Н. Замедление релаксации по уровням энергии размерного квантования в квантовых точках CdSe/ZnS с ростом числа возбуждённых носителей. *ФТТ*, 2007, **49**(4), 741–744; Moskalenko S.A., Dumanov E.V., Podlesny I.G.V. and Shmiglyuk M.I. Bose-Einstein Condensation of two-dimensional magnetoexcitons. The influence of the excited Landau levels. *Proc. SPIE.* 2006, **1–14**, 6256; Moskalenko S.A., Liberman M.A., Khadzhi P.I., Dumanov E.V., Podlesny I.G.V. and Boţan V. Influence of the excited Landau levels on the two-dimensional electron-hole system in a strong perpendicular magnetic field. *Solid State Comm.* 2006, **140**(5), 236–239; Moskalenko S.A., Liberman M.A., Khadzhi P.I., Dumanov E.V., Podlesny I.G.V. and Boţan V. Influence of Coulomb scattering of electrons and holes between Landau levels on energy spectrum and collective properties of two-dimensional magnetoexcitons. *Physica E.* 2007, **39**, 37–149; Moskalenko S.A., Liberman M.A., Dumanov E.V. Collective elementary excitations of two-dimensional magnetoexcitons in the Bose-Einstein Condensation state. *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics.* 2009, **4**(1), 52–75; Moskalenko S.A., Liberman M.A., Dumanov E.V., Stefan A.G. and Shmiglyuk M.I. Intra-Landau level excitations of the two-dimensional electron-hole liquid, *Journal of Physics: Condensed Matter.* 2009, **21**(9), 235801; Moskalenko S.A., Liberman M.A., Dumanov E.V., Podlesny I.V. Collective properties and combined quantum transitions of two-dimensional magnetoexcitons. *International Journal of Quantum Chemistry.* 2010, **110**(1), 177–194; Moskalenko S.A., Liberman M.A., Dumanov E.V., Russu S.S., Sanduleac I. Collective elementary excitations of two-dimensional magnetoexcitons in the Bose-Einstein Condensation state with wave vector  $k=0$ . *Mold. Jour.Phys. Sciences.* 2010, **9**(1), 16–37; Belousov I.V., Ketterson J.B. and Sun Y. Four-wave mixing theory for two-photon generation of excitons in Cu<sub>2</sub>O. *PRB.* 2009, **80**, 245213; Belousov I.V., Ketterson J.B. and Sun Y. Four-wave mixing theory for two-photon generation of excitons in thin films of Cu<sub>2</sub>O. *Phys. Rev. B.* 2010. **81**, 205208; Хаджи П.И., Ткаченко Д.В. Динамика стимулированной рамановской атомно-молекулярной конверсии в бозе-эйнштейновском конденсате. *Письма в ЖЭТФ*, 2006, **83**, 120–124; Хаджи П.И., Ткаченко Д.В. Особенности динамики стимулированной рамановской атомно-молекулярной конверсии в бозе-эйнштейновском конденсате. *ЖЭТФ*, 2007, **131**, 425–442; Ткаченко Д.В., Хаджи П.И. Роль упругих межчастичных взаимодействий в динамике рамановской атомно-молекулярной конверсии в бозе-конденсате. *Письма в ЖТФ*, 2008, **34**, 87–94; Хаджи П.И., Ткаченко Д.В. Фазовый контроль процесса стимулированной рамановской атомно-молекулярной конверсии в бозе-эйнштейновском конденсате. *Оптика и спектроскопия.* 2008, **104**, 116–121; Khadzhi P.I., Tkachenko D.V. Features of dynamics of stimulated atom-molecular Raman conversion in a Bose-Einstein condensate. *Mold. J. Phys. Sci.* 2008, **7**, 1–25; Khadzhi P.I., Tkachenko D.V. Dynamics of Stimulated Atomic-Molecular Raman Conversion in a Bose-Einstein Condensate, *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics.* 2009, **4**, 101–117; Хаджи П.И., Зинган А.П. Особенности стимулированной атомно-молекулярной конверсии с образованием гетероядерных молекул в условиях бозе-эйнштейновской конденсации. *Письма в ЖЭТФ*, 2010, **92**, 490–494; Хаджи П.И., Зинган А.П. Особенности динамики стимулированной рамановской атомно-молекулярной конверсии в смеси двух бозе-газов с образованием бозе-конденсированных гетероядерных молекул. *ЖЭТФ*, 2011, **139**, 645–665; Хаджи П.И., Зинган А.П. Динамика стимулированной рамановской атомно-молекулярной конверсии. *Письма в ЖТФ*, **37**, 2011, 29–36.

**3. В лаборатории «Материалы и структуры для солнечной энергетики»** (зав. – академик Э.К. Арушанов) продолжались исследования по: физике и материаловедению тройных и четверных халькогенидов на основе меди и тройных пниктидов европия; получению и исследованию наноструктурированных полупроводниковых слоев и матриц на основе материалов  $A^3B^5$  и  $A^2B^6$  (под руководством чл.-кор. И.М. Тигиняну); барьерных структур типа металл/диэлектрик/полупроводник (под руководством академика А.В. Симашкевича); мониторингу атмосферы и солнечной радиации (под руководством д.т.н. А.А. Акулинина).

Выполнено комплексное исследование оптических свойств соединений  $Cu(In,Ga)_3Se_5$ ,  $Cu(In,Ga)_5Se_8$ ,  $Cu(In,Ga)(Se,S)_2$ ,  $Cu_2ZnSnS_4$ ,  $Cu_2ZnGeS_4$  и твердых растворов  $Cu(In_{1-x}Ga_x)_{1+2n}Se_{2+3n}$ , перспективных материалов для оптоэлектронных устройств, в том числе высокоэффективных и недорогих преобразователей солнечной энергии. Установлено, что края фундаментального поглощения монокристаллов  $CuIn_5Se_8$ ,  $CuGa_5Se_8$  и  $CuGa_3Se_5$  формируются прямыми разрешенными переходами. Показано, что температурная зависимость ширины запрещенной зоны, определенной по краю фунда-

ментального поглощения, хорошо согласуется с феноменологическими моделями О' Доннелла и Чена, Вина и Паслера, учитывающих электрон-фононное взаимодействие как основной механизм температурного изменения минимума межзонного интервала.

С помощью основного уравнения эллипсоидности для изотропной отражающей среды рассчитаны спектры диэлектрической проницаемости и определены спектральные зависимости показателя преломления, коэффициента поглощения и отражения соединений  $\text{Cu}(\text{In,Ga})_3\text{Se}_5$ ,  $\text{Cu}(\text{In,Ga})_5\text{Se}_8$ ,  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$  и твердых растворов  $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_{1+2n}\text{Se}_{2+3n}$  в интервале энергий фотона 0,8–4,5 эВ. Найдена корреляция между химическим составом соединений  $\text{Cu}(\text{In,Ga})_3\text{Se}_5$ ,  $\text{Cu}(\text{In,Ga})_5\text{Se}_8$  и их оптическими константами.

Из расчетов диэлектрической проницаемости на основе SA-алгоритма определены параметры (пороговая энергия, параметр уширения и весовой множитель) межзонных электронных переходов, определяющих дисперсию оптических констант соединений  $\text{Cu}(\text{In,Ga})_3\text{Se}_5$ ,  $\text{Cu}(\text{In,Ga})_5\text{Se}_8$ ,  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$  и твердых растворов  $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_{1+2n}\text{Se}_{2+3n}$ . Относительная ошибка расчетной теоретической кривой не превышала 8% для спектральной зависимости диэлектрической проницаемости.

Определено энергетическое положение линий  $n=1$  и  $n=2$  трех экситонных серий А, В и С соединения  $\text{CuGaSe}_2$ . Найдены энергии связи экситонов, приведенная эффективная масса ( $\mu$ ) и более точные значения энергетических интервалов  $\Gamma_7(\text{V}_1)$ - $\Gamma_6(\text{C}_1)$  и  $\Gamma_6(\text{V}_2)$ - $\Gamma_6(\text{C}_1)$ . Вычислены величины расщепления валентной зоны из-за кристаллического поля и спин-орбитального взаимодействия. Из расчетов контура экситонных спектров отражения по одноэкситонной модели дисперсионных соотношений определена трансляционная масса экситона ( $M$ ) и оценены эффективные массы электронов ( $m^*_{\text{C}_1}$ ) и дырок ( $m^*_{\text{V}_1}$ ,  $m^*_{\text{V}_2}$ ).

Из расчетов диэлектрической проницаемости, полученной из спектров отражения по соотношениям Крамерса-Кронига, определены величины межзонных энергетических интервалов электронных переходов в глубине полосы поглощения соединений  $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ . Дана интерпретация межзонных переходов в различных точках зоны Бриллюэна на основе теоретических расчетов зонной структуры этих соединений.

Изучались свойства тройных пниктидов европия, материалов перспективных для использования в качестве термоэлектрических преобразователей. Проведено комплексное исследование свойств соединения  $\text{EuZn}_2\text{Sb}_2$  при низких температурах, определен тип магнитного взаимодействия и температуры магнитного упорядочения в магнитном поле. Установлена анизотропия физических свойств  $\text{EuZn}_2\text{Sb}_2$  и построена магнитная фазовая диаграмма соединения. Для  $\text{EuCd}_2\text{Sb}_2$  и  $\text{EuZn}_2\text{As}_2$  определен тип магнитного взаимодействия и температуры магнитного упорядочения, исследованы их электрические свойства при низких температурах.

## Основные публикации

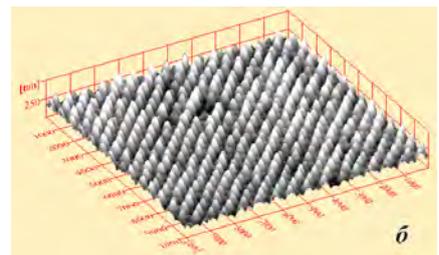
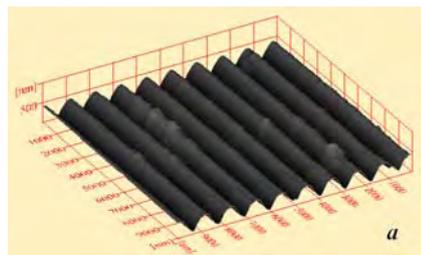
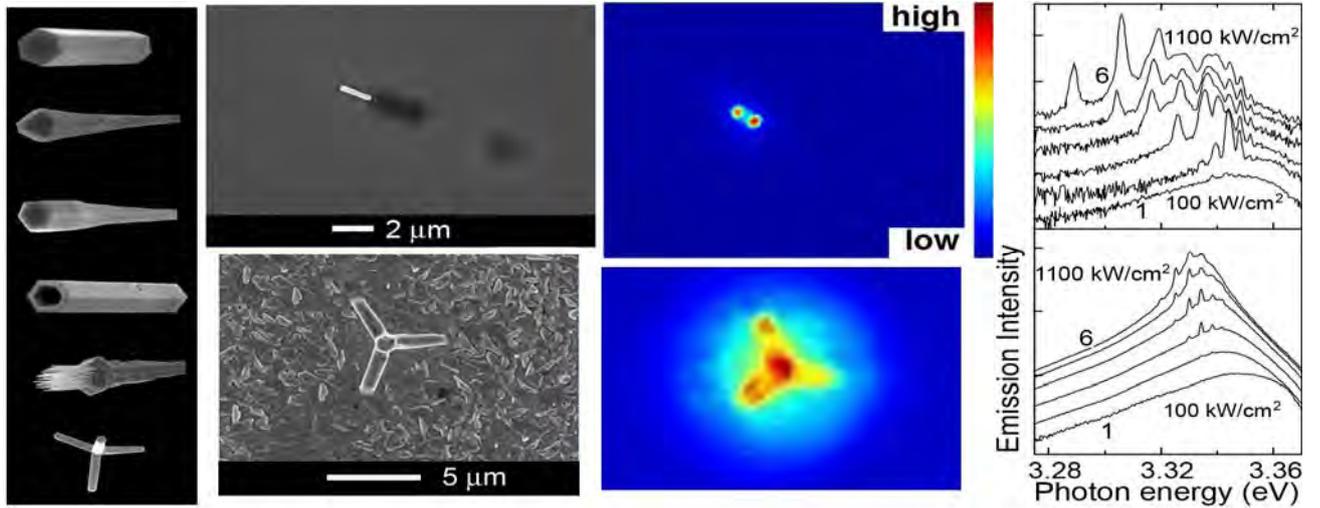
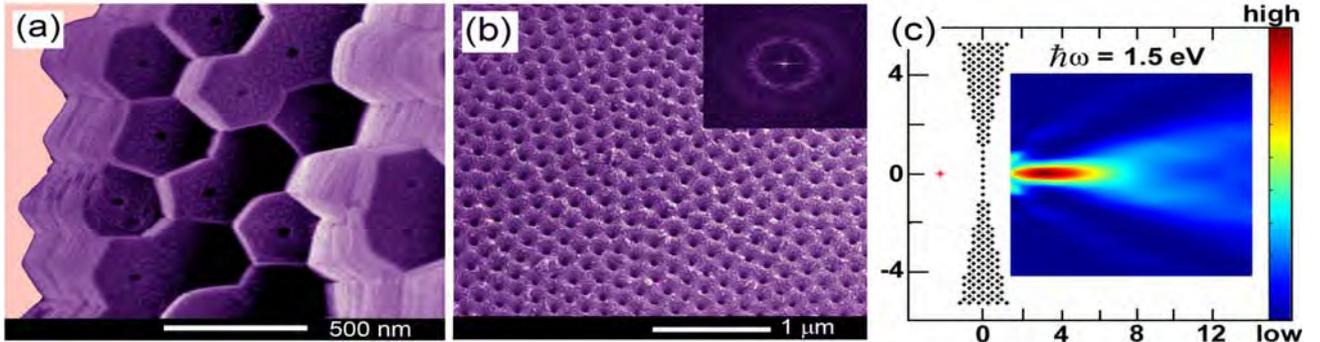
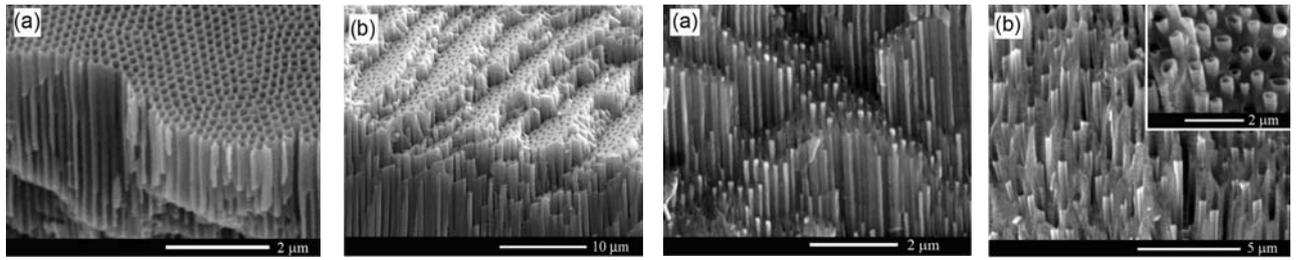
León M., Levchenko S., Serna R., Gurieva G., Nateprov A., Merino J.M., Friedrich E.J., Schorr S. and Arushanov E. Optical constants of  $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$  bulk crystals *J. Appl. Phys.* 2010, **108**(1-5), 093502; Levchenko S., Durán L., Gurieva G., Alonso M.I., Arushanov E., Durante Rincón C.A. and León M. Optical constants of  $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_5\text{Se}_8$  crystals, *J. Appl. Phys.* 2010, **107**, 033502; Koteski V., Doka-Yamigno S., Hofstetter J., Rusu M., Mahnke H.-E., Lux-Steiner M. Ch., Schedel-Niedrig Th., Arushanov E. Germanium doping of wider-band-gap  $\text{CuGaSe}_2$  chalcopyrites: Local and electronic structure. *Phys. Rev. B.* 2010, **81**, 245213; León M., Serna R., Levchenko S., Gurieva G., Merino J.M., Friedrich E.J. and Arushanov E. Analysis of the optical properties of  $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_3\text{Se}_5$  crystals, *J. Appl. Phys.* 2008, 104, 093507/1-5; León M., Serna R., Levchenko S., Nicorici A., Merino J.M., Friedrich E.J. and Arushanov E. Dielectric functions and optical constants modelling for  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  and  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$ , *J. Appl. Phys.* 2008, **103**, 103503/1-5; Levchenko S., Syrbu N.N., Tezlevan V.E., Arushanov E., Merino J.M. and León M. Exciton spectra and energetic band structure of  $\text{CuGaSe}_2$  single crystals. *J. Phys. D.* 2008, **41**, 055403/1-10; Levchenko S., Syrbu N. N., Tezlevan V.E., Arushanov E., Doka-Yamigno S., Schedel-Niedrig Th. and Lux-Steiner M.Ch. Optical spectra and energy band structure of single crystalline  $\text{CuGaS}_2$  and  $\text{CuInS}_2$ . *J. Phys.: Condens. Matter.* 2007, **19**, 456222/1-13; León M., Levchenko S., Nateprov A., Nicorici A., Merino J. M., Friedrich E.J., Serna R. and Arushanov E. Optical constants of  $\text{CuGa}_5\text{Se}_8$  Crystals. *J. Appl. Phys.* 2007, **102**, 113503/1-5; León M., Serna R., Levchenko S., Nateprov A., Nicorici A., Merino J.M., Arushanov E. Modeling the optical constants of  $\text{Cu}_2\text{In}_4\text{Se}_7$  and  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$  Crystals. *J. Appl. Phys.* 2007, **101**, 013524/1-4; León M., Levchenko S., Nateprov A., Nicorici A., Merino M., Serna R., Arushanov E. Dielectric functions and fundamental band gaps of  $\text{Cu}_2\text{In}_4\text{Se}_7$ ,  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$  and  $\text{CuGa}_5\text{Se}_8$  Crystals. *J. Phys. D* 2007, **40**, 740–748; Arushanov E., Siebentritt S., Schedel-Niedrig T. and Lux-Steiner M.Ch. Hopping conductivity in p- $\text{CuGaSe}_2$  films. *J. Appl. Phys.* 2006, **100**, 063715/1-4; Kulyuk L., Mirovitskii V., Arushanov E., Tezlevan V., Leon M., Mishina E., Sherstyuk N.,

Dumouchel T., Fortin E. and Rasing Th. Structural investigation of  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  single crystals by optical second harmonic generation, ellipsometry and photoluminescence. *Appl. Phys. Lett.* 2006. **89**, 151915/1-3; Levchenko S., Syrbu N.N., Nateprov A., Arushanov E., Merino J.M. and León M. Optical properties of  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$  single crystal. *J. Phys. D Appl. Phys.* 2006, 39, 1515–1520; Levchenko S., Syrbu N. N., Arushanov E., Tezlevan V., Fernández-Ruiz R., Merino J.M. and León M. Optical properties of monocrystalline  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$ , *J. Appl. Phys.* 2006, **99**, 073513/1-7; Weber F., Cosceev A., Drobniak S., Faisst F., Grube K., Nateprov A., Pfeleiderer C., Uhlarz M., H. von. Löhneysen. Low-temperature properties and magnetic order of  $\text{EuZn}_2\text{Sb}_2$ , *Phys. Rev. B*, 2006, **73**, 014427; Nateprov L., Konopko V., Fritsch N., Bagrets and H. von. Löhneysen. Magnetic and Electric Properties of Eu Ternary Pnictides, *Abstracts ISM 2009*, Karlsruhe, p. 342.

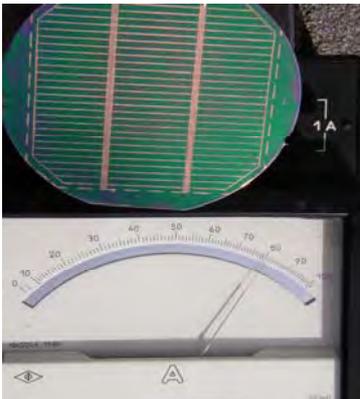
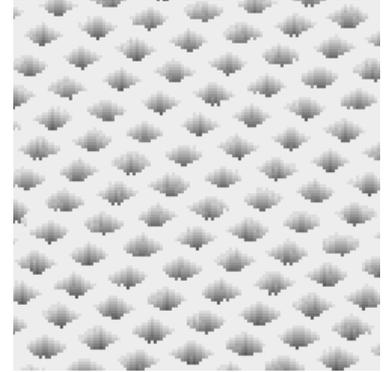
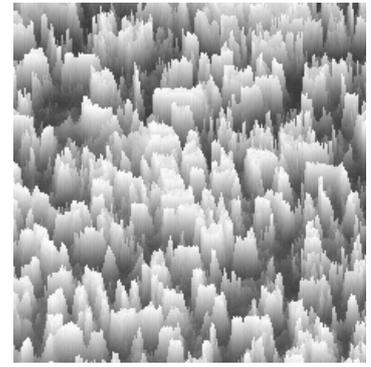
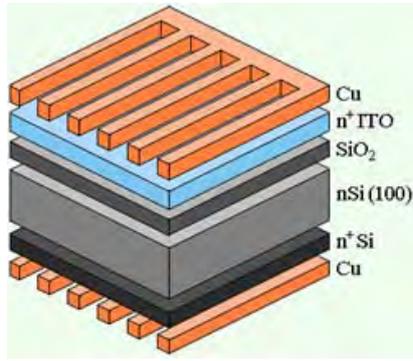
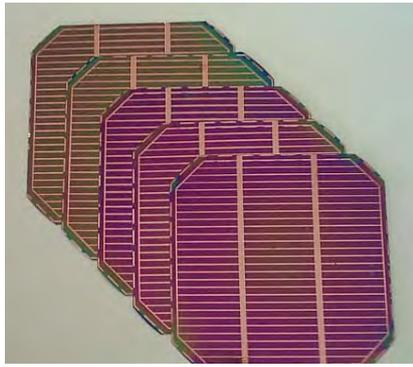
**Исследователи Института прикладной физики совместно с Национальным центром изучения и тестирования материалов Технического университета Молдовы и Лабораторией нанотехнологий Института электронной инженерии и нанотехнологий** (под руководством чл.-кор. И.М. Тугиняну) показали, что применение методов электрохимической обработки является наиболее эффективным и недорогим технологическим решением для управления архитектурой полупроводниковых соединений  $\text{A}^3\text{B}^5$  и  $\text{A}^2\text{B}^6$  на нанометрическом уровне путем введения пористости, в том числе в широкозонных материалах. Продемонстрирована возможность создания широкого разнообразия архитектур, в том числе структур с периодическим пространственным распределением пор, полученных в результате эффектов самоорганизации при электрохимическом травлении кристаллических подложек [1–3]. Предложено использовать нейтральные, экологически чистые электролиты на основе водных растворов поваренной соли вместо применяемых агрессивных кислотных и щелочных растворов для получения наноструктурированных полупроводниковых слоев и матриц [4, 5]. Путем модуляции приложенного напряжения при электрохимическом травлении получены трехмерные периодические пористые структуры в дополнение к двумерным матрицам [4]. Эта технология в комбинации с электрохимическим осаждением металлических нанонитей, наноточек и нанотрубок в полупроводниковые матрицы использована для создания металло-полупроводниковых нанокомпозитных материалов (рис. 3.1, вкл. 3, *полупроводниковые пористые матрицы (первый ряд, a, b) и металлические нанотрубки, осаждаемые в этих матрицах на основе InP (c) и ZnSe (d)*) для оптоэлектронных, фотонных и плазмонных приборов [1]. Продемонстрированы полупроводниковые матрицы толщиной от 10 до 300 мкм с диаметром пор от 20 до 500 нм, которые позволяют осаждать внутри пор металлические нанонити диаметром от 20 до 500 нм или нанотрубки с толщиной стенок 20–40 нм при их диаметре от 100 до 500 нм.

Исследование электрических и оптических свойств разработанных пористых полупроводниковых материалов показало возможность эффективной пассивации огромной внутренней поверхности полупроводниковых матриц [3, 5]. Пассивация поверхности, наряду с усиленным поглощением света внутри пористой матрицы благодаря эффекту захвата света, является очень важным условием для создания солнечных элементов нового поколения. Обнаружено, что наноструктурирование поверхности полупроводниковых материалов ведет к многократному усилению сигнала генерируемого в терагерцовом диапазоне при возбуждении [6, 7]. Показано, что наноструктурирование материалов увеличивает радиационную стойкость на порядки, открывая новые возможности для их применения при повышенных радиациях [8–10]. Наноструктурированные полупроводниковые поверхности перспективны для газовых сенсоров [11].

Разработка методов получения упорядоченных широкозонных пористых матриц особенно важна для фотонных применений в видимой области спектра. В дополнение к широкозонным соединениям  $\text{A}^2\text{B}^6$  разработаны электрохимические технологии для получения пористых матриц окиси алюминия и двуокиси титана путем электрохимического окисления металлических пластин [12, 13]. Определены технологические условия, при которых на поверхности слоя  $\text{TiO}_2$  формируется самоорганизованная упорядоченная пористая структура (рис. 3.2, b; вкл. 3, *ряд 2; массив нанотрубок гексагональной формы из  $\text{TiO}_2$  (a), полученных в результате роста, инициированного на пористой поверхности (b). Преобразование Фурье-изображения поверхности (вставка) доказывает наличие ближнего порядка в пространственном распределении нанотрубок. Численный расчет показывает хорошие фокусирующие свойства вогнутой линзы, собранной из металлизированных нанотрубок  $\text{TiO}_2$  (c)*), инициирует рост упорядоченных нанотрубок двуокиси титана (рис. 3.2, a, вкл. 3, *ряд 2*). Показано, что путем изменения температуры электролита можно варьировать внутренний диаметр нанотрубок от 10 до 250 нм при постоянном внешнем диаметре и неизменной их плотности. Возможность управлять степенью упорядочения и геометрическими размерами наноструктур является необ-



Вкладыш 3



Вкладыш 4

ходимым условием для их применения в фотонике. Разработаны эффективные численные методы расчета фотонных свойств метаматериалов, созданных на основе полупроводниковых, диэлектрических и металло-диэлектрических наноструктур, и показана возможность применения разработанных технологий и наноматериалов для создания планарных и вогнутых линз (рис. 3.2, с, вкл. 3, ряд 2), волноводов и делителей световых пучков на основе материалов с отрицательным коэффициентом преломления [14–17].

Помимо возможности управления морфологией структур  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{TiO}_2$  подбором параметров электрохимической обработки, доказана возможность управления их кристаллической структурой путем термической обработки. Разработаны технологические методы легирования полупроводниковых и диэлектрических пористых матриц ( $\text{InP}$ ,  $\text{GaAs}$ ,  $\text{GaP}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ) ионами переходных металлов ( $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{3+}$ ) и редкоземельными ( $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ) ионами и создания разнообразных нанокompозитных материалов [18–20]. Технология состоит в пропитке пористой полупроводниковой или диэлектрической матрицы химическим раствором, содержащим необходимый ион определенной концентрации, с последующим термическим отжигом для активации внедренного иона. При определенных технологических условиях формируются нанокompозитные материалы, обладающие необходимыми светорассеивающими свойствами и оптическим усилением для эффекта случайного лазера [20].

Поскольку электрохимические технологии неприменимы к широкозонному полупроводнику окиси цинка, были разработаны газотранспортные технологические методы выращивания наноструктур и микроструктур  $\text{ZnO}$  с управляемой морфологией и высоким оптическим качеством, в которых наблюдается лазерный эффект при плотности возбуждения менее  $100 \text{ кВт/см}^2$  (рис. 3.3, вкл. 3, ряд 3, разнообразие наноструктур  $\text{ZnO}$ , выращенных газотранспортным методом, изображение электронного микроскопа, изображение ПЗС в режиме лазерной генерации и спектр лазерной эмиссии при возрастании плотности накачки от  $100$  до  $1100 \text{ кВт/см}^2$  в одном наностержне и в одном микротетрапode  $\text{ZnO}$ ) [21, 22]. Технологии просты и экономичны, нет необходимости в системах откачки, и в некоторых случаях даже отсутствуют газовые потоки, нет необходимости в использовании дорогостоящих реагентов, применяются только порошок  $\text{ZnO}$  и графит. Разработанная технология обеспечивает контролируемое выращивание наноструктур  $\text{ZnO}$  с различной геометрической формой и самоорганизацию наноструктур в сферические или цилиндрические микроструктуры.

Детально изучены лазерные резонаторы в наноструктурах  $\text{ZnO}$ , такие как нанонити, нанодиски, наностержни различной формы, микротетраподы, микроструктуры сферической и цилиндрической формы, собранные из наностержней, для применения в качестве источников когерентного излучения в оптоэлектронных микросхемах, оптических системах идентификации и обработки сигналов [23–25].

## Основные публикации

1. Tiginyanu Ion, Monaico Elena, Monaico Eduard. Ordered arrays of metal nanotubes in semiconductor envelope, *Electrochemistry Communications*. 2008, **10**, 731; 2. Ursaki V.V., Monaico E., Tiginyanu I. M., Dashevsky Z., Kasiyan V., Boyd R.W. Porosity-induced blueshift of photoluminescence in  $\text{CdSe}$ . *J. Appl. Phys.* 2006, **100**, 053517; 3. Monaico E., Tiginyanu I. M., Ursaki V.V., Sarua A., Kuball M., Nedeoglu D.D., Sirkeli V.P. Photoluminescence and vibrational properties of nanostructured  $\text{ZnSe}$  templates. *Semicond. Sci. Technol.* 2007, **22**, 1115; 4. Tiginyanu I.M., Monaico E., Albu S., Ursaki V.V. Environmentally friendly approach for nonlithographic nanostructuring of materials. *Phys. Stat. sol. (RRL)* 2007, **1**, 98; 5. Tiginyanu I.M., Ursaki V.V., Monaico E., Foca E., Foll H. Pore etching in III-V and II-VI semiconductor compounds in neutral electrolyte. *Electrochemical and Solid-State Letters*. 2007, **10**, D127; 6. Lloyd-Hughes J., Merchant S. K. E., Sirbu L., Tiginyanu I.M. and Johnston M.B. Terahertz photoconductivity of mobile electrons in nanoporous  $\text{InP}$  honeycombs. *Phys. Rev. B*. 2008, **78**, 085320; 7. Radhanpura K., Hargreaves S., Lewis R.A., Sirbu L. and Tiginyanu I.M. Heavy noble gas ( $\text{Kr}$ ,  $\text{Xe}$ ) irradiated (111)  $\text{InP}$  nanoporous honeycomb membranes with enhanced ultrafast all-optical terahertz emission. *Appl. Phys. Lett.* 2010, **97**, 181921; 8. Ursaki V.V., Tiginyanu I.M., Volciuc O., Popa V., Skuratov V.A., Morkoc H. Nanostructuring induced enhancement of radiation hardness in  $\text{GaN}$  epilayers. *Appl. Phys. Lett.* 2007, **90**, 161908; 9. Burlacu A., Ursaki V.V., Lincot D., Scuratov V.A., Pauporte T., Rusu E., Tiginyanu I.M. Enhanced radiation hardness of  $\text{ZnO}$  nanorods versus bulk layers. *Phys. Stat. Solidi (RRL)* 2008, **2**, 68; 10. Burlacu A., Ursaki V.V., Skuratov V.A., Lincot D., Pauporte T., Rusu E.V., Tiginyanu I.M. The impact of morphology upon the radiation hardness of  $\text{ZnO}$  layers. *Nanotechnology*. 2008, **19**, 215714; 11. Volciuc O., Monaico E., Enachi M., Ursaki V.V., Pavlidis D., Popa V., Tiginyanu I.M. Morphology, luminescence, and electrical resistance response to  $\text{H}_2$  and  $\text{CO}$  gas exposure of porous  $\text{InP}$  membranes prepared by electrochemistry in a neutral electrolyte. *Applied Surface Science*. 2010, **257**, 827; 12. Enachi Mihai, Tiginyanu Ion, Sprincean Veaceslav and Ursaki

Veaceslav. Self-organized nucleation layer for the formation of ordered arrays of double-walled TiO<sub>2</sub> nanotubes with temperature controlled inner diameter. *Phys. Status Solidi RRL*. 2010, **4**, 100; **13**. Enachi Mihai, Stevens-Kalceff Marion, Tiginyanu Ion, Ursaki Veaceslav. Cathodoluminescence of TiO<sub>2</sub> nanotubes prepared by low-temperature anodization of Ti foils. *Materials Letters*. 2010, **64**, 2155; **14**. Sergentu V.V., Ursaki V.V., Tiginyanu I. M., Foca E., Föll H., Boyd R.W. Design of negative-refractive-index materials on the basis of rods with a gradient of the dielectric constant. *Appl. Phys. Lett.* 2007, **91**, 081103; **15**. Foca E., Sergentu V.V., Daschner F., Tiginyanu I.M., Ursaki V.V., Knöchel R. and Föll H. Superlensing with plane plates consisting of dielectric cylinders in glass envelopes. *Phys. stat. sol. (a)* 2009, **206**, 140; **16**. Sergentu V.V., Tiginyanu I.M., Ursaki V.V., Enachi M., Albu S.P. and Schmuki P. Prediction of negative index material lenses based on metallo-dielectric nanotubes. *Phys. stat. sol. (RRL)* 2008, **2**, 242; **17**. Tiginyanu I.M., Foca E., Sergentu V.V., Ursaki V.V., Daschner F., Knöchel R., Föll H. Design and Characterization of Novel Focusing Elements Based on Photonic Metamaterials. *J. Nanoelectron. Optoelectron.* 2009, **4**, 20; **18**. Sirbu L., Ursaki V.V., Tiginyanu I.M., Dolgaleva K., Boyd R.W. Red and green nanocomposite phosphors prepared from porous GaAs templates. *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* 2007, **9**, 401; **19**. Sirbu L., Ursaki V.V., Tiginyanu I.M., Dolgaleva K., Boyd R.W. Er- and Eu-doped GaP-Oxide porous composites for optoelectronic applications. *Phys. Stat. sol. (RRL)* 2007, **1**, R13; **20**. Ursaki V.V., Tiginyanu I.M., Sirbu L. and Enachi M. Luminescent materials based on semiconductor compound templates for random laser applications. *Phys. Status Solidi C* **6**. 2009, 1097; **21**. Ursaki V.V., Rusu E.V., Sarua A., Kuball M., Stratan G. I., Burlacu A., Tiginyanu I.M. Optical characterization of hierarchical ZnO structures grown with a simplified vapour transport method. *Nanotechnology*. 2007, **18**, 215705; **22**. Ursaki V.V., Zalamai V.V., Burlacu A., Fallert J., Klingshirn C., Kalt H., Emelchenko G.A., Redkin A.N., Gruzintsev A.N., Rusu E.V. and Tiginyanu I M. A comparative study of guided modes and random lasing in ZnO nanorod structures. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2009, **42** 095106; **23**. Ursaki V.V., Burlacu A., Rusu E.V., Postolake V. and Tiginyanu I.M. Whispering gallery modes and random lasing in ZnO microstructures. *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* 2009, 11 075001 (6pp); **24**. Ursaki V.V., Zalamai V.V., Tiginyanu I.M., Burlacu A., Rusu E.V. and Klingshirn C. Refractive index dispersion deduced from lasing modes in ZnO microtetrapods. *Appl. Phys. Lett.* 2009, 95, 171101; **25**. Zalamai V.V., Ursaki V.V., Klingshirn C., Kalt H., Emelchenko G.A., Redkin A.N. Lasing with guided modes in ZnO nanorods and nanowires. *Appl Phys B* 97. 2009, 817–823.

**Тематическая группа под руководством академика А.В. Симашикевича**, применяя технику пульверизации, разработала оригинальную методику осаждения тонких слоев SnO<sub>2</sub> и In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:SnO<sub>2</sub> (ITO) на площадях до 80 см<sup>2</sup>, то есть равных площади поверхности стандартной пластины кремния [1]. Слои толщиной 0,2–0,7 мкм обладают электропроводностью  $4,8 \times 10^3 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ , сравнимой с проводимостью металлов, и прозрачны (коэффициент пропускания порядка 90%) для видимой и ближней инфракрасной области спектра солнечного излучения, по этой причине названы проводящими прозрачными оксидами. Они успешно применяются для получения барьерных структур типа металл/диэлектрик/полупроводник с целью использования в преобразователях солнечного излучения в электрическую энергию. Такие барьерные структуры и фотоэлектрические преобразователи n<sup>+</sup>ITO/SiO<sub>2</sub>/nSi на их основе получены пульверизацией спиртового раствора хлоридов индия и олова на поверхность пластины кремния, предварительно традиционно обработанной химически и нагретой до температур 450–500°C [2]. Изучены электрические свойства, установлен механизм токопрохождения носителей заряда через исследуемые структуры [3, 4], определены оптимальные параметры компонент для фотоэлектрического преобразователя с эффективностью 10,25%, разработаны технологический маршрут и технологические карты способа изготовления солнечных элементов на их основе, изготовлены солнечные батареи различной мощности, (рис. 3.4, вкл. 4, первый и второй ряд слева фотоэлектрические преобразователи n<sup>+</sup>ITO/SiO<sub>2</sub>/nSi и солнечные батареи на их основе).

Исследование изотипных переходов n<sup>+</sup>ITO/SiO<sub>2</sub>/nSi позволяет предсказать физические процессы в структурах n<sup>+</sup>Si/nSi/SiO<sub>2</sub>/n<sup>+</sup>ITO и разработать новый тип фотоэлектрических преобразователей с двусторонней чувствительностью, образованных из однотипных потенциальных барьеров (рис. 3.5, вкл. 4, первый и второй ряд в середине, двусторонний фотоэлемент n<sup>+</sup>Si/nSi/SiO<sub>2</sub>/n<sup>+</sup>ITO, представленный на стенде Республики Молдова Get New Technology First (2007, Ганновер, Германия)). Теоретически и экспериментально показано, что при одновременном освещении обеих активных сторон генерируемый ток суммируется и эффективность фотоэлектрических преобразователей растет [5, 6]. Разработан простой способ изготовления фотопреобразователей с двусторонней чувствительностью, который упрощает традиционным использованием формирования фронтального активного перехода пульверизацией химических растворов [7].

Увеличение эффективности фотоэлектрических преобразователей возможно уменьшением омических и оптических потерь, в связи с чем применен простой, эффективный метод макрострукту-

рирования поверхности пластин кремния селективным её травлением. Химическая обработка осуществлена двумя способами с целью получения нерегулярного и регулярного профиля поверхности пластин кремния (рис. 3.6, вкл. 4, первый и второй ряд справа поверхности пластин кремния с нерегулярным и регулярным профилем травления; третий ряд слева двусторонняя солнечная ячейка; в середине установка для получения прозрачных слоев двуокиси титана методом пульверизации; справа установка для получения электропроводных, прозрачных оксидных слоев), на которых затем формируется потенциальный барьер.

Фотоэлементы  $n^+ITO/SiO_2/nSi$  с профилированной поверхностью характеризуются повышенной эффективностью преобразования солнечного излучения в электрическую энергию, достигающей 15,79% для односторонних и 20,89% для двусторонних преобразователей [8], которые являются рекордными для такого типа фотоэлектрических преобразователей.

### Основные публикации

1. Simashkevich A., Serban D., Bruc L., Coval A., Fedorov V., Bobeico E., Usatii I. Spray deposited ITO-nSi solar cells with enlarged area. *Proc. 20<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*, 6–10 June 2005, Barcelona, Spain. p. 980–982; 2. Simashkevich A., Sherban D., Bruc L., Coval A., Fedorov V., Bobeico E., Usatii I. Spray-deposited ITO-nSi solar cells with enlarged area, *Moldavian Journal of Physical Sciences*. 2004, 3(3-4), 334–342; 3. Симашкевич А.В., Шербан Д.А., Брук Л.И., Федоров В.М., Коваль А.В., Усатый Ю.В. Особенности механизма прохождения тока через изотипную структуру ITO/nSi, *Электронная обработка материалов*, 2010, 46(1), 44–47; 4. Simashkevich A., Sherban D., Rusu M., Bruc L., Usatii I. ITO-nSi solar cells voltage dependent charge transport mechanisms, *24th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, 21–25 September 2009, Hamburg, Germany, p.2230–2232; 5. Simashkevich A., Sherban D., Bruc L., Bobeico E., Morvillo P., Usatii I. Bifacial solar cells based on isotype junctions, *Proc.22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference*, 3–7 September 2007, Milan, Italy p.484–486; 6. Bruc L., Fedorov V., Sherban D., Simashkevich A., Bobeico E., Morvillo P., Usatii I. Isotype bifacial silicon solar cells obtained by ITO spray pyrolysis. *Materials Science and Engineering B*, 159–160, 2009, p.282–285; 7. Simaşchevici A., Şerban D., Bruc L., Fedorov V., Usatii Iu. *Celulă solară bilaterală și procedeu de fabricare a acesteia*, brevet de invenție MD nr. 3737, 2009; 8. Симашкевич А.В., Шербан Д.А., Брук Л.И., Харя Е.Е., Усатый Ю.В. Эффективные солнечные элементы ITO-nSi с текстурированной поверхностью кремния, *Электронная обработка материалов*, 2011, 47(3), 79–84.

На базе наземной станции института **Группой атмосферных исследований** (под руководством д.т.н. А.А. Акулинина) проводятся уникальные комплексные исследования атмосферы и солнечной радиации (<http://arg.phys.asm.md>) с целью изучения и поиска взаимосвязей между приходящей солнечной радиацией и микрофизическими свойствами атмосферы региона. Наземная станция (рис. 3.7, вкл. 4, станция (47.0013°N, 28.8156°E, h=205 m.a.s.l.) – на базе Института прикладной физики; создана и оснащена при финансовой поддержке по гранту CRDF/MRDA в 2003 г.) расположена в городской черте Кишинева. В ее состав входят многофункциональный автоматизированный радиометрический комплекс, солнечный фотометр Cimel 318, ручной озонометр и автоматическая метеорологическая станция. Комплекс оснащен девятью широкополосными датчиками для непрерывного измерения прямой, диффузной и суммарной солнечной радиации в диапазоне длин волн от УФ-Б до ИК. Регулярные измерения общего содержания озона в столбе атмосферы проводятся с помощью озонометра, оптических характеристик атмосферного аэрозоля с использованием солнечного фотометра. Исследовательская программа выполняется в рамках международного проекта AERONET, NASA/GSFC начиная с 2000 г. Измерения основных наземных метеорологических элементов осуществляются в непрерывном режиме на метеостанции. Станция зарегистрирована в информационном системе GAW SIS (в 2003 г.) как региональная стационарная в Европейском регионе WMO RA VI. Данные измерений солнечной радиации и общего содержания озона в атмосфере представляются во Всемирные центры данных и исследовательские центры – World Ozone and Ultraviolet Data Centre (WOUDC), World Radiation Data Center (WRDC) и NASA/GSFC.

Основные направления исследований: оптико-микрофизические свойства атмосферных аэрозолей; солнечная и атмосферная радиация в широком спектральном диапазоне; общее содержание озона в атмосфере; атмосферно-оптические явления.

Область возможного использования данных измерений: климатология (данные для моделирования регионального изменения климата); экология (аэрозольное загрязнение атмосферы, динамика его изменения; изменение толщины озонового слоя в атмосфере региона); коррекция спутниковых измерений солнечной радиации и международные базы данных; медицина и биология (оценка воз-

действия УФ радиации на человека (катаракта, рак кожи, подавление иммунной системы), на животных и растения.

Получены новые данные по солнечной и атмосферной радиации в поддиапазонах УФ-А, УФ-Б, 400 – 700 нм, 400 – 1100 нм, 280 – 3000 нм, 4,2 – 42 мкм, данные по общему содержанию озона в столбе атмосферы и по оптическим характеристикам атмосферного аэрозоля. Проведен статистический анализ данных и определены их дневные, месячные, сезонные, годовые вариации. Найдены эмпирические соотношения для описания влияния оптической толщины на поступающую солнечную радиацию в диапазонах 400 – 1100 нм и 280 – 3000 нм для описания изменения УФ радиации от зенитного угла. С использованием спутниковой информации получены оценки вариации солнечной радиации и общего содержания озона по территории Молдовы. Для глобальной солнечной радиации изменения по широте (S-N) составляют 4,88 летом и 7,83 Вт/(м<sup>2</sup>·град) – весной. Изменение общего содержания озона составляет (для среднегодовых значений) 4,8 и 2,2 Д.Е. (W-E). Среднегодовое значение общего содержания озона составляет 337 Д.Е. (2004–2010 г.г.), а климатическая норма равна 335 Д.Е. Среднемесячное значение оптической аэрозольной толщины  $\langle \tau_a(500) \rangle$  за период 1999–2010 гг. равно 0,21±0,06.

Данные наземных измерений на станции использовались для коррекции (валидации) спутниковых наблюдений, полученных с платформы METEOSAT при разработке базы данных (по солнечной радиации) нового поколения HelioClim-3 и -4. Расхождение с наземными данными составляет 7,7%. Данные наземных измерений содержания озона в атмосфере использовались для сравнения с полученными со спутниковой платформы OMI AURA (2004–2009 гг.). Расхождение с наземными данными составляет 1,14% (в феврале) до 2,99% (в июле).

### Основные публикации

Aculinin A., Holben B., Smirnov A., Smicov V., Eck T., Policarpov A. and Grachev V. Monitoring of aerosol optical properties, total column ozone content, and solar UV-b erythemal irradiance over the Kishinev. *Book of Proceedings "Ecological Chemistry: Latest Advances"*, Ed. by Gh. Duca, Chisinau-2005, Moldova, 332–338 (2005); Aculinin A. Total column ozone and solar UV-b erythemal irradiance over Kishinev, *Moldova. Global NEST Journal*. 2006, 8(3), 204–209; Aculinin A. Photosynthetically active radiation in Moldova. *Moldavian Journal of the Physical Sciences*. 2008, 7(1), 115–123; Aculinin A. Latitudinal variability of surface solar radiation in Moldova. *Moldavian Journal of the Physical Sciences*. 2008, 7(2), 247–253; Aculinin A., Smicov V. Evaluation of opportunities of solar energetics on the basis of accurate ground-based measurements of solar radiation. *Problems of the regional energetics*. 2008, 1(6), 29–36; Aculinin A., Smicov V. Temporal and spatial variability of total ozone content in Moldova: satellite retrievals and ground observations. *Moldavian Journal of the Physical Sciences*. 2010, 1, 103–111; Aculinin A., Smicov V. Comparison of total column ozone data from OMI measurements with ground-based observations at the Kishinev site, republic of Moldova. *Moldavian Journal of the Physical Sciences*. 2010, 9(2), 229–236.

**Знаменательным событием для коллектива Центра оптоэлектроники (директор – академик А.М. Андриеш)** в рассматриваемом периоде было включение в состав Института прикладной физики как подразделения с научным профилем исследований "Физика и техника некристаллических материалов, фотонные и фотоэлектронные приборы". Центр состоит из двух экспериментальных и одной теоретической лаборатории, которая изучает проблемы квантовой и нелинейной оптики в новых материалах. Экспериментальные лаборатории исследуют некристаллические материалы, в частности халькогенидные стёкла, полимеры и композиты на их основе в виде объемных образцов, тонких плёнок и волокон. Особое внимание уделяется изучению явлений взаимодействия лазерного излучения с упомянутыми материалами, разработке новых регистрирующих информационных сред, инфракрасных волокон, новых оптоэлектронных сенсоров, сред для регистрации голографической информации. Сотрудники Центра оптоэлектроники участвовали в выполнении ряда национальных и международных проектов, в том числе „Composite structures on the nanometric scale on the base of organic/inorganic materials for luminescent and diffractive structures” в рамках госпрограммы Республики Молдова „Nanotechnologies and nanomaterials”, проект STCU „Post-technological structural modification of chalcogenide vitreous semiconductors for multifunctional device applications”; и институтский проект „Sensors and optoelectronic systems on the base of non-crystalline materials and interferometric methods”.

В 2010 году Центр оптоэлектроники принят в европейский консорциум COST (European Cooperation in Science and Technology) и стал в одном ряду с лабораториями Европы, разрабатывающими одну из важнейших проблем современной физики – „COST action P0702 Toward Functional subWavelength Photonic Structures”. Это изучение материалов и нанотехнологии, охватывающие про-

блематику науки о материалах, начиная от концепции создания новых материалов до их изготовления, исследования, производства и применения в оптоэлектронных нелинейных структурах и средах по регистрации и переработке информации. Центр оптоэлектроники имеет признанные в научном мире достижения в этой области, что и позволило ему быть в ряду самых передовых лабораторий Европы, работающих в данной области.

**4. Лаборатория фотоэлектрических свойств полупроводников** (зав. – д.хаб.ф.-м.н. М.С. Иову) выполняла работы, связанные с синтезом новых стеклообразных полупроводниковых материалов (рис. 4.1, вкл. 3, четвертый ряд слева образцы синтезированных халькогенидных стекол), аморфных пленок, оптических волокон для ИК диапазона спектра, нанокомпозитов из халькогенидных стекол и полимеров, координированных с лантанидами, изучением их фотоэлектрических, оптических и люминесцентных свойств, а также разработкой оптоэлектронных приборных структур. Работы проводились в рамках институционального и международных проектов НЦТУ 3745 “*Post-technological structural modification of chalcogenide vitreous semiconductors for multifunctional device application*” и двустороннего молдавско-украинского проекта 10.820.05.05/UF “*High-releable self-organized network glasses for multifunctional photonic and optoelectronic applications*”. Детально изучены спектральное распределение, кинетика фотопроводимости и фотоиндуцированные эффекты (рис. 4.2) в аморфных пленках  $As_{100-x}Se_x$ ,  $As_2Se_3:Sn_x$ ,  $Sb_2Se_3:Sn_x$ ,  $Ge_xAs_xSe_{1-2x}$  и  $As_2S_3:Pr^{3+}$  в зависимости от состава, подвергнутых световым излучением и термической обработкой [1, 2].

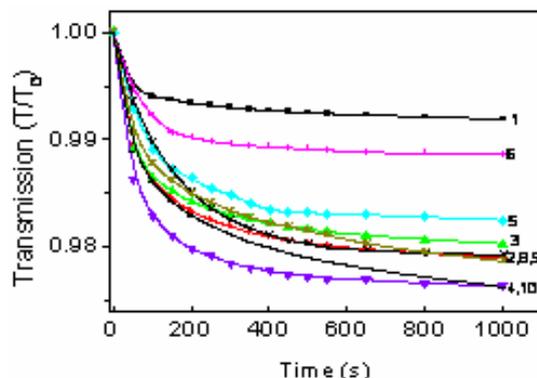


Рис. 4.2. Кинетика фотопотемнения в аморфных пленках  $Ge_xAs_xSe_{1-2x}$ .  $x$ : 1 – 0,05; 2 – 0,07; 3 – 0,09; 4 – 0,11; 5 – 0,14; 6 – 0,16; 8 – 0,20; 9 – 0,25; 10 – 0,30

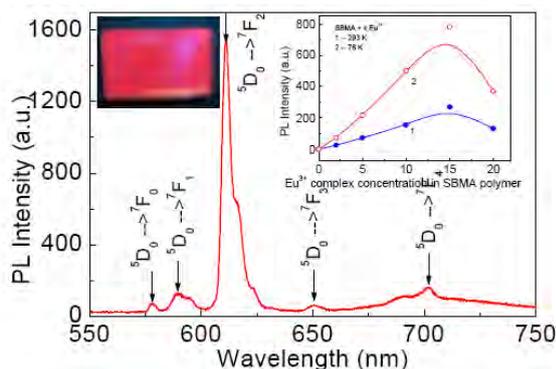


Рис. 4.3. Спектр фотолуминесценции композитов  $Eu^{3+}(TTA)_3Phen$ , диспергированных в полимерной матрице SBMA

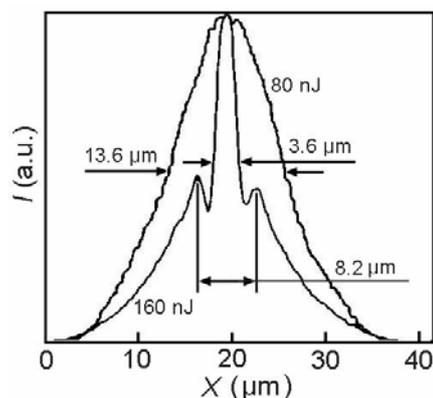


Рис. 4.4. Профиль пучка на выходе с обратной поверхности образца  $As_4Ge_{30}S_{66}$  при двух энергиях лазерного луча (80 и 160 нДж)

Химическими методами получены композитные материалы на базе thienyltrifluoroacetate (TTA), styrene и butylmethacrilate (SBMA), координированными тривалентным европием ( $Eu^{3+}$ ), исследованы люминесцентные свойства при комнатной температуре  $T=300$  К и при температуре жидкого азота  $T=77$  К. Для композитов  $(Eu^{3+}/TTA)_3Phen$  и  $(Eu^{3+}/(DBM)_3Phen$  идентифицированы полосы люминесценции, соответствующие электронным переходам ионов  $Eu^{3+}$  ( $^3D_0 \rightarrow ^7F_0$ ,  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ ,  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ ,  $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ ,  $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ ) (рис. 4.3). Интенсивные полосы люминесценции расположены при возбуждении Ar-лазером ( $\lambda=0,33$  мкм при комнатной температуре и температуре жидкого азота  $T=77$  К, располо-

жены при 580, 593, 595, 614, 618, 651, 656, 694, 698 и 700 нм, обсуждены возможные излучательные механизмы [3–5].

В халькогенидных стеклах  $As_2S_3$  и  $As_4Ge_{30}S_{66}$  методом Z-scan исследованы нелинейные эффекты при воздействии фемтосекундных лазерных импульсов ( $P=2,5$  мДж,  $\Delta t=150$  фс,  $\lambda=800$  нм,  $\nu=1$  кГц). В условиях сильного двухфотонного поглощения наблюдается самофокусировка лазерного излучения, эффект которой может быть использован для записи волноводных каналов (рис. 4.4) [6]. Значение нелинейного показателя преломления  $n_2$  в стеклообразном  $As_4Ge_{30}S_{66}$  оказалось равным  $3,36 \cdot 10^{-14}$  см<sup>2</sup>/В и на два порядка больше, чем в кварце.

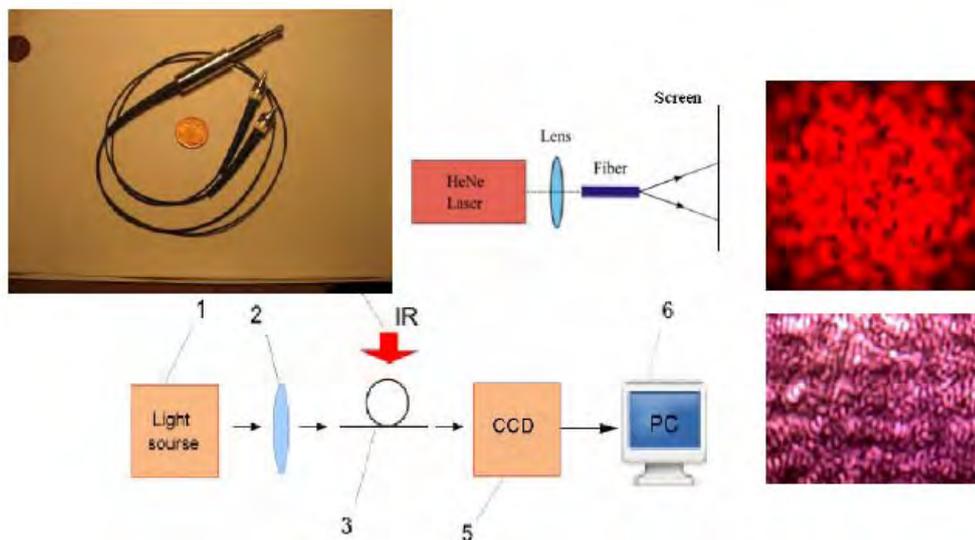


Рис. 4.5. Волоконно-оптический сенсор и принципиальная схема для измерения интенсивности инфракрасного излучения

На основе полученных результатов разработан ряд оптоэлектронных устройств – сенсоры на основе оптических волокон для измерения микродеформаций, инфракрасного излучения и температуры (рис. 4.5). Разработка основана на применении эффекта интерференции мод в дальнем поле оптического волокна (“Speckle” интерферометрия) [7]; этот метод позволяет регистрировать инфракрасное излучение малой интенсивности со специфической чувствительностью  $D^* > 108$  см(Гц)<sup>1/2</sup>/В.

### Основные публикации

1. Iovu M.S., Harea D.V., Colomeico E.P. Some optical properties of thermally deposited  $Sb_2Se_3:Sn$  thin films. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*. 2008, **10**(4), 862–866; 2. Iovu M.S., Harea D.V., Colomeico E.P., Cojocar I.A. Photoinduced effects and holographic recording in amorphous  $As_{100-x}Se_x$ ,  $As_2Se_3:Sn$  and  $Sb_2Se_3:Sn$  films. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*. 2008, **10**(12), 3469–3476; 3. Iovu M.S., Andriesh A.M., Buzurniuc S.A., Verlan V.I., Caraman M.I., Zubarev V.E. Luminescence properties of  $Eu^{3+}$ /thenoyltrifluoroacetate composites. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*. 2008, **10**(4), 841–844; 4. Iovu M.S., Andriesh A.M., Verlan V.I., Buzurniuc S.A., Culeac I.P., Nistor Yu.H., Zubareva V.E. New luminescent compounds based on chalcogenides and organic materials. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*. 2009, **11**(12), 2004–2007; 5. Iovu M.S., Andriesh A.M., Buzurniuc S.A., Verlan V.I., Turta C.I., Zubareva V.E., Caraman M.I. New photoluminophore nanocomposite based on organic compound with  $Eu^{3+}$  ions and copolymer styrene-butylmethacrylate. *J. of Non-Crystalline Solids*. 2009, **355**(37-42), 1890–1892; 6. Blonskyi I., Kadan V., Shpotyuk O., Iovu M., Pavlov I. Femtosecond filamentation in chalcogenide glasses limited by two-photon absorption. *Optical Materials*. 2010, **32**, 1553–1557; 7. Culeac I.P., Nistor Iu.H., Iovu M.S. Fiber optic method for measuring the intensity of IR radiation. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*. 2009, **11**(4), 380–385.

**5. Лаборатория «Регистрирующие среды и фотоника»** (зав. – д.ф.-м.н. Е.А. Акимова) изучает прикладные вопросы физики некристаллических полупроводников. Физика и технология некристаллических материалов и приборы оптоэлектроники являются областью приоритетных исследований. За прошедшие годы уровень проводимых работ подтвержден многочисленными публикациями, участием в международных конференциях (за 2010 год 27 статей в реферируемых журналах и 39 докладов на конференциях), грантах и проектах (с 2006 по 2010 год – 9 проектов).

Проведены и продолжаются исследования по разработке: • технологии получения халькогенидных стеклообразных полупроводников, органических карбазолсодержащих сополимеров, наноразмерных композитных материалов и приборных структур на их основе для фотоники и оптоэлектроники [1]; изучению оптических, фотоэлектрических и фотоиндуцированных свойств получаемых материалов, допускающих регистрацию оптической информации голографическим методом, сканирующим потоком электронов, а также их комбинацией; • оптических схем для записи информации голографическим методом [2] и электронным пучком; • когерентных оптических систем для неразрушающего контроля, интерференционных методов: голографический и электронный спекл-интерферометр [3], интерферометр Майкельсона, виброметр, а также поляризационные исследования стекол и изделий из стекла.

Установлено, что на поверхности тонких слоев из халькогенидного стекла [4] образуется регулярная наноразмерная структура с периодом 300–500 нм. Представлены 3D изображения (рис. 5.1, вкл. 3, четвертый ряд в середине и справа профили поверхности голографических решеток: а – одиночная решетка; б – две наложенные решетки), измеренные в атомно-силовом микроскопе, отчетливо демонстрируют упорядоченный рельеф поверхности.

Также исследуются голографическая интерферометрия и корреляционные методы контроля. Разработаны корреляционный голографический интерферометр, электронный спекл-интерферометр, “self-mixing” интерферометр (рис. 5.2), которые применяются для неразрушающих методов оптического контроля в промышленности, медицине, в системах защиты информации [5].

Для расчета параметров оптических схем и устройств применяются оптический софт ZEMAX, который позволяет виртуально промоделировать работу интерферометров, подобрать необходимые оптические компоненты, проанализировать характеристики до приобретения оптомеханических компонент и конструирования устройства. Для программного обеспечения работ по автоматизации оптических установок, компьютерной обработке интерферограмм и голограмм в целом используется программа LabVIEW NI.



Рис. 5.2. Электронный спекл-интерферометр (а), “self-mixing” интерферометр (б)

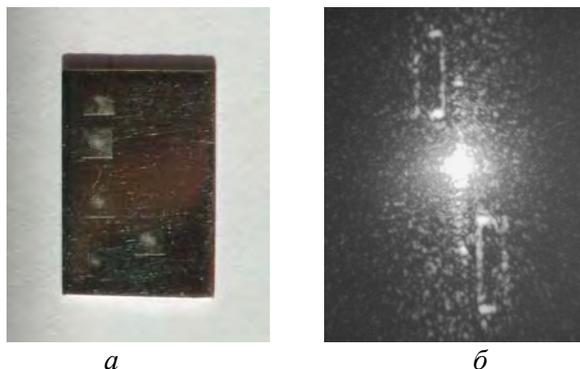


Рис. 5.3. Защитная голограмма на изделии из золота (а), интерференционная картина данной голограммы (б)

В качестве примера применения компьютерных программ для обработки изображений можно привести работу, выполненную для Пробирной палаты РМ, по разработке защитных голограмм для изделий из драгоценных металлов, которая предварительно разрабатывалась методами цифровой голографии [6], а затем наносилась на изделие. При проверке аутентичности защитная микроголограмма, нанесенная на изделие из золота, освещалась когерентным светом и на отражение создавала интерференционную картину, характерную только для данной голограммы (рис. 5.3).

В последнее время большое внимание в лаборатории уделяется внедрению современных компьютерных программ в физический эксперимент, что позволит модернизировать методики и установки, проводить исследования оптических свойств некристаллических материалов и обеспечит конструирование оптических интерференционных систем на качественно более высоком уровне.

### Основные публикации

1. Andriesh A.M., Sergeev S.A., Triduh G.M., Meshalkin A.Yu. Diffraction optical structures on the basis of chalcogenide glasses and polymers. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*. 2007, **9**(10), 3007–3012; 2. Andriesh A.M., Bivol V.V., Nastas A.M., Prisacar A.M., Triduh G.M. Влияние зарядки халькогенидных стеклообразных полупроводников в коронном разряде на процессы образования голографических дифракционных решеток. *Журнал технической физики*. 2009, **79**(2), 139–142. 3. Abaskin V.G., Achimova E.A. Portable electronic speckle interferometry device for the damages measurements in veneered wood artworks. *J. of Cultural Heritag*. 2008, 9(3), 225–233; 4. Andriesh A.M., Abaskin V.G., Achimova E.A., Sergeev S.A., Prisacar A.M.; Triduh G.M., Meshalkin A.Yu. Optical Application of carbazole-containing polymer materials as recording media. *Materials on the Fourth Int. Conf. on Optical, Optoelectronic and Photonic Materials and Applications*. August 15–20, 2010, Budapest, Hungary. *Physica Status Solidi*. 2010, **5**. Abaskin V.G., Achimova E.A. Using the Optical Code for Phase Analyses of the Fiber-Optic ESPI Set-Up. *Proc. SPIE –Int. Conf. on Advanced Phase Measurement Methods in Optics and Imaging, Locarno, Switzerland*. 2010, **1236**, 320–325, Programa "MakeHolog", Авторские права Присакар А., 2010. 6. Prisacar Al. MakeHolog, Certificat de inregistrare a obiectelor ocrotite de dreptul de autor si drepturile conexe. Seria PC nr.2315/2769 din 11 octombrie 2010.

**6. Лаборатория «Квантовой оптики и кинетических процессов»** (зав. – д.х.аб.ф.-м.н. Н.А. Енаки) основное внимание уделяет особенностям эффектов квантовой и нелинейной оптики в некристаллических и кристаллических наноструктурных материалах. Выявлены новые эффекты неклассических источников света и их применения: к разработке новых методов передачи и кодировки информации с помощью фотонной статистики и с учётом корпускулярно-волнового дуализма света; к построению логических цепей для квантовых вычислений; к управлению квантовыми свойствами дипольно-запрещённых переходов атомов и двухфотонного взаимодействия с окружающим термостатом; к исследованию многоволновых многофотонных процессов при когерентном обратном рассеянии света [1–3]. Эти вопросы включают исследования: статистики фотонов в нелинейных системах [1–3]; статистики повторно испускаемого света; двухфотонного возбуждения и распада; корреляции би-фотонов; резонансной флуоресценции в резонаторе [2, 3]; генерации четырехчастичных перепутанных состояний между парами фотонов; спектров многочастичного обратного рассеяния – с целью их применения в современной квантовой криптографии, в квантовых вычислениях и коммуникации.

Показано, что исследования квантовой обратимости открывают новые возможности для экспериментальных исследований в квантовой физике и квантовых вычислениях [2]. Предлагаемый метод обработки и передачи информации является конкурентом классических методов [2, 3], например взаимное влияние двух оптических квантовых битов на процесс распада возбуждений открывает новые возможности в теории управления [3].

Предложен новый способ передачи и обработки информации с высоким уровнем секретности с помощью пары фотонов в би-бозонном когерентном состоянии [1], который использует произведение двух электрических компонент поля излучения, состоящего из пар фотонов, и выражается через одновременное произведение операторов рождения и уничтожения двух квантов с фиксированной суммарной энергией и фазой:  $\Pi(t) = \varepsilon^2 \sum_k a_{2k_0-k}^+ a_k^+ \text{Exp}[2\omega_0 t - 2k_0 z + \phi_0]$ , где  $\sum_k a_{2k_0-k}^+ a_k^+$  – оператор рождения пар фотонов с фиксированным импульсом  $2k_0$  и энергией  $2\omega_0$ ,  $\phi = 2\omega_0 t - 2k_0 z + \phi_0$  – общая фаза пар фотонов. В квазиклассическом приближении амплитуда  $\Pi_0(t) = \varepsilon^2 \sum_k \langle a_{2k_0-k}^+ a_k^+ \rangle$  и фаза  $\phi$  этого произведения имеют те же свойства, что когерентное поле в радиофизике, и в них можно включить информацию в виде амплитудной или фазовой модуляции, как в обычном способе передачи информации.

Отражается теоретическое и прикладное значение кооперативных эффектов между квантовыми системами в свободном пространстве и в резонаторе с учетом нелинейного взаимодействия через вакуум электромагнитного поля и через термализованное поле [1, 2]. Показано, что различные кинетические процессы и неравновесные эффекты, включающие способ когерентизации между двумя

подгруппами квантов в процессах суперфлуоресценции, нелинейной лазерной генерации, индуцированных фазовых переходов, могут быть представлены на основе моделей и методов, впервые разработанных в лаборатории [1–6]. Расширено представление о равновесных фазовых переходах при нелинейном взаимодействии с термостатом. Таким образом, термодинамическая теория фазовых переходов второго рода, используемая в теории сверхпроводимости сверхизлучения, ферромагнетизма, приобретает новую формулировку, в которой выделяются особенности нелинейного взаимодействия с термостатом. Показано, что параметр порядка фазового перехода второго рода растет с температурой при наличии нелинейности; эффект сильно влияет на картину фазовых переходов (рис. 6.1 и 6.2).

В теории сверхпроводимости и фазовых переходов предложена новая модель взаимодействия квазичастиц (электронов или атомов) через пару квантов термостата (названная модель двухквантового обмена). Этот нелинейный процесс взаимодействия описывается эффективным гамильтонианом, в котором константа взаимодействия между квазичастицами зависит от температуры (рис. 6.1). Доказано, что эта константа обычно увеличивается с ростом температуры и сильно модифицирует картину фазовых переходов. Например, в сверхпроводимости, обусловленной нелинейным процессом взаимодействия между куперовскими парами, параметр порядка увеличивается с ростом температуры. В центре внимания было изучение интерференции одноквантовых и двухквантовых процессов обмена между излучателями (рис. 6.1) [4].

В случае квазиспинов возможна ситуация, когда параметр порядка системы как функция температуры стартует из нулевого значения. Этот эффект возможен, когда процессы рассеяния происходят с поглощением одного кванта из термостата и излучением другого кванта [4]. На рис. 6.2 показано, как при нелинейном процессе поляризация системы стартует из нуля при температуре  $T = 0$  и растет, достигая максимального значения, убывая после этого с ростом температуры до нуля. Например, сверхизлучательный фазовый переход при рассеянии света происходит таким образом, что поляризация среды развивается с нулевых значений при  $T = 0$  (рис. 6.2). Другими словами, сверхизлучательная фаза отсутствует при  $T = 0$ . Кооперативная фаза развивается с ростом температуры, достигая максимального значения параметра порядка и убывая после этого до нуля, как изображено на рис. 6.2. Такие нелинейные фазовые переходы в принципе возможны только при нелинейном взаимодействии малой подсистемы с термостатом [4].

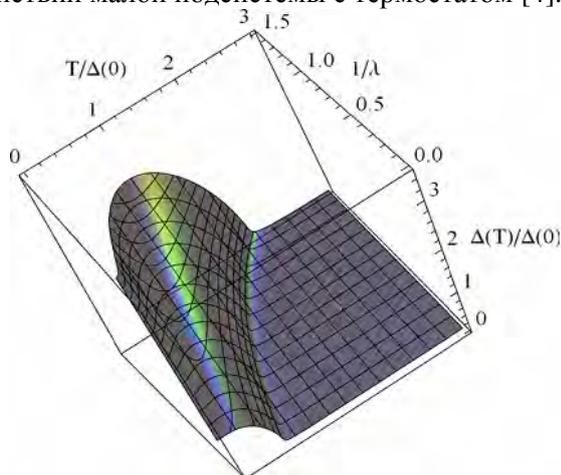


Рис. 6.1. Зависимость параметра порядка для сверхпроводимости как функция относительной температуры  $T/\Delta(0)$  и параметра нелинейного обмена с термостатом  $1/\lambda$  для следующих параметров системы: волновой вектор электронов на поверхности Ферми  $sk_F/\Delta(0) = 0,3$  и логарифм максимального волнового вектора фонона  $\ln(q_{max}/k_F) = 3$

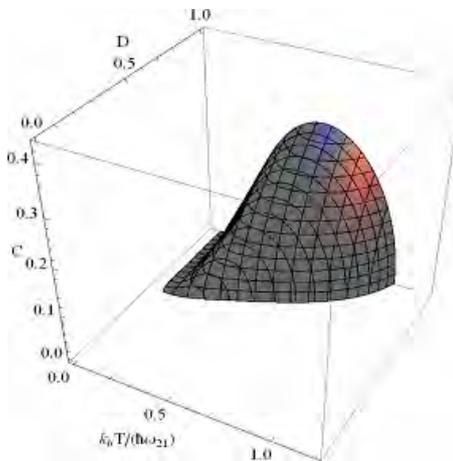


Рис. 6.2. Зависимость параметра порядка  $|C|$  в сверхизлучательном фазовом переходе как функция относительной температуры  $k_B T / (\hbar\omega_{21})$  и относительного параметра рассеяния света излучателями  $D = \chi_2 / (\chi_2 + \chi_1)$ , где  $\hbar\omega_{21}$ ,  $\chi_2$  и  $\chi_1$  – энергия возбуждения спина, нелинейная и линейная обменная энергия между излучателями соответственно

Также теоретически исследованы кинетические и оптические свойства наноструктур и супрамолекулярных комплексов, которые являются функциональными элементами молекулярных устройств нано- и оптоэлектроники. Выполнены исследования для донор-полимер-акцепторных комплексов, нанокластеров с двумя окислительно-восстановительными центрами, металлоорганических комплексов с переносом заряда, низкоразмерных слоистых наноструктур на основе анион-радикальных солей TCNQ [5]. На основе модельного гамильтониана типа Холстейна определены ре-

жимы локализации-делокализации электрона в димер нанокластеров, а также условия для переключения между ними. Показана возможность параметрического контроля переноса электрона с учетом электрон-фононного взаимодействия и адиабатического приближения. Изучено влияние внешнего периодического электромагнитного поля и статического электрического поля на кинетику переноса электрона в димерных нанокластерах. Показано, что электромагнитное поле может быть использовано как внешний управляющий параметр для эффектов динамической локализации и делокализации электрона, и определены его бифуркационные значения.

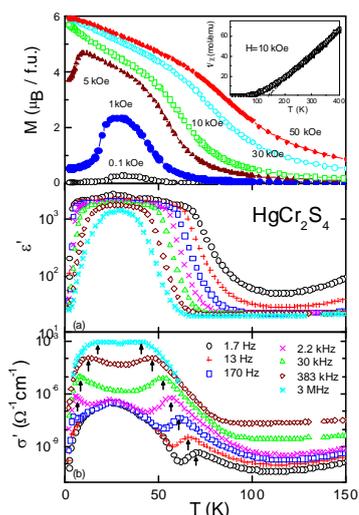
В наноструктурах, таких как квантовые точки, ямы и проволоки с различным профилем потенциальной энергии носителей, исследовано влияние электрических и магнитных полей на кинетические и оптические явления. При расчёте кинетических коэффициентов наноструктур используются соотношения Кубо. Для различных наноструктур в полупроводниках и полуметаллах учтено взаимодействие носителей с поверхностью наноструктуры и фононами. В частности, в нанопроволоках висмута были изучены проводимость, магнетосопротивление и термоЭДС [6].

Кроме того, теоретическими методами изучалось влияние внешних полей на кинетику молекулярных процессов, таких как оксигенация гемоглобина, эпимеризация глюкозы и излучательный распад эксимерных молекул.

### Основные публикации

1. Enaki N. Master equation and its Fokker-Planck representation in two quantum interactions of radiators with squeezed field. *Journal of Modern Optics*. 2010, **57**, 1397–1407; Enaki N. About the new architecture of quantum communication. *SPIE*. 2009, **7297**, 729705; 2. Enaki N., Ciobanu N. About Collapse and Revivals of Two Quantum Oscillators in Off-resonance Interaction. *Optics Communications*. 2009, **282**(9), 1825–1829; Enaki N., Ciobanu N. Quantum trapping conditions for a three-level atom flying through bimodal cavity field. *Journal of Modern Optics*. 2008, **55**, 1557–1569; Enaki N., Ciobanu N. Temporal evolution of two quantum radiators at interaction with electromagnetic cavity field. *Journal of Physics: QTS Special Issue*, 2008, **128**, 012022; 3. Enaki N.A., Galeamov E. Non-stationary solution for the density matrix with time dependent emission rates. *Nuovo Cimento B*. 2010, **125**, 1273–1278; Enaki N.A., Galeamov E. Time evolution of spontaneous emission rate of two undistinguished radiators. *International Journal of Theoretical Physics*. 2008, **47**, 911–927; 4. Enaki N. and Eremeev V. Specificity of Phase Transition of Quasi-Spin System in Two-Quantum Exchange with Thermostat. *Phys. Letters A*. 2006, **357**, 104–107; Enaki N.A. Cooperative Two-Quanta Phase Transitions in Quantum Optics and Superconductivity. *Journal of Low Temperature Physics*. 2010, **160**, 157–178; 5. Yaltychenko O.V. and Kanarovskii E.Yu. The electron transfer in the donor-polymer-acceptor molecular complex. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 2008, **44**(6), 477–479; Ялтыченко О.В. Деполяризация флуоресценции в донорно-акцепторной паре в периодическом электрическом поле. *Электронная обработка материалов*, 2010, **46**(3), 59–64; Ялтыченко О.В., Канаровский Е.Ю., Горинчой Н.Н. Влияние электромагнитного поля на нелинейную динамику локализации электрона в нанокластере с двумя редокс-центрами. *Электронная обработка материалов*. 2010, **46**(6), 76–80; Ялтыченко О.В., Канаровский Е.Ю. Перенос электрона в димерном нанокластере. In: *Физические проблемы нанoeлектроники, нанотехнологий и микросистем (ФПННМ-2009)*. Москва: МИЭТ, 2010, с.79.; 6. Khamidullin R., Brusenskaya E., Konopko L., Nikolaeva A., Tsurkan A. Conductivity of bismuth nanowires at low temperatures in transverse magnetic field. *Journal of Low Temperature Physic*. 2010, **158**(3-4), 536–543; Nikolaeva A.A., Konopko L.A., Huber T.E., Sinyavsky E.P., Hamidullin R.A., Tsurkan A.C. Negative Magnetoresistance in Transverse and Longitudinal Magnetic Fields in Bi Nanowires. *Journal of Physics: Conf. Ser.*, 2009, **150**, 022065; Sinyavskii E.P., Khamidullin R.A. Conductivity of quantum wires in uniform magnetic fields. *Semiconductors*. 2006, **40**, 1333–1337.

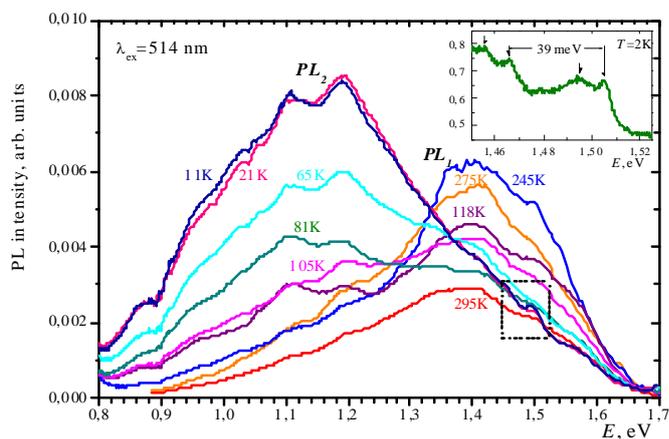
7. Исследования **Лаборатории тройных и многокомпонентных соединений** (зав. – д.х.б.ф.м.-н. С.И. Клокишнер) проводились по следующим направлениям: разработка технологии роста монокристаллов и экспериментальное исследование тройных магнитных материалов  $AB_2X_4$ ; разработка технологии получения новых лазерных сред на основе халькогенидных полупроводников со структурой шпинели, активированных ионами Ti, V, Co; разработка вибронных моделей для описания полос оптического поглощения и люминесценции полупроводниковых кристаллов типа шпинели и  $A_2B_6$ , активированных ионами переходных металлов; изучение механизмов, ответственных за сильную магнитную анизотропию и медленную релаксацию намагниченности в новом классе мономолекулярных и одноцепочечных магнитов, содержащих ионы с непогашенными орбитальными моментами.



*Colossal Magnetocapacitance and Colossal Magnetoresistance in HgCr<sub>2</sub>S<sub>4</sub>*  
 S. Weber, R. Fichtl, P. Lunkenheimer,  
 J. Hemberger, V. Tsurkan, A. Loidl,  
 Phys. Rev. Lett. 96, 157202 (2006)

К наиболее важным результатам можно отнести экспериментальные исследования орбитального и структурного упорядочения и фрустраций спина в тройных магнитных полупроводниках со структурой шпинели, выполненные в группе, руководимой доктором хабилитат В.В. Цурканом. Установлены технологические режимы роста, получены монокристаллы, исследованы структурные, магнитные и термодинамические свойства магнитных материалов  $AB_2X_4$  ( $A=Fe, Co, Cu, Cd, Hg$ ;  $B=Cr, Al$ ;  $X=O, S, Se$ ) со структурой типа шпинели. В метамагнитном соединении  $HgCr_2S_4$  обнаружено мультиферроидное поведение с изменением диэлектрической константы приблизительно на 3000% и колоссальным магнетосопротивлением порядка  $10^7$  в поле 50 kOe. Результат применим для разработки новых методов регистрации информации на основе явления мультиферроидности. В оксидных соединениях  $Co(Al_{2-2x}Co_{2x})O_4$  выявлены новые состояния типа “spin-liquid”, возникающие вследствие фрустрации спина при конкурирующих обменных взаимодействиях. Обнаружены отрицательное термическое расширение и колоссальная магнитострикция в соединении  $ZnCr_2Se_4$  с пренебрежимо малым спин-орбитальным взаимодействием. Предложен новый механизм, объясняющий эти явления сильными фрустрациями спинов, вызванными конкуренцией ферро- и антиферромагнитных взаимодействий. Найдены структурные аномалии в антиферромагнитном фрустрированном соединении  $ZnCr_2S_4$ . Рентгеновская дифракция высокого разрешения с использованием синхротронного излучения показала, что в этом соединении происходят последовательные структурные переходы от кубической структуры  $Fd\bar{3}m$  при высоких температурах к тетрагональной структуре с симметрией  $141/amd$  при 15 K, а затем к орторомбической структуре с симметрией  $Imma$  при температуре 7 K. С помощью дифракционных экспериментов с использованием синхротронного излучения в ферромагнитном соединении  $FeCr_2S_4$ , содержащем орбитально-вырожденные ионы  $Fe^{2+}$ , обнаружена структурная аномалия при температуре 9K, сопровождающая орбитальный переход, обусловленный кооперативным эффектом Яна-Теллера. Установлено, что магнитная восприимчивость, скорость ультразвука и теплоемкость демонстрируют отчетливые аномалии при 9 K, которые коррелируют с уменьшением объема кристаллической решетки, выявленным на основе данных по температурному расширению.

Исследования группы под руководством чл.-кор. Л.Л. Кулюка были направлены на поиск новых эффективных лазерных сред на основе сульфидных кристаллов типа шпинели, активированных ионами переходных металлов. Методом химических транспортных реакций с использованием йода в качестве транспортного агента выращены объемные монокристаллы  $\alpha-ZnAl_2S_4$ , активированные ионами переходных металлов. Исследованы спектроскопические и кинетические характеристики широкозонного полупроводника  $\alpha-ZnAl_2S_4$ , активированного ионами титана. Обнаружено, что люминесценция кристаллов наблюдается в ИК диапазоне в интервале 0,8–1,4 мкм. На основе комплексных оптических и ЭПР исследований наблюдаемые спектры фотолюминесценции отнесены к переходу лиганд-титан(IV) в комплексе, состоящем из иона  $Ti^{4+}$  и шести атомов серы. Для кристаллов  $\alpha-ZnAl_2S_4: Co^{2+}$  и  $\alpha-ZnAl_2S_4: V^{3+}$  выполнены исследования равновесной и разрешенной во времени фотолюминесценции, а также спектров оптического поглощения и возбуждения люминесценции. Кинетика фотолюминесценции в этих системах исследована при импульсном возбуждении с временным разрешением  $\sim 10^{-8}$  с. Выполнены ЭПР исследования образцов. Показано, что наблюдаемая полоса излучения кристаллов  $\alpha-ZnAl_2S_4: Co^{2+}$  с максимумом при  $\lambda_{max} = 0,95 \mu m$  (300 K) соответст-

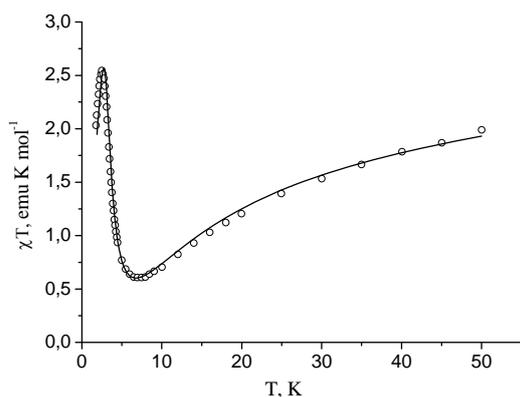


*Emission spectra of  $\alpha$ -ZnAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Ti single crystal under "green" excitation at different temperatures*

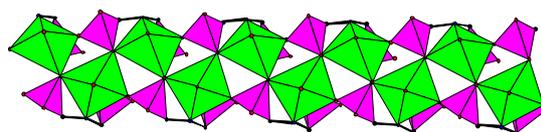
*S. Anghel, G. Boulon, A. Brenier, E. Fortin, S. Klokishner, D. Koshchug, L. Kulyuk, K. Sushkevich  
J. Phys.: Condens. Matter 22 (2010) 055903*

вует электронным переходам ионов  $\text{Co}^{2+}$  в тетраэдрическом окружении с локальной симметрией  $T_d$ . Полосы поглощения, как и в других сульфидных соединениях кобальта, соотнесены с переходом из основного  ${}^4A_{2g}({}^4F)$  в возбужденное  ${}^4T_{1g}({}^4P)$  состояние, в то время как спектры излучения, в особенности ряд узких линий, наблюдаемых при низких температурах, соответствуют переходам между возбужденными уровнями  ${}^4T_{1g}({}^4P) \rightarrow {}^4T_{2g}({}^4F)$ . Продемонстрировано, что электронные переходы ионов  $\text{V}^{3+}$ , окруженных 6 атомами серы, формируют спектры поглощения и люминесценции кристаллов  $\alpha$ -ZnAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:V. Как и в случае ионов  $\text{Cr}^{3+}$ , люминесценция, происходящая от примеси ванадия в решетке  $\alpha$ -ZnAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, усиливается с ростом температуры. С учетом спектроскопических характеристик и температурного поведения оптических полос построены конфигурационные диаграммы кристаллов  $\alpha$ -ZnAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Ti, Cr, V, Co. Показано, что кристаллы  $\alpha$ -ZnAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Cr и  $\alpha$ -ZnAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:V в диапазонах длин волн 0,7–0,9 и 1,2–1,6 мкм соответственно являются пригодными в качестве активных сред для перестраиваемых твердотельных лазеров. Экспериментально активно занимались синтезом и характеристикой нанокристаллов халькогенидов свинца. Методами просвечивающей электронной микроскопии, динамического рассеяния света, стационарной и разрешенной во времени фотолюминесценции, оптического поглощения исследованы форма, размерность и оптические свойства синтезированных наноматериалов. Подтверждена эффективность разработанного метода получения квантовых точек. Разработан оригинальный метод получения квантовых точек в гидрофильной форме из точек в гидрофобной форме путем удаления тензоактивного агента. Предложена процедура получения коллоидальных водных растворов нанокристаллов PbS, стабилизированных желатином, которая позволила отказаться от реактивов, легко разрушаемых внешней средой.

Исследования теоретической группы лаборатории (руководитель – д.хаб. С.И. Клокишнер) были направлены на разработку новых микроскопических моделей для описания вибронного взаимодействия, полос поглощения и люминесценции в примесных кристаллах, магнитных и релаксационных характеристик молекулярных магнетиков и одноцепочечных магнитов. Впервые исследовано вибронно-ян-теллеровское взаимодействие в кристаллах  $A_2B_6$  и типа шпинели, активированных ионами переходных металлов. Рассчитаны вибронные параметры для ионов  $\text{Cr}^{2+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Cr}^{4+}, \text{Ti}^{2+}, \text{Ti}^{3+}$  в тетраэдрическом и октаэдрическом лигандных окружениях с учетом эффектов ковалентности и обмена. На этой основе выявлена иерархия взаимодействий с колебаниями различной симметрии и сформулированы ян-теллеровские задачи. На основе численного решения динамической ян-теллеровской проблемы выполнен микроскопический расчет полосы люминесценции на переходе  ${}^5E \rightarrow {}^5T_2$  иона  $\text{Cr}^{2+}$  в кристаллах  $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$  и получено хорошее согласие с экспериментом. Дана интерпретация спектров поглощения и люминесценции кристалла  $\alpha$ -ZnAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Ti<sup>4+</sup>. Предложена модель для объяснения наблюдаемой концентрационной зависимости спектров фотолюминесценции в кристаллах  $\text{ZnAl}_{2(1-x)}\text{Cr}_{2x}\text{S}_4$ . Показано, что трансформация спектров обусловлена: ростом числа двух- и трехядерных примесных кластеров с увеличением концентрации хрома, то есть изменением композиции второй координационной сферы; различием ионных радиусов  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Al}^{3+}$ , приводящим к искажению окружения ионов хрома и ослаблению кристаллического поля. Эта часть исследований проводилась в тесном содружестве с экспериментаторами лаборатории. Другое направление исследований состояло в выявлении основных факторов, влияющих на магнитную анизотропию в одномолекулярных и одноцепочечных магнитах-явлениях, обнаруженных экспериментально совсем недавно и представляющих несомненный практический и научный интерес. Показано, что возникновение барьера для



Temperature dependence of  $\chi T$ :  
circles – experimental data,  
solid line – theoretical curve



View of a 1D zigzag chain of  
 $\text{Co}(\text{H}_2\text{L})(\text{H}_2\text{O})_\infty$

A.V. Palii, O.S. Reu, S.M. Ostrovsky,  
S.I. Klokishner, B.S. Tsukerblat,  
Z.-M. Sun, J.-G. Mao, A.V. Prosvirin,  
H.-H. Zhao, and K.R. Dunbar  
*J. Am. Chem. Soc.* 2008,130, 14729-14738

переориентации намагниченности является следствием как одноионной анизотропии, так и анизотропии, обусловленной орбитально-зависимым магнитным обменом. Разработана модель магнитных свойств и магнитной релаксации в первом одномолекулярном магните  $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{tmphen})_2]_3$ , содержащем ионы с непогашенным орбитальным моментом. Продемонстрировано, что орбитально-зависимый обмен между ионами  $\text{Mn}^{\text{II}}$  и  $\text{Mn}^{\text{III}}$  в комбинации со спин-орбитальным взаимодействием создает значительной величины барьер в димере  $\text{Mn}^{\text{III}}\text{-CN-Mn}^{\text{II}}$  и линейном тримере  $\text{Mn}^{\text{II}}\text{-NC-Mn}^{\text{III}}\text{-CN-Mn}^{\text{II}}$ , который существенно увеличивается при переходе от димера к тримеру, что указывает на возможность достижения более высоких температур блокировки в одномолекулярных магнитах посредством увеличения числа ионов марганца в конечной линейной цепочке. Показано, что свойства одномолекулярного магнита, демонстрируемые тригонально искаженным молекулярным кубом  $\{[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Cl}]_4[\text{Re}^{\text{II}}(\text{triphos})(\text{CN})_3]_4\}$ , обусловлены наличием аксиально анизотропного основного кramerсова дублета ( $g_{\perp}=0$ ) иона  $\text{Re}^{\text{II}}$ , что приводит к обменному взаимодействию изинговского типа между ионами  $\text{Re}^{\text{II}}$  и  $\text{Mn}^{\text{II}}$ . В рамках этой модели объяснены экспериментальные данные по статической магнитной восприимчивости и намагниченности. Расчет энергетического спектра подтвердил существование барьера для переориентации намагниченности. Исследованы свойства одноцепочечного магнита на основе одномерного соединения  $\text{Co}(\text{H}_2\text{L})(\text{H}_2\text{O})$ , содержащего ионы  $\text{Co}^{\text{II}}$ . Показано, что эти свойства обусловлены локальной анизотропией ионов  $\text{Co}^{\text{II}}$ , обменным взаимодействием между этими ионами и неколлинеарностью спиновой структуры. Последняя приводит к появлению нескомпенсированного магнитного момента, несмотря на то что обменное взаимодействие между ионами  $\text{Co}^{\text{II}}$  является антиферромагнитным.

Развиты теоретические модели для описания одномолекулярных магнитов  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{LTb}^{\text{III}}(\text{hfac})_2]_2$  и  $\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{M}^{\text{III}}(\text{CN})_6$  ( $\text{M}^{\text{III}} = \text{Co}, \text{Cr}, \text{Fe}$ ) в тесном сотрудничестве с экспериментаторами из Университета Техас А&М (США) и Института Пауль Шерер (Швейцария). Теоретически предсказан, получен и описан одномолекулярный магнит, содержащий в качестве структурного элемента  $(\text{Os})(\text{CN})_6^{3-}$ ; работа выполнена совместно с экспериментаторами из Университета Копенгаген (Дания).

Проведено обобщение полувекового исследования эволюции свойств полупроводниковых кристаллов. Кристаллы были получены в 60-х годах и изучены на протяжении 50 лет д.хаб.ф.-м.н. С.Л. Пышкиным. В сотрудничестве с коллегами из Академии наук Молдовы, США и Италии установлено, что с течением времени существенно улучшаются важные для применения в электронике свойства полупроводниковых кристаллов, выращенных в лабораторных условиях. Естественные движущие силы, такие как диффузия и релаксация механических напряжений вблизи дефектов и скоплений примесей, приводят к миграции собственных атомов кристалла в их равновесные положения в кристаллической решетке и к равномерному распределению примесей по объему кристалла.

В состаренных в естественных условиях кристаллах обнаружен новый тип кристаллической решетки, в узлах которой собственные атомы занимают равновесные позиции, а примеси делят её на совершающие гармонические колебания короткие цепочки собственных атомов равной длины. Установлено, что столь совершенная, формирующаяся десятилетиями структура кристалла облегчает вынужденное излучение, увеличивает эффективность излучательной рекомбинации и спектральный диапазон люминесценции, наблюдаемой при комнатной температуре, в отличие от свежеприготов-

ленных кристаллов, в которых люминесценция и тем более лазерная генерация наблюдаются только в особых условиях при низких температурах.

Близкие к идеальным кристаллы повторяют поведение синтезированных в этом коллективе наночастиц высшего качества с явно выраженным квантово-размерным эффектом (quantum confinement effect). Предложены высокотехнологичные методы получения совершенных кристаллов с упорядоченным расположением примесей, в которых при больших уровнях оптического возбуждения образуются экситонные кристаллы – новая эффективная среда для генерации нелинейных оптических эффектов. Объёмные кристаллы, состаренные при нормальных температуре и давлении в течение десятилетий, являются новым объектом, полезным для разработки теоретических основ физики твёрдого тела; они могут использоваться при производстве высококачественных, с большим сроком годности оптоэлектронных приборов.

Лаборатория участвовала в выполнении проекта в рамках Государственной программы, 4 билатеральных и 10 международных проектов. Сотрудниками лаборатории за последние 5 лет опубликовано 77 статей в престижных международных журналах с импакт фактором, представлено 107 докладов на международных конференциях, получено 18 авторских свидетельств и положительных решений на изобретения; за выдающиеся научные результаты в 2010 г. отмечены премией АНМ.

### Основные публикации

Weber, S.; Lunkenheimer, P.; Ficht, R.; Hemberger, J.; Tsurkan, V.; Loidl, A. Colossal Magnetocapacitance and Colossal Magnetoresistance in  $\text{HgCr}_2\text{S}_4$ . *Physical Review Letters*. 2006, **96**, 157202; Palii, A.V.; Reu, O.S.; Ostrovsky, S.M.; Klokishner, S.I.; Tsukerblat, B.S.; Mao, J.-G.; Prosvirin, A.V.; Zhao, H.-H.; Dunbar, K. R. A Highly Anisotropic Cobalt (II) Based Single Chain Magnet: Exploration of Spin-Canting in an Antiferromagnetic Array. *Journal of American Chemical Society*. 2008, **130**, 14729–14738; Ostrovsky, S.; Tomkowicz, Z.; Haase, W. High-spin Co(II) in monomeric and exchange coupled oligomeric structures: Magnetic and magnetic circular dichroism investigations *Coordination Chemistry Reviews*. 2009, **253**, 2363–2375; Kulyuk, L.; Mirovitskii, V.; Arushanov, E.; Tezlevan, V.; Leon, M.; Mishina, E.; Sherstyuk, N.; Dumouchel, T.; Fortin, E.; Rasing, Th. Structural Investigation of  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  Single Crystals by Optical Second Harmonic Generation, Ellipsometry, and Photoluminescence. *Applied Physics Letters*. 2006, **89**; Hemberger, J.; Rudolf, T.; Von Nidda H.-A. Krug; Mayr, F.; Pimenov, A.; Tsurkan, V.; Loidl, A. Spin-driven phonon splitting in bond-frustrated  $\text{ZnCr}_2\text{S}_4$ . *Physical Review Letters*. 2006, **97**; Hemberger, J.; Von Nidda H.-A. Krug; Tsurkan, V.; Loidl, A. Large Magnetostriction and Negative Thermal Expansion in the Frustrated Antiferromagnet  $\text{ZnCr}_2\text{Se}_4$ . *Physical Review Letters*. 2007, **98**; Klokishner, S.I.; Ostrovsky, S.M.; Reu, O.S.; Palii, A.V.; Tregenna-Piggott, P.L.W.; Nannestad, T.B.; Bendix, J.; Mutka, H. Magnetic anisotropy in the  $[\text{CuII}|\text{TbIII}(\text{hfac})_2]_2$  single molecule magnet: experimental study and theoretical modeling. *Journal of Physical Chemistry C*. 2009, **113**, 8573–8582; Palii, A.; Tsukerblat, B.; Clemente-Juan, J.M.; Coronado, E. Magnetic exchange between metal ions with unquenched orbital angular momenta: basic concepts and relevance to molecular magnetism. *International Reviews in Physical Chemistry*. 2010, **29**(1), 135–230; Pedersen, K.S.; Magnussen, M.; Bendix, J.; Weihe, H.; Palii, A.V.; Klokishner, S.I.; Ostrovsky, S.; Reu, O.S.; Mutka, H.; Tregenna-Piggott, P.L.W. Enhancing the blocking temperature in single-molecule magnets by incorporating 3d-5d exchange interactions. *Chemistry - A European Journal*. 2010, **16**, 13458–1364; Tsurkan, V.; Zaharko, O.; Schrettle, F.; Kant, C.; Deisenhofer, J.; Krug Von Nidda, H.-A.; Felea, V.; Lemmens, P.; Groza, J.R.; Quach, D.V.; Gozzo, F.; Loidl, A. Structural anomalies and the orbital ground state in  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$ . *Physical Review B*. 2010, **81**, 184426/1-184426/7; Weber, S., Fichtl, R., Lunkenheimer, P., Hemberger, J., Tsurkan, V., Loidl, A. Colossal Magnetocapacitance and Colossal Magnetoresistance in  $\text{HgCr}_2\text{S}_4$ . *Phys. Rev. Lett.* 2006, **96**, 157202; Klokishner, S., Linares, J. Effects of intra- and intercenter interactions in spin-crossover: application of the density matrix method to the non-equilibrium low-spin high-spin transitions induced by light. *J. Phys. Chem. C*. 2007, **111**, 10644–10651; Anghel, S.; Boulon, G.; Brenier, A.; Fortin, E.; Klokishner, S.; Koshchug, D.; Kulyuk, L.; Sushkevich, K. Spectroscopic characterization of Ti-doped alpha- $\text{ZnAl}_2\text{S}_4$  spinel-type single crystals. *J. Phys.-Cond. Mat.* 2010, **22**; Klokishner, S.I.; Kulikova, O.V.; Kulyuk, L.L.; Nateprov, A.A.; Nateprov, A.N.; Ostrovsky, S.M.; Palii, A.V.; Reu, O.S.; Siminel, A.V. Concentration effects In The Photoluminescence Spectra of  $\text{ZnAl}_{2(1-x)}\text{Cr}_{2x}\text{S}_4$ . *J. Optical Materials*. 2008, **31**, 284–290; Mishina, E.; Sherstyuk, N.; Semin, S.; Nakabayashi, S.; Kulyuk, L. Excitonic luminescence in oligothiophene aggregated films and self-assembled monolayers. *Solid State Communications*. 2009, **149**(47-48), 2232–2234; Colev, A.; Gherman, C.; Mirovitskii, V.; Kulyuk, L.; Fortin, E. Kinetics of the excitonic radiative recombination in  $\text{WS}_2$  and  $\text{MoS}_2$  layered crystals. *Journal of Luminescence*. 2009, **129**(12), 1945–1947; Tsukerblat, B., Klokishner, S., Palii, A. Jahn-Teller Effect in molecular magnetism: an overview,

Springer Series in Chemical Physics, *The Jahn-Teller Effect, Fundamentals and Implications for Physics and Chemistry*, Köppel H., Yarkony D.R., Barentzen H.

Pyshkin S.L., Ballato J. and Chumanov G. Raman light scattering from long-term ordered GaP single crystals, *J. Opt. A. Pure Appl. Opt.* 2007, 9, 33–36; Pyshkin S.L., Ballato J., Bass M. and Turri G. Luminescence of Long-Term Ordered Pure and Doped Gallium Phosphide, The 2008 TMS Annual Meeting, Symposium: Advances in Semiconductor, Electro Optic and Radio Frequency Materials (March 9–13, New Orleans, LA). *J. Electronic Materials.* 2008, 37(4), 388–395; Pyshkin S.L., Ballato J., Bass M. Chumanov G. and Turri G. Time-dependent evolution of crystal lattice, defects and impurities in CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> and GaP. *Phys. Stat. Sol.* 2009, C 6, 1112–15; Pyshkin S., Ballato J., Bass M. and Turri G. Evolution of Luminescence from Doped Gallium Phosphide over 40 Years. *J. Electronic Materials.* 2009, 38(5), 640–646 ; Pyshkin Sergei and Ballato John. Evolution of Optical and Mechanical Properties of Semiconductors over 40 Years, *J. Electronic Materials*, Springer, 2010, 39(6), 635–641; Pyshkin S.L., Ballato J., Chumanov G., DiMaio J. and Saha A.K. Preparation and Characterization of Nanocrystalline GaP. *The 2006 NSTI Nanotech Conference, Proceedings.* 2006, 3, 194–197; Pyshkin S., Ballato J., Chumanov G., Tsyntaru N., Rusu E. Preparation and Characterization of Nanocrystalline GaP for Advanced Light Emissive Device Structures, The 2010 NSTI Nanotech Conference (Anaheim, CA, June 21–24). *Proceedings*, 2010, 1, 522–525; Pyshkin S., Ballato J., Luzinov I., Zdyrko B. Fabrication and Characterization of the GaP/Polymer Nanocomposites for Advanced Light Emissive Device Structures, The 2010 NSTI Nanotech Conference (Anaheim, CA, June 21–24), *Proceedings*, 2010, 1, 772–775.

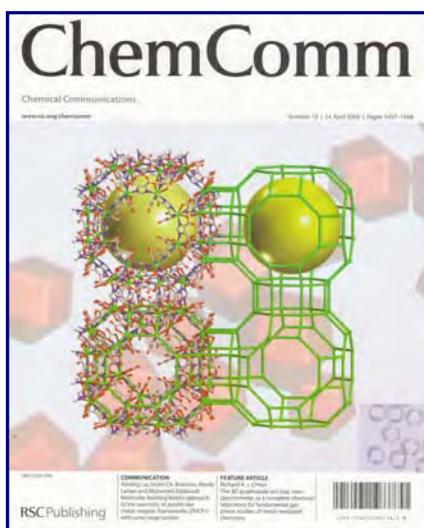
**8. Лаборатория физических методов исследования твердого тела им. Т.И. Малиновского** (зав. – д.ф.-м.н. Ю.А. Симонов, с 2010 г. – д.ф.-м.н. В.Х. Кравцов) – одна из старейших в Институте прикладной физики, в 2006–2010 гг. выполняла исследования по традиционной тематике, связанной с исследованием атомно-кристаллического строения новых материалов различной природы, и развивала новые направления, нацеленные на дизайн и синтез сложных многокомпонентных систем методами инженерии кристаллов (crystal engineering). Становление этой новой области исследований в мировом масштабе обусловлено развитием материаловедения, супрамолекулярной химии и глубоким пониманием межмолекулярных взаимодействий, а также – потребностью в новых материалах для нанотехнологий, фармацевтики, электроники, энергетики и др.

Основные исследования и полученные результаты в 2006–2010 гг. охватывают четыре направления деятельности лаборатории: • структурное исследование рентген- и электронно-дифракционными методами моно- и поликристаллических материалов неорганических, металлоорганических, координационных и органических соединений; • развитие принципов инженерии кристаллов для дизайна многокомпонентных фармацевтических препаратов, металлоорганических каркасов, нанопористых материалов, наноразмерных поляидерных систем, полимерных кластеров, новых магнитных материалов; • изучение взаимосвязи структура–активность в ряду психотропных, антимикробных, антигрибковых и противоопухолевых соединений; • фазово-структурный анализ полупроводников, сверхпроводников, материалов для фотокатализа, текстурированных материалов, гальванических покрытий, металлов и сплавов, аморфных материалов.

Исследования выполнялись в соответствии с институциональным проектом (руководители Ю.А.Симонов, В.Х. Кравцов) и Государственной программой “Нанотехнология и наноматериалы” – проект “Металлоорганические нанопористые абсорбционные материалы” (руководитель П.Н. Боурош), а также в рамках ряда международных проектов. Среди них – билатеральный проект MRDA совместно с *Brown University USA* “Инженерия кристаллов многокомпонентных фармацевтических твердых тел” (руководитель В.Х. Кравцов), который существенно стимулировал развитие нового и перспективного направления “Crystal engineering” в лаборатории. Возродились и окрепли научные связи с российскими учеными, что отражено в успешной реализации шести билатеральных молдавско-российских проектов совместно с *Институтом кристаллографии имени А. В. Шубникова РАН* – “Структурные исследования комплексов фторидов металлов IV и V групп (Zr, Hf, Nb, Ta) с краун-эфирами” (руководитель М.С. Фонарь); *Институтом проблем химической физики РАН* – “Синтез, рентгеноструктурные исследования и магнитные свойства d-d и d-f поляидерных карбоксилатов” и “Биядерные комплексы хрома (III) как основа для формирования d/d и d/f кластеров и координационных полимеров (синтез, структура, магнитные свойства)” (руководитель С.Г. Шова); *Институтом элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН* – “Фармацевтические со-кристаллы и полиморфы: направленное конструирование и электронно-структурное исследование межмолекулярных взаимодействий” (руководитель В.Х. Кравцов); *Санкт-Петербургским государственным университетом* – “Кобальткатализируемое анион-радикальное

карбонилирование полихлорбифенилов (руководитель Ю.А. Симонов); *Институтом неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН* – “Получение и свойства смешанных полиоксометаллатов Se(IV),Te(IV) и создание гибридных функциональных материалов на их основе” (руководитель П.А. Петренко). Продолжается молдавско-украинский проект с *Физико-химическим институтом имени Богатского НАН Украины* – “Новые лиганды бенздиазепиновых рецепторов. Синтез, структура, свойства” (руководители Ю.А. Симонов, В.Х. Кравцов).

Традиционное научное сотрудничество продолжалось с учеными Польши, США, Румынии, Израиля, Франции, Австрии и Германии. Именно широкие международные связи позволяют сотрудникам, используя методы структурной кристаллографии и кристаллохимии, участвовать в наиболее актуальных и востребованных исследованиях в области создания новых материалов, таких как металлоорганические каркасы, нанопористые цеолитоподобные материалы, наноразмерные кластеры, полимеры на основе кластеров, новые магнитные материалы. Продолжено изучение электроннографическими методами явлений политипизма и полисоматизма в смешанных соединениях меди (II) с аминокислотами (чл.-кор. И.А. Дьякон).



*Работы Лаборатории представлены на обложках ведущих научных журналов – Chemical communications и New Journal of Chemistry.*



*Сотрудники лаборатории Марина Фонарь, Полина Боурош, Галина Володина, Петр Петренко, Наталья Кострюкова, Сергей Шова, Виктор Кравцов, Юрий Симонов и представитель Oxford Diffraction Майк Барклай*

Сотрудниками лаборатории за пять лет опубликовано 203 статьи, из которых 140 – в ведущих международных журналах, характеризуемых импакт факторами (что составляет 11% от числа статей такого уровня, опубликованных учеными Молдовы), процитированы 678 раз (что составляет 18% от общего цитирования статей с участием молдавских авторов).

В мае 2010 г. в Лаборатории введен в эксплуатацию Oxford Xcalibur E CCD диффрактометр, оборудованный Oxford Cryojet низкотемпературной приставкой и позволяющий проводить структурные исследования монокристаллов на современном уровне. Новое оборудование и квалифицирован-

ные научные кадры, включая молодых специалистов, обеспечивают выполнение структурных исследований для заинтересованных научных подразделений Молдовы, что будет способствовать развитию химии, материаловедения и структурной кристаллографии.

В 2010 г. 23 мая Лаборатория понесла невосполнимую утрату – ушел из жизни ее заведующий (1996–2010) Юрий Александрович Симонов, один из наиболее плодотворных ученых Молдовы, воспитавший 14 докторов наук в области кристаллографии и структурной кристаллохимии, опубликовавший около 600 научных работ в престижных международных журналах. Ю.А. Симонов – лауреат двух Государственных премий Молдовы, премий и медалей Академий наук Молдовы, Польши, Украины, Беларуси, “Om Emerit”. Его вклад в развитие кристаллографии – важной части научной системы Молдовы – исключительный. Храня добрую память о заведующих лабораторией (основанной в 1958 г.), коллектив, продолжая сложившиеся традиции, успешно сотрудничает с зарубежными научными центрами, ориентируется на самые передовые и новейшие области исследований.

### Основные публикации

Liu Y.L., Kravtsov V.Ch., Larsen R., Eddaoudi M. Molecular building blocks approach to the assembly of zeolite-like metal-organic frameworks (ZMOFs) with extra-large cavities. *Chemical Communications*. 2006, **14**, 1488-1490; Fonari M.S., Ganin Ed.V., Chumakov Yu.M., Botoshansky M.M., Suwinska K., Basok S.S., Simonov Yu.A. Conformational mobility of 7,16-bis (4-methoxybenzyl)-1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecane in molecular and proton-transfer complexes: X-ray and DFT studies. *New Journal of Chemistry*, 2009, **33**, 1646–1656; Diakon I., Donu S., Chapurina L. The polytypism of crystals of the mixed compound Cu(L-Ala) (L-Ser). *Moldavian Journal of the Physical Sciences*. 2009, **8**(3), 359–362; Perry J.J., Kravtsov V.Ch., Mcmanus G.J., Zaworotko M.J. Bottom up Synthesis That Does Not Start at the Bottom: Quadruple Covalent Cross-Linking of Nanoscale Faceted Polyhedra. *Journal of the American Chemical Society*. 2007, **129**, 10076–10077; Croitor L., Coropceanu E.B., Jeanneau E., Dementiev I.V., Goglidze T.I., Chumakov Y.M., Fonari M.S. Anion Induced Generation of Binuclear and Polymeric Cd(II) and Zn(II) Coordination Compounds with 4,4'-Bipyridine and Dioxime Ligands. *Crystal Growth and Design*. 2009, **9**, 5233–5243; Revenco M.D., Simonov Yu.A., Duca G.G., Bourosh P.N.; Bulmaga P.I., Kukushkin V.Yu., Jora E.I., Gdaniec M. Versatility and reactivity of salicylaldehyde S-methylisothiosemicarbazone in palladium(II) complexes. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2009, **4**(5), 698–707; Malaestean I.L., Kravtsov V.Ch., Speldrich M., Dulcevscia G., Simonov Yu.A., Lipkowski J., Ellern A., Baca S.G., Kögerler P. One-Dimensional Coordination Polymers from Hexanuclear Manganese Carboxylate Clusters Featuring a {MnII4MnIII2(μ4-O)2} Core and Spacer Linkers. *Inorganic Chemistry*. 2010, **49**(17), 7764–7772; Liu Y., Eubank Ja.F., Cairns A.J., Eckert J., Kravtsov V.Ch., Luebke R., Eddaoudi M. Assembly of Metal–Organic Frameworks (MOFs) Based on Indium-Trimer Building Blocks: A Porous MOF with soc Topology and High Hydrogen Storage. *Angewandte Chemie Int. Ed.* 2007, **46**, 3278–3283; Revenco M., Palamarciuc O., Bouroş P., Simonov Yu., Lipkowski J., Gdaniec M., Clerac R. New template reactions of salicylaldehyde S-methylthiosemicarbazone with 2-formylpyridine promoted by Ni(II) or Cu(II) ions. *Inorganica Chimica Acta*. 2011, **368**, 157–164; Михайлюк А.И., Володина Г.Ф. Структурно-фазовые изменения в электроискровых железоуглеродистых покрытиях при различных температурах их нагрева. *Электронная обработка материалов*. 2010, **46**(6), 53–55; Cuoş A., Melnic E., Simonov Yu.A., Andruh M. A heterotrimetallic chain constructed from binuclear [Cu(II)Mn(II)] nodes and trans – [Cr(NCS)<sub>4</sub>(pyz)<sub>2</sub>] spacers. *Revue Roumaine de Chimie*, 2009, **54**(2), 119–125.

**9. Лаборатория механических свойств материалов** (зав. – д.хаб.ф.-м.н. Д.З. Грабко, с 2009 г. – д.ф.-м.н. О.А. Шикимака), основанная проф. Ю.С. Боярской (1928–1996), около 50 лет успешно и плодотворно проводятся многосторонние исследования в области материаловедения, физики прочности и пластичности, механических свойств кристаллов, дефектной структуры и процессов деформирования на дислокационном уровне с целью выявления закономерностей деформирования при действии концентрированной нагрузки. Среди установленных закономерностей следует отметить обнаружение и объяснение явления полярности пластического деформирования, наличие обратной деформации, построение моделей массопереноса при внедрении индентора, выдвижение гипотезы о плавном и импульсном механизме пластической деформации, на базе которой объяснен широкий круг явлений, происходящих при действии локальной нагрузки. Выявлено и интерпретировано наличие продолжающейся пластической деформации после разгрузки, имеющей тот же знак, что и при нагружении.

Установлены общие закономерности пластической деформации кристаллов, характерные для материалов различного типа, независимо от их кристаллической структуры. Выявлено, что область пластической деформации вокруг отпечатков может быть условно разделена на две основные зоны,

образование которых обусловлено различными механизмами пластической деформации: периферийная зона с преимущественно трансляционным механизмом пластического течения материала и область, близлежащая к отпечатку (квазидеструктурированная зона), с преобладанием ротационного механизма переноса массы.

Изучение прочностных свойств материалов на микро- и наноуровне приобрело особую актуальность в связи с потребностями интенсивно развивающихся нанотехнологий, миниатюризацией элементной базы микро-, опто- и наноэлектроники, созданием интегрированных микроэлектромеханических систем. Наиболее подходящими и многообещающими методами для определения механических свойств размерно-ограниченных и нанокристаллических материалов, установления механизмов деформирования в микро- и нанобъемах оказались методы микро- и наноиндентирования в сочетании с методами атомно-силовой микроскопии (АСМ), микро-Раман спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), оснащенной EDX-микроанализом, которые широко используются в лаборатории (вкл. 3, пятый ряд слева – нанотестер, в середине – установка для регистрации микроструктуры материалов, справа – для регистрации акустической эмиссии при микроиндентировании).

В результате изучения широкого круга монокристаллов – KCl, LiF, CaF<sub>2</sub>, MgO, GaP, Si, SiO<sub>2</sub>, GaN, поликристаллических металлов, стали и латуни – получены убедительные аргументы в пользу трансляционно-ротационного механизма деформации при макро-, микро- и наноиндентировании [1]. Доказано наличие определенной „универсальности” данного механизма при действии сосредоточенной нагрузки. В качестве примера на рис. 9.1, 9.2 показано микрофасетирование и нанофрагментирование в зоне отпечатков, нанесенных на кристаллы Si, что является одним из веских доводов в пользу ротационного механизма деформации.

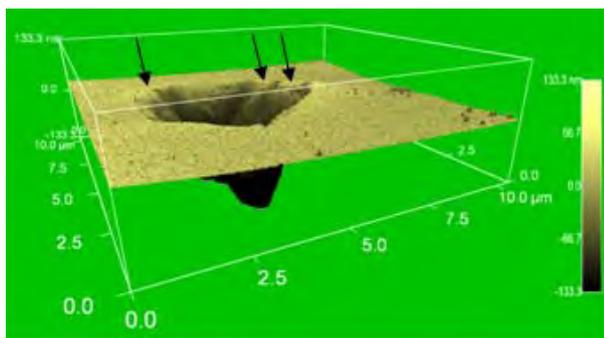


Рис. 9.1. АСМ. Микрофасетирование поверхности отпечатка при индентировании кристалла Si (показано стрелками); грань (001), P=200 mN

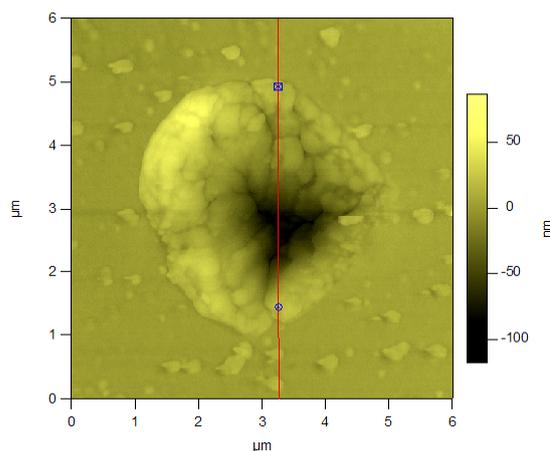


Рис. 9.2. АСМ. Нанофрагментирование структуры кристалла Si в области отпечатка; грань(111), P=100 mN

Изучены механические свойства планарных систем типа слой/подложка (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:SnO<sub>2</sub>/Si и SnO<sub>2</sub>/Si), использующихся в качестве ячеек для солнечных батарей. Установлено, что эффект упрочнения системы слой/подложка зависит от многих факторов, наиболее важные из которых: толщина слоя, тип индентора, величина приложенной нагрузки. Выявлено аномальное растворение пленки ИТО вблизи отпечатка при химическом травлении структуры ИТО/Si в зоне упругопластической деформации, свободной от дислокаций в подложке Si. Явление обусловлено высокими внутренними напряжениями в указанной зоне и, как следствие, повышенной химической активностью атомов по сравнению с недеформированными участками. Эффект может быть использован в микроэлектронике при изготовлении солнечных батарей с улучшенным к.п.д., средств для накопления-хранения информации и др. [2].

При квазистатическом микроиндентировании планарной структуры Cu/MgO установлены критические значения нагрузок, которые приводят к изменению специфики деформирования композитной структуры типа субмикронный мягкий слой/твердая монокристаллическая подложка. Изучено влияние процентного соотношения компонент полимерной матрицы (стирола и аминостирола) и различных добавок (к примеру, СНЗ) на микро- и наномеханические параметры, имеющие важное значение для применения данных материалов в голографии.

Результаты опубликованы в международных и национальных журналах [1, 3–6], представлены на многих международных конференциях. В перспективе исследования нацелены на более глубокое изучение прочностных характеристик материалов, применяемых в нанотехнологиях, на выяснение физических и механохимических процессов, протекающих в размерно-ограниченных объектах. Это позволит использовать методы локальной деформации для микронаноструктурирования поверхностей различных материалов, целенаправленного изменения электрических, оптических, механических свойств в микро- и нанообъемах, получения материалов нового поколения для современной nanoиндустрии.

### Основные публикации

1. Grabco D., Shikimaka O., Harea E. Translation-rotation plasticity as basic mechanism of plastic deformation in macro-, micro- and nanoindentation processes. *J. of Phys. D: Appl. Phys.* 2008, **41**(7), 074016; 2. Харя Е., Грабко Д., Шикимака О., Шербан Д. *Способ создания пространственно-объемной структуры*. Заявка на изобретение: MD 152. 2010-10-31; 3. Shikimaka O., Grabco D. Deformation created by Berkovich and Vickers indenters and its influence on surface morphology of indentations for LiF and CaF<sub>2</sub> single crystals. *J. of Phys. D: Appl. Phys.*, 2008, **41**(7), 074012; 4. Grabco D., Shikimaka O., Harea E., Gehm N., Schimmel Th., Koch Th. Anomalous Dissolution of Microindentation Deformed Zone of ITO/Si Coated System. *Phys. Stat. Sol. C*. 2009, **6**(5), 1295–1298; 5. Shikimaka O., Grabco D., Balazsi C., Danitsa Z., Mirgorodscăia Ia. Influence of Microstructure on Mechanical Response of Silicon Nitride Ceramic Composites in Nano-, Micro- and Macrovolume of Material. *Key. Eng. Mat.* 2009, **409**, 346–349; 6. Grabco D., Leu D. Deformation mechanism as a function of applied load under metal microindentation. *Mat. Sci. & Eng. A*. 2010, **527**(26), 6987–6996.

**10. Лаборатория электроискровой обработки материалов и антикоррозионной защиты** (зав. – д.т.н. В.В. Михайлов) проводит исследования: в области электрофизикохимических методов обработки металлических материалов – процессов электроискрового легирования (ЭИЛ) и ускоренной термохимической обработки (ХИТО) в водных растворах электролитов; антикоррозирующих и физико-механических свойств восстановленных и упрочненных рабочих поверхностей. Эти процессы утвердились во времени среди нетрадиционных технологий благодаря неоспоримым преимуществам по сравнению с родственными технологиями. В первую очередь эти технологии привлекательны своей простотой в реализации и доступностью оборудования. Во-вторых, физико-механические и эксплуатационные характеристики поверхностных слоев металлов, подвергнутых обработке, отличаются высокими качествами, что существенно повышает надежность легированных деталей машин. Однако, наряду с этими преимуществами электрического легирования, с прогрессом техники, выросли и требования к нанесенным слоям; пользователей ЭИЛ уже не устраивают традиционные установки, которыми могут быть нанесены легированные слои толщиной, не превышающей 0,2 мм, так же как и производительность. Учитывая эту ситуацию, сотрудники лаборатории находятся в постоянном поиске, разрабатывая новые варианты процессов и технологических установок. Тем самым за последние годы разработаны и запатентованы процессы электроискрового упрочнения с порошковыми материалами в отсутствие контакта рабочего электрода с деталью, что позволяет существенно повысить эффективность обработки. Параллельно с этим разработан процесс упрочнения с использованием держателей со многими электродами (около 20), что обеспечивает как повышение производительности процесса, так и толщины нанесенных слоев, в 5–7 раз превышающей установившийся предел. Еще важнее то, что, оперируя одновременно многими электродами, исследователи создают условия для получения целой гаммы металлических комплексов, сплавов, твердых растворов и др., что позволяет варьировать в широких пределах физико-химические, эксплуатационные свойства упрочненных поверхностей. Достижения этих показателей открыли новые перспективы применения методов в различных областях и воодушевили ученых на продолжение работ в части более высокой эффективности процессов электроискрового легирования и ускоренной термохимической обработки в электролитах.

С другой стороны, найден иной оригинальный путь повышения эффективности электроискрового и термохимического упрочнения – путем воздействия на процессы внешними энергетическими источниками. Это вынужденная мера, так как с ростом энергии электрических импульсов во время ЭИЛ растут температуры и давления в зоне электрических разрядов, что ведет к повреждению нанесенных слоев из-за роста термических напряжений. Подобная ситуация обнаружилась и в случае ХИТО, когда одновременно с ростом тока и напряжения на аноде-детали происходят разрыв ионизованной рубашки вблизи анода и прекращение процесса. По этой причине установился предел площади около 100 см<sup>2</sup>, что в конечном счете лимитирует область применения процесса. В этой связи воз-

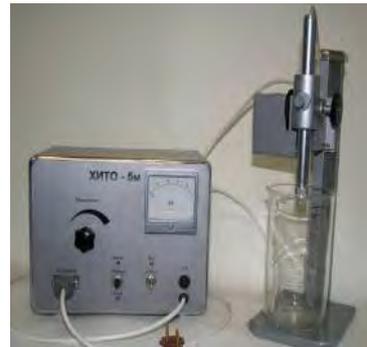
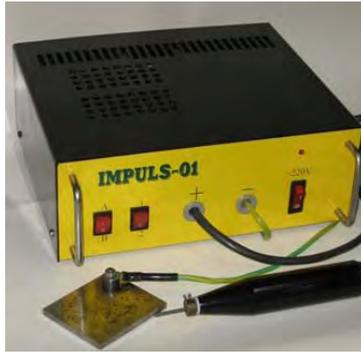
ника необходимость в новой концепции организации процесса с целью интенсификации упрочнения металлических поверхностей с тем, чтобы исключить указанные негативные эффекты.

Поскольку в области современных технологий наблюдается стремление к объединению нескольких технологических процессов в целях интенсификации основных и ослабления их недостатков, в последние годы предпринимались усилия в части разработки комплексных технологических процессов путем воздействия на основной – электроискровое легирование или термохимическая обработка внешними энергетическими источниками. К примеру, электрический ток малой интенсивности (около 1,5 А) через обрабатываемую деталь и магнитное поле 0,1 тесла – на рабочую зону. В обоих случаях получены эффективные результаты, и с уверенностью можно ожидать значительного расширения областей приложения процессов.

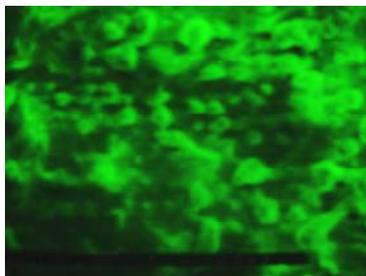
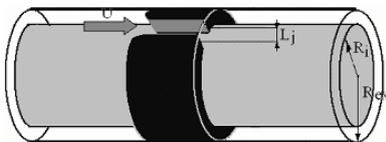
Параллельно с разработкой новых разновидностей процессов ЭИЛ и ХИТО ведутся работы по обнаружению новых явлений, которые происходят как в разрядной зоне, так и в поверхностных слоях металлов, подвергнутых этим воздействиям. К примеру, установлен эффект квазирегулярной осцилляции интенсивности переноса материала анода в процессе импульсного разряда, структурной и фазовой трансформаций в поверхностных слоях катода под воздействием магнитного поля. Также обнаружен значительный рост скорости диффузии элементов покрытия в матрицу металла, подвергнутого упрочнению. Эти новые результаты, полученные в рассматриваемом периоде, ускорили и разработку технологических установок, среди которых – как ручные, так и механизированные с числовым управлением (вкл. 5, установки для ручного электроискрового легирования 1–5, 10, 13; химикотермической обработки 6; механизированного ЭИЛ 7; рабочее место оператора ЭИЛ 8; ускоренной ХИТО 9; электрохимической размерной обработки 11; комплексной электрофизикохимической обработки 12). Часть установок созданы в рамках технологического проекта, и предусмотрена их эксплуатация в пилотном технологическом центре.

### Основные публикации

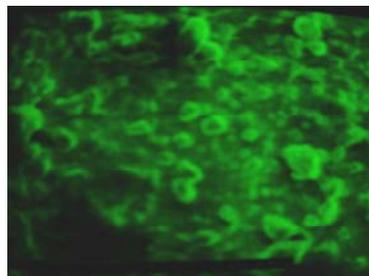
Михайлов В.В., Пасинковский Е.А., Бачу К.А., Перетятку П.В. К вопросу электроискрового легирования титана и его сплавов. *Электронная обработка материалов*, 2006, **42**(3), 106–111; Пасинковский Е.А., Парамонов А.М., Усенко В.П., Коваль А.В. Временные параметры вибрирующего электрода в условиях электроискрового легирования. *Электронная обработка материалов*, 2006, **42**(2), 9–12; Пасинковский Е.А., Парамонов А.М., Коваль А.В. К вопросу расширения частотного диапазона электроискрового легирования. *Электронная обработка материалов*, 2006, **42**(1), 22–27; Ткаченко А.А., Сафронов И.И., Кирияков В.Ф. Повышение помехозащиты при автоматизированном ультразвуковом контроле сварных труб. *Сборник Тезисов докладов 5-й Международной конф. «Неразрушающий контроль и техническая диагностика в промышленности»*. Москва, 16–19 мая 2006 г. – Машиностроение-1, 2006, С. 41; Игнатков Д.А., Михайлов В.В., Пасинковский Е.А. Фазово-структурное и остаточное напряженное состояния при комбинированной модификации металлических поверхностей электроискровым легированием и электролитно-плазменным азотированием. *Электрохим. и электролитно-плазмен. методы модификации метал. Поверхн.: Материалы. II Межд.научно-техн. конф. Кострома*, КГУ. М.: ИЦ «МАТИ» РГТУ, 2007, с. 206–211; Парамонов А.М., Коваль А.В. Новые возможности метода электроискрового легирования для продления срока службы режущего инструмента. *Электронная обработка материалов*, 2008, **44**(2), 11–16; Михайлюк А.И., Житару Р.П. Особенности механизма пластической деформации электроискровых покрытий и пути повышения их прочностных характеристик при трении. *Электронная обработка материалов*, 2008, **44**(5), 49–56; Перетятку П.В., Михайлов В.В., Пасинковский Е.А. Особенности процессов, происходящих в поверхностных слоях металлов при электроискровом легировании. *Proceedings 4<sup>th</sup> International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics*, Chisinau, Moldova-Sept. 23–26, 2008, Abstracts, p.48; Михайлюк А.И., Житару Р.П. Эволюция дислокационной структуры металлических поверхностей при их упрочнении электроискровым методом. *V Международная конференция «Фазовые превращения и прочность кристаллов»*, Москва-Черноголовка, 2008, с. 89–91; Михайлов В.В., Никулин Д.А., Перетятку П.В. Интенсификация электроискрового легирования под влиянием магнитного поля. *I Международная конференция «Радиоэлектроника, информатика и перспективные технологии»*, АО «Топаз», Кишинев, 15–16 октября 2008; Паршутин В.В., Пасинковский Е.А., Коваль А.В. Способ повышения коррозионной стойкости сталей химико-термической обработкой. *Проблемы энергетики, информатизации и природопользования в АПК. Международная научно-техническая конференция*. 22–24 сентября 2009; Паршутин В.В., Пасинковский Е.А., Коваль А.В. Повышение коррозионной стойкости гальванических покрытий на основе железа. *Проблемы энергетики, информатизации и природопользования в АПК. Международная научно-техническая конфе-*



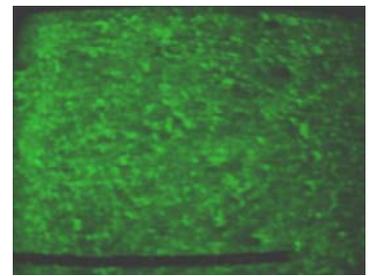
Вкладыш 5



x 500



x5000



x5000



Вкладыш 6

ренция. Брянск, 22–24 сентября 2009, 138–142. ISBN-5-885717-077-0; Михайлюк А.И., Житару Р.П., Гитлевич А.Е. Возможности электроискровой обработки в улучшении пластических свойств деформированных поверхностей. *Труды ВНИИ технологического института ремонта и эксплуатации машинотракторного парка, Москва, 2010, 106, 115–119*; Михайлюк А.И., Гитлевич А.Е. Физические аспекты механизма ограничения толщины электроискровых покрытий. *5<sup>th</sup> International conference and Symposium Electrical methods of materials treatment, in memoriam of acad. Boris Lazarenko*, 2010, 311; Михайлюк А.И., Гитлевич А.Е. Применение графита в электроискровых технологиях. *Электронная обработка материалов. 2010, 46(5), 37–44*; Михайлюк А.И., Володина Г.Ф. Структурно-фазовые изменения в электроискровых железоуглеродистых покрытиях при различных температурах их нагрева. *Электронная обработка материалов. 2010, 46(6)*; Михайлов В.В., Гитлевич А.Е., Бачу К. Особенности электроискрового легирования титана графитом. *Теория и практика механической и электроэрозионной обработки материалов. Материалы международной конф. Комсомольск-на-Амуре. 2009; С. 11–19*; Парамонов А. М., Паршутин В.В., Коваль А.В. Нанесение электроискровым способом коррозионностойких покрытий. *Проблемы энергетики, информатизации и природопользования в АПК. Международная научно-техническая конференция. Сб.мат., Брянск, 22–24 сентября 2009, 131–132*; Парамонов А.М., Паршутин В.В.; Коваль А.В.; Шолтоян Н.С.; Иванов В.И. Нанесение электроискровым способом коррозионностойких покрытий. *Труды ГОСНИТИ. 106, Москва, 2010, 91–93. ПИ № ФС77-31128*; Паршутин В. В.; Пасинковский Е.А.; Парамонов А.М.; Коваль А.В. Физико-механические свойства поверхностей сталей, модифицированных химико-термической обработкой. *Проблемы энергетики и природопользования. Вопросы безопасности жизнедеятельности и экологии: сборник материалов международной научно-практической конференции. Брянск. 2010, 158–161.*; Верхотуров А.Д., Гитлевич А.Е., Михайлов В.В. Борис Романович Лазаренко – автор выдающихся открытий в технике 20-го века. Ученый и организатор науки (К 100-летию Б.Р.Лазаренко). *5<sup>th</sup> International Conference on Materials science and condensed matter physics and Symposium “Electrical Methods of materials treatment” in memoriam of acad. Boris Lazarenko (1910–1979), 2010, Chisinau: Abstracts. 2010, 278.*

Гравиметрическими, электрохимическими и физическими (УФ- и ИК-спектроскопия, рентгенофазовый анализ, электронная микроскопия) методами (*руководитель работ д.т.н. В.В. Паршутин*) изучены коррозия сталей в водопроводной воде и процесс ингибирования различными органическими веществами, содержащими гидразин. Установлено влияние химического состава и структуры вещества на формирование защитных покрытий на корродирующей поверхности. Доказано взаимодействие ионизированного железа как с самим ингибитором, так и с продуктами его разложения. На корродирующей поверхности образуется пленка из оксидов и гидроксидов Fe (III) и нерастворимых комплексов и включение их в покровные слои с повышением защитных свойств. При наличии в веществе серы на корродирующей поверхности образуется дисульфид железа, тоже включаемый в поверхностные слои и повышающий защитные свойства. При использовании ингибиторов коррозионные потери уменьшаются до 10 раз [1, 2].

Разработаны новые методы электролитного нагрева. Показано, что окисление в водном растворе нитрита натрия концентрацией 10–30 г/л после электролитного нагрева позволяет в 2,6–7,4 раза повысить коррозионную стойкость сталей. Метод может быть использован для обработки деталей машин, инструмента и технологической оснастки, существенно повышает рабочий ресурс без применения дорогостоящих покрытий [3, 4].

Выявлены оптимальные ингибиторы для защиты сталей в концентрированных растворах хлорида натрия при проведении электрохимической размерной обработки, определены составы растворов для промывки деталей, подвергнутых электрохимической размерной обработке. Найдены наиболее эффективные ингибиторы и их оптимальные концентрации, благодаря которым скорость коррозии снижается в 5–7 раз [5, 6]. Изучены электрохимические и коррозионные свойства сплавов ВМ-3-2, ВМЖ-95 и их компонентов, а также никеля в нейтральных, щелочных и кислых средах. Методом рентгеновской дифракции по схеме  $\theta$ – $2\theta$  и скользящей геометрии падения рентгеновского луча, а также термогравиметрии послойно исследованы химический и фазовый составы пассивирующих слоёв. Установлено влияние анодной обработки на морфологию поверхности, а также состава и концентрации электролита на скорость съема при прошивочных операциях. Определен оптимальный состав электролита, позволяющий вести обработку сплавов и никеля с максимальной скоростью и минимальной шероховатостью поверхности [7, 8].

Изучена коррозия малоуглеродистых сталей в природных артезианских водах Молдовы в ряде технологических сред, выявлены особенности коррозионного процесса в моделированных раство-

рах в зависимости от химического состава, общей минерализации, общей и карбонатной жесткости и других параметров среды [9]. Исследован процесс коррозии малоуглеродистой стали в воде с добавками экологически чистого ингибитора растительного происхождения – водного экстракта плодов конского каштана. Показано, что время экстрагирования и концентрация добавок существенно влияют на уменьшение скорости коррозии стали (до 6,4 раза), обеспечивая степень защиты до 84%. Предложен возможный механизм действия ингибитора [10].

### Основные публикации

1. Паршутин В.В., Шолтоян Н.С., Сидельникова С.П., Володина Г.Ф., Болога О.В., Шафранский В.Н., Гэрбэлэу Н.В. Влияние тиосемикарбазида на коррозию стали в воде. *Электронная обработка материалов*. 2005, **41**(7), 77–88; 2. Паршутин В.В., Шолтоян Н.С., Сидельникова С.П., Володина Г.Ф., Коваль А.В., Болога О.А., Шафранский В.Н. Тиокарбогидразида на коррозию стали Ст.3 в воде. *Электронная обработка материалов*. 2009, **45**(3), 49–61; 3. Паршутин В.В., Пасинковский Е.А. Повышение коррозионной стойкости сталей химико-термической обработкой. *Электронная обработка материалов*. 2007, **43**(6), 26–28; 4. Parșutin V., Pasincovschi E., Agafii V. Metode de mărire rezistenței la coroziune a acoperirilor a galvanice pe baza de fier. *Coroziune și protecție anticorozivă*. 2009, **5**(1), 51–59; 5. Ревенко В.Г., Паршутин В.В., Чернова Г.П., Богдашкина Н.Л. Ингибиторы для защиты сталей при электрохимической размерной обработке в концентрированных растворах хлорида натрия. *Электронная обработка материалов*. 2008, **44**(2), 151–161; 6. Паршутин В.В., Шолтоян Н.С. Ингибирование борогликоконатом кальция коррозии сталей в электролитах для электрохимической размерной обработки. *Электронная обработка материалов*. 2007, **45**(3), 13–19; 7. Паршутин В.В., Богдашкина Н.Л., Чернова Г.П. Влияние среды на коррозионное и электрохимическое поведение никеля. *Защита металлов*. 2007, **43**(1), 64–70; 8. Паршутин В.В. Коррозионное и электрохимическое поведение псевдосплавов на основе вольфрама и их компонентов. *Электронная обработка материалов*. 2008, **44**(6), 27–45; 9. Паршутин В.В., Ревенко В.Г., Шолтоян Н.С., Чернова Г.П., Богдашкина Н.Л. Влияние природных и технологических вод на коррозию металлов. *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2010, **46**(4), 414–420; 10. Паршутин В.В., Шолтоян Н.С., Сидельникова С.П., Коваль А.В., Болога О.А., Шафранский В.Н. Влияние водного экстракта плодов конского каштана на коррозию стали Ст.3 в воде. *Электронная обработка материалов*. 2010, **46**(3), 90–99.

11. Ряд важных результатов получен **Лабораторией электрохимической обработки материалов** (зав.– чл.-кор. А.И. Дикусар) в рамках выполнения темы “Электрофизико-химические поверхностные процессы микро- и нанометрического масштаба”.

Процессы электрохимической размерной обработки имеют свою логику развития – от макро- к микро- и нанообработке. Работы были направлены на разработку электрохимических (электроэрозийных) методов получения наноматериалов и структур как посредством катодного осаждения, так и анодного растворения, при химическом осаждении и электроразрядной обработке, а также методов электрохимической микрообработки поверхностей, особенности которой исследованы на примере анодного травления упрочняющих электролитических хромовых и нанокристаллических кобальт-вольфрамовых покрытий [1, 2]. Показано, что обработка покрытий сплавом CoW с минимальной шероховатостью и максимальным выходом по току происходит в условиях термокинетической неустойчивости (ТКН) электродного процесса [3, 4]. Предложен механизм удаления материала в условиях ТКН, предполагающий образование оксидно-солевой пленки и периодическое ее разрушение в условиях теплового взрыва [2]. Результаты подтверждают возможность управления процессом упрочнения (разупрочнения) поверхностного слоя после микрообработки в различных электролитах с использованием постоянного и импульсного токов. Установлено влияние режимов электрохимической микрообработки и поверхностного выделения тепла на качество поверхностного слоя (шероховатость, микротвердость поверхности) при анодном травлении электролитических хромовых покрытий [1].

Большой цикл работ посвящен электрохимическим методам получения нанокристаллических покрытий на основе индуцированного соосаждения металлов группы железа с тугоплавкими металлами [5–22], что связано с поисками покрытий, альтернативных электролитическим хромовым в связи с экологическими аспектами получения последних. На примере сравнения свойств CoW покрытий, из цитратного электролита и электролитических хромовых, показано, что их износостойкость в условиях сухого трения превышает износостойкость хромовых [13, 16, 19].

Исследованы особенности механизма осаждения таких покрытий [20–22], а также условия получения, состав, морфология, режимы термообработки и механические свойства покрытий сплавами FeW, CoMo, CoMoP [9–11, 14–16, 18, 19].

Определено влияние длительности проработки на состав цитратного электролита и покрытий, а также их свойства и взаимосвязь гидродинамических условий с составом и механическими свойствами [17, 20, 21].

Ряд работ посвящен разработке методов управления процессами электроосаждения при получении наноматериалов в условиях электрохимического темплатного синтеза [23–26] (рис. 11.1).

В условиях импульсного электроосаждения вследствие дополнительного подвода электроактивного компонента в период паузы пропускания тока возможно увеличение скорости осаждения (и степени заполнения nanopор), однако вследствие размерного эффекта скорости коррозии интенсивность осаждения наноматериала в этот период может снижаться. Если коррозия обусловлена кислородной деполяризацией, удаление растворенного кислорода может быть эффективным методом управления процессом получения наноматериалов в импульсных условиях [26] (рис. 11.2).

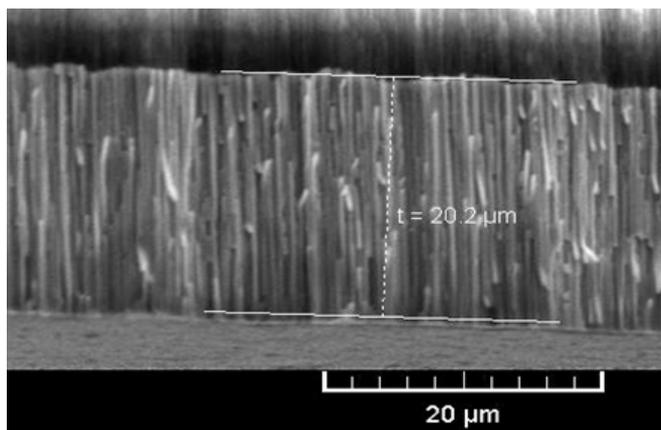


Рис. 11.1. Поперечный срез электроосажденных в импульсных условиях нанонитей из меди в нанопористый  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с диаметром пор 200 нм

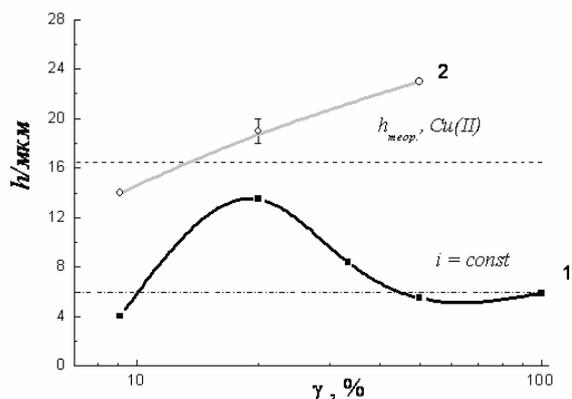


Рис. 11.2. Влияние скважности импульсного тока ( $\gamma = 100\%$  соответствует постоянному току) на высоту слоя меди, электроосажденной при постоянной величине заряда из пирофосфатного электролита при темплатном синтезе с диаметром пор 200 нм и при наличии растворенного кислорода (1), в атмосфере аргона (2)

Разработаны оригинальные электрохимические методы получения нанокомпозитов на основе нанопористых структур (с использованием, в частности, *p*- и *r*-InP) и исследованы их свойства [27–29].

Предложена оригинальная модель электрохимической нуклеации, в рамках которой возможно разделять термодинамические функции на объемные и поверхностные, что важно для электрохимического получения наноматериалов [30, 31].

Разработаны технологии электрохимической размерной обработки (вкл. 6, четвертый ряд слева ЭХРО деталей авионавтики), гальванизации (в середине) и восстановления деталей машин гальваническими покрытиями (справа).

Исследованы особенности влияния индуктивно-емкостных устройств на зародышеобразование, структуру и свойства различных электролитических покрытий [32–38].

На примере электроискрового легирования электродом-инструментом из сплава, представляющего собой механическую смесь легкоплавкого компонента в тугоплавкой матрице (на примере легирования сплавом Al-Sn), показана возможность получения нанонитей из легкоплавкого компонента в условиях электроразрядной обработки [39]. Исследованы механические свойства таких покрытий.

### Основные публикации

1. Silkin S.A., Petrenko V.I., Dikusar A.I. Anodic dissolution of electrochemical chromium coatings in electrolytes for electrochemical machining: The dissolution rate and surface roughness. *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* 2010, **46**(1), 1–8; 2. Silkin S.A., Petrenko V.I., Dikusar A.I. Anodic treatment of electrochemical hardening coatings in electrolytes for electrochemical machining. 1. CoW coating micromachining in nitrate and nitrate-alkaline solutions. *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* 2011, **47**(4); Engelhardt G.R., Dikusar A.I. Thermokinetic instability of electrode processes Part 1. Theoretical analysis. *J.*

*Electroanal. Chem.* 1986, **207**(1), 1–11; **4.** Дикусар А.И., Мустьяцэ А.Н., Ющенко С.П. Термокинетическая неустойчивость поверхностных покрывающих слоев при высокоскоростном растворении, контролируемом ионным массопереносом. *Электрохимия*. 1997, **33**(2), 163–170; **5.** Силкин С.А., Тиньков О.А., Петренко В.И., Цынцару Н.И., Дикусар А.И. Электроосаждение сплавов CoW: роль температуры. *Электронная обработка материалов*. 2006, **42**(4), 11–18; **6.** Grabco D.Z., Dikusar A.I., Petrenko V.I., Harea E.E., Shikimaka O.A. Micromechanical properties of CoW alloys electrodeposited under pulse conditions. *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* 2007, **43**(1), 11–17; **7.** Kublanovsky V., Bersirova O., Yapontseva Yu., Tsintsaru N., Belevskii S., Dikusar A. Pulse electrodeposition of Cobalt-Tungsten alloys from citrate electrolyte on steal. Corrosion characteristics. 2007, (6), 80–90; **8.** Tsyntsaru N.I., Belevskii S.S., Volodina G.F., Bersirova O.L., Yapontseva Yu.S., Kublanovskii V.S., Dikusar A.I. Composition, structure and corrosion properties of coatings of CoW alloys electrodeposited under direct current. *Surf. Eng. Appl. Electrochem* 2007, **43**(5), 312–317; **9.** Sidelnikova S.P., Volodina G.F., Grabco D.Z., Dikusar A.I., Electrochemical obtaining of CoMo coatings from citrate solutions, containing EDTA: composition, structure and micromechanical properties. *Surf. Eng. Appl. Electrochem* 2007, **43**(6), 425–430; **10.** Kublanovsky V., Bersirova O., Dikusar A., Bobanova J., Cesiulis H., Sinkeviciute J. Electrodeposition and corrosion properties of nanocrystalline FeW alloys. *Physico-Chemical Mechanics of Materials*. 2008, special issue, (7), 308–314; **11.** Sidelnikova S.P., Dikusar A.I., Tsyntsaru N.I., Celis J.-P. Effect of electrodeposition conditions on the morphology, composition and physicochemical properties of CoMoP alloys. *Surf. Eng. Appl. Electrochem* 2008, **44**(60), 428–435; **12.** Silkin S.A., Belevskii S.S., Tsyntsaru N.I., Shul'man A.I., Shuplyakov A.N., Dikusar A.I. Influence of long-term operation of electrolytes on the composition, morphology and mechanical properties of surfaces produced at deposition of CoW coatings from citrate solutions. *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* 2009, **45**(1), 1–12; **13.** Tsyntsaru N., Belevsky S., Dikusar A., Celis J.-P. Tribological behavior of electrodeposited Cobalt-Tungsten coatings: dependence on current parameters. *Trans. Inst. Metal Finish.* 2008, **86**(6), 301–307; **14.** Bobanova J., Dikusar A., Cesiulis H., Celis J.-P., Tsyntsaru N., Prosychevas I. Micromechanical and tribological properties of nanocrystalline coatings of Iron-Tungsten alloys electrodeposited from citrate-ammonia solutions. *Russian J. Electrochem.* 2009, **45**(8), 895–909; **15.** Tsyntsaru N., Bobanova J., Ye X., Cesiulis H., Dikusar A., Prosychevas I., Celis J.-P. Iron-Tungsten alloys electrodeposited under direct current from citrate-ammonia plating baths. *Surface & Coatings Technology*. 2009, **203**(20-21), 3136–3141; **16.** Tsyntsaru N., Dikusar A., Cesiulis H., Celis J.-P., Bobanova J., Sidelnikova S., Belevsky S., Yapontseva Yu., Bersirova O., Kublanovsky V. Tribological and corrosion properties of electrochemical coatings on the base of Cobalt and Iron superalloys. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2009, № 7-8, 66–78; **17.** Belevskii S.S., Yushchenko S.P., Dikusar A.I. Electrodeposition of nanocrystalline CoW coatings from citrate solutions under conditions of controlled hydrodynamics: Part 1. Co electrodeposition. *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* 2009, **45**(6), 446–454; **18.** Gromova V.A., Yapontseva Yu.S., Kublanovsky V.S., Dikusar A.I. Electrodeposition of CoMo alloys from citrate-pyrophosphate electrolyte. *Ukrainian Chemistry Journal*. 2008, **74**(3-4), 44–48; **19.** Tsyntsaru N., Cesiulis H., Bobanova J., Croitoru D., Dikusar A., Celis J.-P. Electrodeposition and tribological characterization of nanostructured CoW and FeW alloys. *Proceedings of the International Conference BALTRIB 2009*, 59–68; **20.** Belevskii S.S., Tsyntsaru N.I., Dikusar A.I. Electrodeposition of nanocrystalline CoW coatings from citrate electrolytes under conditions of controlled hydrodynamic: II. The electrodeposition rate and composition of the coatings. *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* 2010, **46**(2), 91–99; **21.** Silkin S.A., Belevskii S.S., Gradinar' A.S., Petrenko V.I., Yakovets I.V., Tsyntsaru N.I., Dikusar A.I. Electrodeposition of nanocrystalline CoW coatings from citrate electrolytes under conditions of controlled hydrodynamic: Part 3. The micro- and macrodistribution of the deposition rates, the structures and the mechanical properties. *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* 2010, **46**(3), 206–214; **22.** Belevskii S.S., Cesiulis H., Tsyntsaru N.I., Dikusar A.I. The role of mass transfer in the formation of the composition and structure of CoW coatings electrodeposited from citrate solutions. *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* 2010, **46**(6), 570–578; **23.** Глоба П.Г., Засавицкий Е.А., Канцер В.Г., Сидельникова С.П., Дикусар А.И. Электрохимическое размерное электроосаждение: кинетика заполнения пор в условиях темплатного синтеза. *Электронная обработка материалов*. 2006, **42**(3), 92–100; **24.** Dikusar A.I., Globa P., Belevskii S.S., Sidelnikova S.P. On the limiting rate of dimensional electrodeposition at meso- and nanomaterial manufacturing by template synthesis. *Surf. Eng. Appl. Electrochem* 2009, **45**(3), 171–179; **25.** Baranov S.A., Globa P.G., Yushchenko S.P., Dikusar A.I. On the electrodeposition for manufacturing of meso- and nanomaterials by the template synthesis method at variable diameter of the template pores. *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* 2010, **46**(2), 87–90; **26.** Globa P.G., Sidel'nikova S.P., Tsyntsaru N.I., Dikusar A.I. The effect of dissolved Oxygen on the rate of pulsed electrodeposition of Copper and Bismuth nanowires under the conditions of template synthesis. *Russian J. Electrochem.* 2011, **47**(3), 357–360; **27.** Dikusar A.I., Globa P.G.,

Redkozubova O.O., Sidelnikova S.P., Syrbu L., Tiginyanu I.M. Electrochemical and chemical dimensional treatment as a method for manufacturing nanocomposites based on Indium Phosphide. *Russian J. Electrochem.* 2006, **42**(12), 993–997; **28.** Bersirova O.L., Bruk L.I., Dikusar A.I., Karaman M.I., Sidel'nikova S.P., Simashkevich A.V., Sherban D.A., Yapontseva Yu.S. Thin films of titanium and tin oxides semiconductor structures their basis obtained by pyrolytic pulverization: Preparation, Characterization and corrosion properties. *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* 2007, **43**(6), 443–452; **29.** Dikusar A.I., Bruk L.I., Monaico E.V., Sherban D.A., Simashkevich A.V., Tiginyanu I.M. Photoelectric structures based on nanopores p-InP. . *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* 2008, **44**(1), 1–5; **30.** Baranov S.A., Gamburg Yu.D., Dikusar A.I. Kinetic model of electrochemical nucleation. *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* 2007, **43**(3), 172–175; **31.** Baranov S.A., Dikusar A.I., Gamburg Yuy.D. Microkinetic model of nucleation and its application in electrochemistry. *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* 2008, **44**(2), 98–105; **32.** Gologan V.F., Bobanova J.I., Ivascu S.Kh., Popov V.A., Mazur V.A. Particularities of the electroplating process in the case of single-phase power supply with an embedect induction-capacitance device. *Surf. Eng. Appl. Electrochem* 2007, **43**(2), 83–86; **33.** Gologan V.F., Bobanova J.I., Ivashku S.Kh., Volodina G.F., Mazur V.A., Pushkash B.A. Morphology of electrolytic copper coztings at application of a power supply with an induction-capacitance device. *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* 2008, **44**(1), 15–22; **34.** Gologan V.F., Bobanova J.I., Ivashku S.H. Peculiarities of Chromium deposition with application of an induction-capacitance device. *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* 2008, **44**(4), 257–263; **5.** Gologan V.F., Bobanova J.I., Ivashku S.H. Influence of an induction-capacitance device on the sructure and wear resistance of electrolytical chromium coatings. *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* 2008, **44** (5), 353–358; **36.** Gologan V.F., Bobanova J.I., Monaico E.V., Mazur V.A., Ivashku S.H., Kiriyak E. Peculiarities of the influence of an inductance-capacitance device on the initial stage of the crystallization of electrolytic coatings of Copper. *Surf. Eng. Appl. Electrochem* 2010, **46**(1), 9–15; **37.** Gologan V.F., Bobanova J.I., Ivashku S.Kh. Influence of the solution on the process of Copper deposition while using the inductive-capacitance device. *Electrolysis: Theory, Types and Application.* Ed. Nova Science Publishers Inc. USA. 2010. Chapter 15, 133–146; **38.** Гологан В.Ф., Бобанова Ж.И., Ивашку С.Х. Износостойкость электролитических хромовых покрытий, осажденных с применением индуктивно-емкостного устройства. *Трение и смазка в механизмах и машинах.* 2010 (1), 30–35; **39.** Yurchenko V.I., Yurchenko E.V., Fomichev V.M., Baranov S.A., Dikusar A.I. Obtaining of nanowires in conditions of electrodischarge treatment with an Al-Sn alloy. *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* 2009, **45**(4), 259–264.

**12. В Лаборатории управления тепловыми процессами электрическими методами** (зав. – академик М.К. Болога) продолжались исследования, охватывающие тепло- и массообмен при воздействии электрогидродинамических явлений: механизмы электризации; прокачка жидкостей под влиянием электрогидродинамических (ЭГД) явлений; электроконвективный тепло- и массоперенос при фазовых переходах, электросепарация; десгидратация в вакууме; конвертизация энергии электрогидродинамическими методами; экстракция протеино-минеральных концентратов и изомеризация лактозы в лактулозу из вторичных молочных продуктов; определение режимов электроплазмолиза при переработке винограда; обработка ароматического сырья с сокращенными энергетическими затратами; обобщение результатов, рекомендации по реализации прикладных аспектов.

Изучена специфика электрических воздействий и электрогидродинамических явлений, выполнены анализы, характеризующие состояние и актуальность исследований в области тепло- и массообмена. Установлены особенности электризации гомогенных и гетерогенных систем в интенсивном электрическом поле путем выделения “ионизованной” составляющей коэффициента удельной электропроводности и учета диффузионных токов. Классифицированы механизмы электризации диэлектрических жидких сред в зависимости от электропроводности, установлены физико-математические модели разных типов электризации, зависимости токов подтверждены экспериментально. Проанализированы причины, механизмы и закономерности электрической конвекции, ее проявления и интенсификация тепло- и массообмена. Установлено, что характеристики ЭГД устройств предопределены процессами переноса зарядов на границе жидкость–электрод; показано значение состояния поверхности электродов, наличия покрытий на коллекторе и изоляции на эмиттере, которая существенно повышает параметры.

Установлены особенности взаимодействия электрических полей с гомогенными средами и дисперсными системами в части определения закономерностей тепло- и массообмена при стимулировании ЭГД явлений; проанализированы особенности влияния электрических полей на электроконвективный теплообмен, гидродинамику пленочных течений на процессы кипения слабопроводящих сред и конденсацию парогазовых смесей, определены оптимальные режимы интенсификации и управления процессами переноса. Получены критериальные зависимости для электротермической, электромеханической и электроизотермических конвекций. Определены характеристики теплообмена, на

основе которых может быть рассчитан процесс, раскрыты механизм и закономерности ЭГД явлений. Установлены структура и характеристики ЭГД течений в разных системах электродов на основе скоростной киносъемки.

Изучены разновидности электризации слабопроводящих сред, теплообмен в гомогенных средах под воздействием внешних электрических полей и ЭГД течений, возможности оптимизации последних и технических средств прокачки слабопроводящих жидкостей. Установлено влияние изоляционных покрытий электродов, параметров межэлектродного промежутка на характеристики и особенности ЭГД течений в многоэлектродных системах, взаимное влияние ступеней, теплообмен. Показано, что дополнительная электризация среды вне электродного промежутка позволяет существенно сократить расстояние между ступенями ЭГД насоса и улучшить характеристики в системах с изоляционными покрытиями. Выявлена взаимосвязь интенсификации массообмена и диспергирования в системе газ–жидкость. Исследован электроконвекционный теплообмен в зависимости от геометрии электродов ЭГД насосов и установлена эффективность использования высоковольтных решетчатых электродов с перфорациями, которые турбулизируют теплоносители и создают регулируемые ЭГД потоки к охлаждаемой поверхности.

Исследованы электрогидродинамические особенности образования паровых пузырьков при кипении, установлен режим двухфазного потока, обусловленный движением растущих пузырьков, обтекающих вокруг поверхности капиллярно-пористую структуру, которая определяет зависимость теплообмена от плотности теплового потока.

Изучены аспекты ЭГД явлений в целях обоснования методов конвертации солнечной и ветровой энергии в электрическую, рассмотрены модели ЭГД солнечно-ветровых генераторов. Применительно к преобразованию энергии проведено численное моделирование конвекции, определены распределения скоростей, температуры, тепловых потоков в наклонном коллекторе. Установлено, что при термоэлектрогидродинамическом преобразовании энергии существенную роль играет тип жидкости; получены формулы для расхода и электроконвективных токов. Исследована возможность получения воды из почвы и атмосферы с целью использования конденсата для генератора ЭГД. Изучена конденсация парогазовой смеси в электрическом поле в целях получения конденсата путем удаления газов от поверхности конденсации в зависимости от напряженности поля (тока коронного разряда), скорости смеси и объемной концентрации газов. Влияние электрического поля проявляется через уменьшение толщины пленки конденсата и ее удаление; выполнено компьютерное моделирование свободной конвекции смеси в наклонном канале. Разработана численная модель конденсации в присутствии неконденсирующихся газов.

Установлены параметры фильтрации и сепарации дисперсных систем, проанализированы характеристики процессов переноса (*вкл. б, первый ряд в середине*). В целях фильтрации коллоидных растворов в электрическом поле использована предварительная электризация технологического агента (раствора бентонита). С целью повышения эффективности электрофильтрации первоначально использованы регулируемые импульсы разной частоты и длительности, затем – воздействие на коллоидные частицы электрофоретических сил в постоянном электрическом поле.

Анализ состава сыворотки и методов ее обработки позволил выдвинуть гипотезу об экстракции протеиновых фракций в концентрат с одновременной изомеризацией лактозы в лактулозу, аргументировать ее и экспериментально подтвердить (*вкл. б, первый ряд слева*). Предложены и исследованы приемы электрофизической обработки молочной сыворотки. Выявлены основные закономерности комплексования протеинов в протеино-минеральных концентратах, роль протеиновых фракций в комплексовании и изменение анодной жидкости с целью оптимизации экстракции. Определение характеристик процессов электрофизической активации позволило разработать приемы электрофизической обработки сыворотки, электролизер непрерывного действия, рекомендовать направления обработки сывороточных молочных продуктов, предусматривающие получение протеиновых концентратов predetermined состава и одновременную изомеризацию лактозы в лактулозу с существенным сокращением энергозатрат безотходной технологии.

Проанализированы и обоснованы методы повышения эффективности обезвоживания при низких температурах: оптимизация этапа частичного удаления свободной воды без фазового перехода; разработка эффективных энергетических схем по обезвоживанию через испарение; моделирование удаления связанной воды при микроволновом энергоподводе; схемы привлечения нетрадиционных и вторичных источников энергии; интегрирование энергетических и экологических аспектов в технологиях обезвоживания при низких температурах. Разработаны высокоэффективные схемы обезвоживания, в том числе: многоступенчатая схема с рациональным использованием разности температур, включая конденсат в качестве охладительного агента; схема обезвоживания с компрес-

сионными тепловыми насосами; обезвоживание в вакууме с использованием аккумулированного холода и конденсатора с обновляемой поверхностью. Исследованы методы криоконцентрации и предложены высококачественные эффективные модули. Установлены возможности использования криоконцентрации и предложена нетрадиционная методика охлаждения продукта, которая обеспечивает высокий термический коэффициент полезного действия; сформулирована интеграция процессов обезвоживания при низких температурах с модернизированной энергетикой с достижением сильного синергетического эффекта; разработана методика расчета и оптимизации процессов обезвоживания при низких температурах (расчет распределения электромагнитного поля в цилиндрическом многослойном образце; расчет и оптимизация криоконцентрации с применением микротермотехнических решений).

Изучены возможности электроплазмолиза в части интенсификации массо- и теплопереноса при переработке растительного сырья и улучшения качества конечного продукта, в частности путем повышения количества ценных компонентов, экстрагированных из кожицы винограда и дубильных веществ. Установлена зависимость удельного сопротивления измельченной массы на примере винограда от удельной энергии, введенной в зоне электроплазмолиза. Повышение подведенной энергии ведет к уменьшению сопротивления, что свидетельствует о плазмолизе сырья; оптимизированы режимы минимизации расхода энергии и обеспечения эффективного плазмолиза. Установлена возможность плазмолиза виноградной мезги при предварительном нагреве до режимов традиционной технологии. При обработке красных сортов винограда с целью интенсификации диффузии красящих веществ из кожуры винограда в сок используется настой массы с подогревом. Разработана модель электроплазмолитора с электродами в виде срезанных пирамид (вкл. б, первый ряд справа), модернизирована система питания и размещения в технологическую линию.

Проанализированы и предложены технологические экологические приемы обработки растительного ароматического сырья с сокращенными энергозатратами. Проведены исследования и тестирования по обработке лаванды в целях разработки комплексной технологии получения ароматических продуктов, основанной на разработке энергоэффективных технологических процессов и аппаратуры: использование в технологическом цикле возобновляемых источников для производства тепловой энергии на всех этапах технологического цикла, совершенствование существующего оборудования. Разработана технология обработки ароматического сырья, реализуемая с применением перегретого пара, подаваемого сверху вниз; и на всех этапах цикла предусмотрены сокращение тепловых потерь и рекуперация энергии.

Аргументированы механизмы повышения эффективности процессов переноса, предложены рекомендации по реализации прикладных аспектов, сокращению энергетических затрат в технологических процессах интенсификацией переноса тепла и массы при электрических воздействиях. Полученные результаты по интенсификации тепло- и массообмена при воздействии электрогидродинамических явлений представляют теоретические и экспериментальные основы для разработки электротехнологий и технических средств в рассматриваемых областях. Исследования поведения слабопроводящих жидкостей и дисперсных систем при электрических воздействиях и процессов переноса определяют возможности разработки передовых экологических, энергоэффективных электротехнологий и современных технических решений.

### **Основные публикации**

*Болога М.К.* Академик Борис Романович Лазаренко – первооткрыватель электроэрозионного метода. *Электронная обработка материалов.* 2010, 46(6), 127–135; *Гросу Ф.П., Болога М.К., Болога Ал.М.* Особенности теплообмена в условиях электрической конвекции. *Электронная обработка материалов.* 2010, 46(4), 41–55. *Grosu F.P., Bologa M.K.* Thermo-Electrohydrodynamic Methods of Transformation of Energy. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry.* 2010, 46(6), 582–588. ISSN PRINT 1068-3755, ISSN ONLINE: 1934-8002. doi: 10.3103/S1068375510050066; *Papchenko A.Ya., Popova N.A., Chobanu V.G. and Bologa M.K.* Electropasmolysis in Processing of Red Grape Varieties. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry.* 2010, 46(2), 157–159; Болога М.К., Кожевников И.В., Мардарский О.И. Теплообмен при электрогидродинамических течениях. *Тепловые процессы в технике.* М.: Изд-во "Наука и технологии", 2010, (11), 507–511; Спринчан Е.Г. Оптимизация выделения белков при электрофизической обработке молочной сыворотки. *Электронная обработка материалов.* 2010, 46(6), 81–87; Болога М.К., Гросу Ф.П., Поликарпов А.А., Моторин О.В. Особенности теплообмена при конденсации парогазовой смеси в электрическом поле. *Труды пятой Российской национальной конференции по теплообмену.* В 8-ми томах (25–29 октября 2010 г.). Т. 4. Кипение, кризисы кипения, закризисный теплообмен. Испарение, конденсация. М.: Издательский дом МЭИ, 2010. С. 214–215; *Grosu F., Bologa M., Motorin O.* Aspecte aplicative ale electrohidrodinamicii, *The 34 th Annual Congress*

of the American Romanian Academy of Arts and Sciences (ARA), Bucharest, May 18–23, 2010, p. 447–453; Болога М.К., Кожевников И.В. Влияние электрического поля и расположения ступеней на характеристики многоступенчатого насоса. *Электронная обработка материалов*. 2009, **45**(6), 64–67; Болога М.К., Кожевников И.В., Мардарский О.И. Теплообмен в двухфазной диэлектрической среде под воздействием электрического поля. *Труды IX Международной научной конференции "Современные проблемы электрофизики и электрогидродинамики жидкостей"*. Санкт-Петербург, 22–26 июня, 2009 г. № 2-84; Bologa M., Sprincean E., Bologa A., Polikarpov A. Thermal and Electrophysical Characteristics of Processing Secondary Dairy Raw Materials Using Electrophysical Methods, *Bulletin of the Transilvania University of Brasov*. 2009, **2**(51), Series I, Special Issue No.1, Vol.1, p.15–20; Cojevnicov, I.V., Bologa, M.K. Heat Exchange at Electrohydrodynamic Flows. *Bulletin of the Transilvania University of Brasov*. 2009, Vol.2(51), Series I, Special Issue No.1, Vol.1, p.177–180; Гросу Ф.П., Болога М.К. О зарядке облаков и молниях. Волновая электродинамика проводящей жидкости. ДПО и малоизученные формы естественных электрических разрядов в атмосфере. *Труды VIII Международной конференции 04-08 июня 2009 года, Ярославль, Россия. Материалы конференции*. С. 184–187; Гросу Ф.П., Болога М.К. Электроизотермическая конвекция и ее роль в процессе теплообмена. *Электронная обработка материалов*. 2008, **44**(3), 25–35; Болога М.К., Спринчан Е.Г., Болога А.М. Выделение лактулозного продукта и белково-минерального концентрата. *Электронная обработка материалов*. 2008, **44**(5), 79–84; Болога М.К., Кожевников И.В. Электроконвективное охлаждение и термостатирование аппаратуры. *Proceeding of the 1<sup>st</sup> International Conference "Radio electronics, Informatics and Technology"*, 15–16 Oct., 2008, Chisinau, Moldova, p. 21–26; Филипп Б.С., Болога М.К. Энергосберегающая тепловлажностная технология переработки эфирномасличного сырья. Третья Международная научно-практическая конференция СЭЕЕ – 2008. Москва–Тамбов 16–20 сентября 2008 г. С. 293–295; Гросу Ф.П., Болога М.К. О биполярных структурах объемного заряда в слабопроводящей диэлектрической жидкости во внешнем электростатическом поле. *Электронная обработка материалов*. 2007, **43**(1), 47–51; Botoshan N.I., Bologa M.K., Berzoi S.E. Intensification and optimization of Heat Treatment of raw vegetable matter by electropulsation. *SEAE*. 2007, **43**(1), 68–75; Гросу Ф.П., Болога М.К., Блощицын В.В., Стишков Ю.К., Кожевников И.В. Зарядообразование в жидких диэлектриках под воздействием электростатического поля. *Электронная обработка материалов*. 2007, **43**(5), 16–38; Болога М.К., Гросу Ф.П., Кожевников И.В. Особенности ЭГД-течений в многоэлектродных системах. *Электронная обработка материалов*. 2007, **43**(6), 29–34. Grosu Tudor, Bologa Mircea. Particularitățile transferului de masă în medii disperse sub acțiunea câmpului electrostatic. *Termotehnica*. București, Anul XI, 1–2/2007. p. 7–13; Bologa M., Sprincean E., Polikarpov A., Bologa A. Particularitățile fracționării produselor lactate secundare prin metode electrofizice. *Conferința fizicienilor din Moldova CFM-2007*, Chișinău, Societatea fizicienilor din Moldova, p.107; Boșneaga Iurie, Bologa Mircea. Perfecționarea etapei eliminării apei libere în procesul de deshidratare a produselor termolabile la temperaturi joase. *Conferința fizicienilor din Moldova CFM-2007*, Chișinău, Societatea fizicienilor din Moldova, p. 171–172; Болога М.К., Гросу Ф.П. Физические аспекты электрогидродинамических явлений. *Электронная обработка материалов*, 2006, **42**(3), 118–127; Болога М.К., Кожевников И.В. Влияние изоляционного покрытия электродов на характеристики электрогидродинамического насоса. *Сборник докладов VIII Международной научной конференции «Современные проблемы электрофизики и электрогидродинамики жидкостей»*, Санкт-Петербург, 26–28.06. 2006. С. 230–232.

**13. В Лаборатории гидродинамических процессов и электрофлотации** (зав. – д.т.н. П.Г. Думитраш) продолжались исследования по эмульгированию и диспергированию под воздействием акустической и гидродинамической кавитации методам очистки поликомпонентных жидкостей электродиализом и адсорбцией с целью интенсификации и создания новых технологических процессов. Исследованы особенности кавитационных течений в кольцевых каналах и соплах (рис. 13.1), обнаружены режимы течений с новыми свойствами, вызванные интерференцией инжектированных струй (вкл. б, второй ряд слева). При этом развивается интегральное движение с когерентными структурами, периодичность которых прямо пропорциональна скорости струй (рис. 13.1,б).

Проанализированы особенности прохождения одиночных струй в плоских и кольцевых каналах с преимущественно двумерными течениями. Установлено, что при достижении некоторого критического значения числа Рейнольдса течение преобразуется из симметричного в пульсирующее с переменным отрывом вихрей в передней части канала. Частота колебаний струи  $f$  линейно возрастает с увеличением  $Re$ . Влияние ширины струи  $l_j$  на частоту  $f$  обратно пропорционально – с возрастанием  $l_j$  частота  $f$  уменьшается, но не имеет линейный характер. Показано, что прохождение струи в кольцевом канале аналогично двумерному течению через непрофилированное тело. Путем

применения пассивных методов управления течениями можно стабилизировать и преобразовывать в симметричные или асимметричные течения с явным эффектом Коанда аналогично прохождению струи в плоском канале.

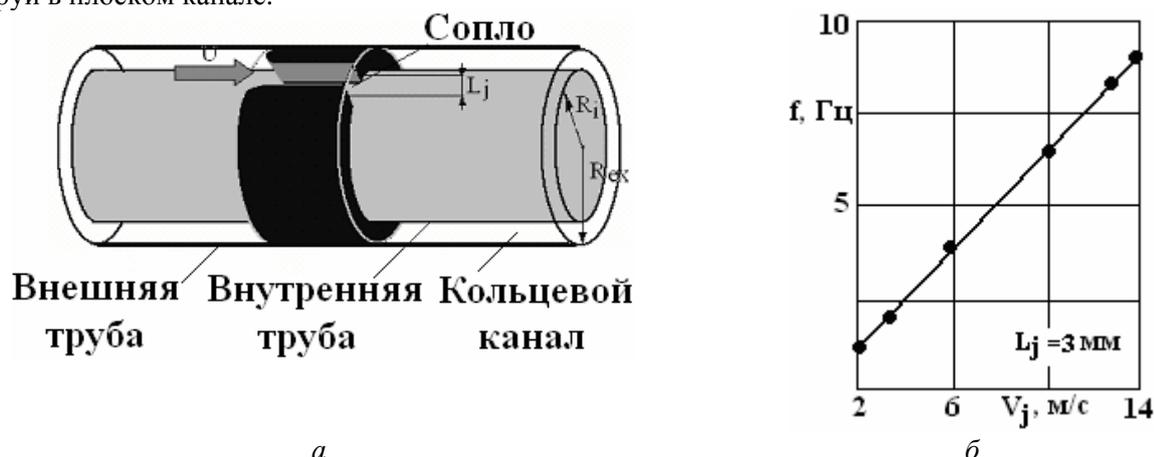


Рис. 13.1. Схема кольцевого канала (а); влияние скорости струи на частоту когерентных структур (б)

Гидродинамическая интерференция струй в кольцевом канале изучалась на модели системы с двумя струями, образованными идентичными соплами, расположенными симметрично в передней части канала. Выявлены и проанализированы три режима прохождения струй: взаимное отклонение струй с одной или двумя дорожками вихрей Кармана и режим синхронизации когерентных структур. Представлены последовательные изображения инжектированной струи (рис. 13.2,а), особенности этих режимов и шаговые интервалы  $T$ , в которых они наблюдаются (рис. 13.2,б).

На основе результатов разработан новый тип кавитационных генераторов, а также технологических процессов эмульгирования и тонкого диспергирования, предложены кавитационные технологии, позволяющие получить эмульсии и суспензии с высокой степенью дисперсности (более 80%) и частиц размером (0,1–2,0) мкм.

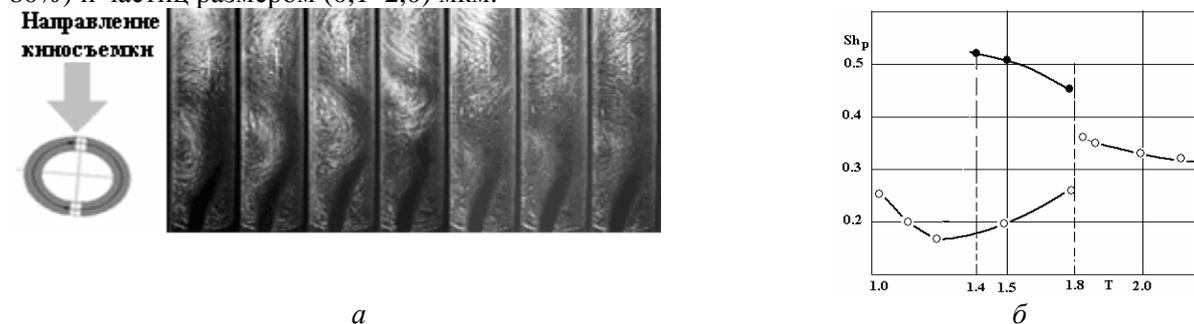


Рис. 13.2. Девияция струи один к другому (а); шаговый интервал  $T$  прохождения режимов струи (б)

Для повышения производительности и эффекта воздействия кавитации разработан новый прием обработки, основанный на воздействии двух частот: низкой (до 1 кГц), генерирующей гидродинамическую кавитацию, для грубого диспергирования материала и высокой (до 22 кГц), генерирующей акустическую кавитацию, для тонкого диспергирования. На основе воздействия кавитации, созданной двумя частотами, разработаны технологические процессы и установки для создания высокодисперсных гомогенных эмульсий и суспензий (вкл. б, второй ряд в середине бичастотная кавитационная установка в технологической линии по получению соков с мякотью – справа).

Кавитационный способ, например, приготовления крахмальной шликты позволяет уменьшить температуру варки на 20 градусов, и расщепление крахмала происходит при температуре 70–80°C, в отсутствие давления, что позволяет экономить до 25% крахмала и 50% растительного масла; исключить применение химических реагентов и обеспечить экологичность процесса. Уменьшение обрывностей нитей при ткачестве на 20–25% подтверждено испытаниями на хлопчатобумажном комбинате г. Тирасполя.

С целью улучшения некоторых технологических приемов в консервной и винодельческой промышленности испытаны разработки для получения сока с мякотью и диспергирования бентонита применительно к обработке виноматериалов.

Для стабилизации мякоти в соках была разработана и испытана в производственных условиях бичастотная кавитационная установка, состоящая из гидродинамического аппарата для грубого и

акустического блока для тонкого диспергирования мякоти. Способ позволяет уменьшить температуру приготовления сока до 50–60°C и диспергировать частицы мякоти до размеров 10–30 мкм, что повышает срок стойкости сока до шести месяцев.

Кавитационный способ гомогенизации и диспергирования сока с мякотью отличается от существующих (таких, как гомогенизаторы высокого давления, центрифуги, шаровые мельницы и т.п.) тем, что в 10–15 раз менее энергоемкий, в 30–40 раз менее металлоемкий и более производительный. Другие преимущества: простота реализации процесса, дешевизна оборудования, малые габариты, возможность быстрого монтажа, отсутствие вращающихся деталей.

Одной из главных технологических операций является осветление с целью увеличения стойкости вин, что достигается их обработкой бентонитом. Чем частицы меньше, тем больше площадь контакта с виноматериалом, а это значительно интенсифицирует процесс адсорбции пектиновых веществ и их флокуляцию. Кавитационный способ позволяет диспергировать бентонит до субмикронных частиц, (рис. 13.3, вкл. 6, третий ряд – электронно-микроскопические кадры дисперсии частиц бентонита: а – контроль (200–100 мкм); б –  $\tau = 4$  мин,  $d = 52$  мкм; в –  $\tau = 20$  мин,  $d = 0,4$  мкм).

Для тонкого диспергирования бентонита была разработана технологическая кавитационная линия (рис. 13.4), содержащая: гидродинамический кавитационный аппарат (измельчение до 40–60 мкм); кавитационный роторный аппарат (измельчение до 8–15 мкм); кавитационный акустический блок (измельчение до 0,1–2,0 мкм).

Технология обеспечивает: измельчение бентонита до субмикронных частиц; уменьшение расхода бентонита при обработке вин до 10 раз, что приводит к увеличению производительности фильтрации и сокращению количества дорогостоящего фильтрующего материала; улучшение качества осветления вин; увеличение производительности осветления вин до 5–8 раз.

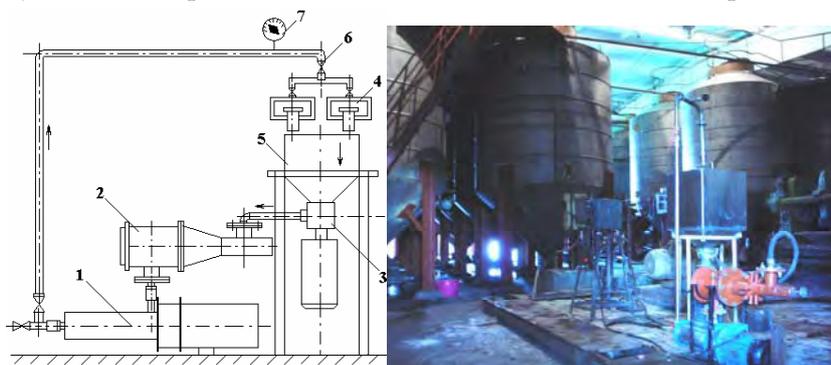


Рис. 13. 4. Кавитационная трехчастотная установка:

- 1 – насос рециркуляции; 2 – гидродинамический аппарат, 3 – пульсационно-импульсный аппарат, 4 – гидроакустический излучатель, 5 – резервуар для смешивания, 6 – кран, 7 – манометр

Разработанные технологии и установки могут быть вмонтированы в промышленные линии в малых и средних цехах предприятий пищевой, текстильной, химической, фармацевтической и других отраслей промышленности.

### Основные публикации

Думитраш П.Г., Савней П.Ф., Болога М.К., Гимза А.В. Влияние ультразвуковой кавитации на свойства крахмальной шликты. *Электронная обработка материалов*, 2006, **42**(1), 85–91; Думитраш П.Г., Болога М.К. Диспергирование и гомогенизация дисперсных систем в акустическом поле. *Электронная обработка материалов*. 2007, **43**(2), 71–74; Думитраш П.Г., Болога М.К., Кучук Т.В., Шемякова Т.Д. Кавитационные технологии при диспергировании и гомогенизации. *Электронная обработка материалов*. 2009, **45**(4), 102–107; Dumitraş P., Bologa M., Cuciuc T. Tehnologii cavitaţionale de preparare a sucurilor naturale. *Int. Congr. ARA32, Boston, USA, 2008*, pp. 177–180; Dumitraş P., Bologa M., Shemyakova T. Cavitation method for washing out fabrics in the field of elastic vibrations. *Proc. 17<sup>th</sup> Int. Conf. ICMaS*, 13–14 November. Bucharest, Romania, 2008. P. 279–282; Dumitraş P.G., Bologa M.K. Low-temperature metallization of difficult-to-wet materials in air, *Proc. Int. Conf. „Radioelectronics, informatics, technology”*, Chisinau, 2008, pp. 226–233; Cernica I. Consideraţii asupra ecuaţiei integrale a stratului limită asymptotic, *Mat. Conf. 15 cu participare internaţională a Univ. Tehnice de Construcţii din Bucureşti*, 26–28 noiembrie, 2008, Bucureşti, pp. 234–239; Cuciuc T., Bologa M., Dumitraş P., Gramaţchi V. Dinamica jetului injectat într-un canal inelar, *Proc. 33rd Annual Congress ARA, Montreal, Quebec, Polytechn. Int. Press, 2009*, pp. 52–55; Dumitraş P., Bologa M., Cuciuc T., Shemyakova T. Tehnologii cavitaţionale pentru dispersare şi omogenizare, *Proc. 33rd Annual Congress ARA, Montreal, Quebec, Polytechn. Int. Press, 2009*, pp. 139–143; Cuciuc T., Bologa M., Dumitraş P.,

Gramățchi V. Transferul local de căldură și desprinderea vârtejurilor la curgerea cavitațională peste un tandem de cilindri. *Int. Congr. ARA32*. Boston, USA, 2008. P. 282–286; Dumitraș P., Bologa M., Cuciuc T. Tehnologii cavitaționale de preparare a sucurilor naturale, *Int. Congr. ARA32*, Boston, USA, 2008, pp. 177–180; Dumitraș P., Bologa M., Cuciuc T. Dezintegrarea nanometrică a bentonitei prin metoda cavitațională, *Conf. fizicienilor din Moldova CFM-2007*, Chișinău, 2007, p. 102; Cuciuc T., Bologa M., Gramățchi V. Vortex air core precession in swirl liquid flow in an injector with a short expansion chamber. *Abstracts of the 5<sup>th</sup> Int. Conf. MSCMP*, Chisinau, Moldova, September, 2010, p. 284; Думитраш П.Г., Болога М.К., Кучук Т.В. Кавитационные технологии в перерабатывающей промышленности. *Abstracts of the 5<sup>th</sup> Int. Conf. MSCMP*, Chisinau, Moldova, September, 2010, p. 275.

**В части методов и оборудования для очистки многокомпонентных жидкостей с помощью электродиализа и адсорбции** (руководитель – д.х.н. В.И. Зеленцов) исследован процесс структурно-химического модифицирования (СХМ) местного диатомита соединениями алюминия с целью придания селективных свойств по отношению к фтору.

Разработан метод СХМ диатомита, включающий последовательную обработку щелочью при нагревании, солями алюминия при pH меньше 3.5, аммиаком при pH >9, отделение, отмывку, сушку на воздухе, затем при 110<sup>0</sup>С дробление и выбор фракции для исследования. Критерием эффективности СХМ выбрана адсорбционная емкость (АЕ) модифицированных проб по отношению к ионам фтора. Показано, что основными факторами, влияющими на АЕ, являются температура, длительность процесса и концентрация щелочи [1]. Процесс СХМ оптимизирован с использованием метода математического планирования эксперимента; получено адекватное уравнение, использование которого позволило сократить расход щелочи, снизить температуру обработки и длительность процесса по сравнению с аналогичным методом для системы диатомит – модификатор.

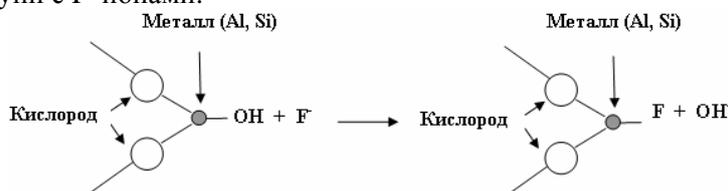
Определены изменения физико-химических, поверхностных, фазовых и структурных свойств, которые происходят при модифицировании диатомита. СХМ приводит к исчезновению из состава диатомита карбонатов (кальцита и арагонита), образованию алюмосиликатных соединений на основе растворившегося аморфного кремнезема в мезопорах и макропорах сорбента, росту удельной поверхности и объема мезо- и микропор в сорбенте. Эти изменения вызывают рост числа активных положительных адсорбционных центров на поверхности и в объеме модифицированного диатомита.

Исследованы равновесие и кинетика адсорбции фтора модифицированным диатомитом и оксигидроксидами алюминия как его составляющими из модельных водных растворов с высокой концентрацией фтора [2, 3]. Установлены изотермы и вычислены константы адсорбционного равновесия, которые характеризуют распределение поглощаемого компонента между адсорбентом и водой. Чем больше ее значение, тем лучше адсорбент извлекает вещество из водных растворов. Константы адсорбционного равновесия больше для модифицированных сорбентов. Определены также термодинамические функции процесса – стандартная мольная свободная энергия Гиббса, мольные стандартные энтальпия и энтропия адсорбции [3]. Лимитирующая стадия при адсорбции фтора оксигидроксидами алюминия является внутрочастичная диффузия, при адсорбции фтора модифицированным диатомитом – механизм смешанный, определяется внешне- и внутрочастичной диффузией [4]. На основании распределения фтора между твердой и жидкой фазами рассчитаны изотермы и константы адсорбционного равновесия, которые удовлетворительно согласуются с найденными экспериментально [5–9]. По кинетическим кривым адсорбции фтора при разных температурах рассчитаны энергия активации и коэффициенты диффузии.

Определенный вклад в удаление фтора модифицированным диатомитом из концентрированных растворов вносит также образование малорастворимых соединений – AlF<sub>3</sub>, Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>, присутствие которых подтверждено рентгенофазовым анализом. Эти результаты позволили выяснить механизм удаления фтора модифицированным диатомитом: электростатическое взаимодействие положительных активных центров сорбента с отрицательными фторид-ионами:



ионный обмен OH<sup>-</sup> групп с F<sup>-</sup> ионами:



и химическое взаимодействие с образованием нерастворимых соединений фтора с алюминием:



Проверены и подтверждены оптимальные условия удаления фтора, установленные для модельных водных растворов больших концентраций (0,015–0,25 моль/л) и для малых концентраций фтора (2–20 мг/л), характерных для большинства источников подземных вод Молдовы.

Разработаны и реализованы электродиализные лабораторные аппараты с изменяющимся числом (3–16) камер, снабженные электродами и ионоселективными мембранами, которые могут функционировать как в статическом, так и в динамическом режиме. Определены оптимальные условия проведения процесса электродиализа (ЭД) очистки воды для исходных концентраций фтора (2,1–12 мг/л), при которых его остаточное содержание соответствует минимальной допустимой концентрации фтора в воде.

Исследованы закономерности удаления нитратов из модельных и природных вод с использованием ЭД. Установлены зависимости степени извлечения ионов  $\text{NO}_3^-$  от градиента напряжения на электродах, плотности тока, длительности процесса ЭД, природы и концентрации промывных растворов и электролита. При очистке воды в четырехкамерном электродиализном аппарате установлено, что одновременно с удалением нитратов происходит существенное снижение жесткости воды: концентрация  $\text{Mg}^{2+}$  уменьшается в 10 раз, а ионов  $\text{Ca}^{2+}$  – в 2,5 раза при их исходной концентрации в воде соответственно 167 и 85 мг/л.

Показано, что существенную роль в использовании ЭД для удаления нитратов и регулирования жесткости воды играет исходное содержание ионов  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  и гидрокарбонатов в воде. При суммарном содержании  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  в воде до 250 мг/л удаление нитратов необходимо проводить в электродиализном аппарате с четырехкамерным модулем. Когда содержание солей жесткости равно или превышает 250 мг/л, процесс очистки необходимо проводить в аппарате с модулем из двух камер [10]. Предложена технологическая схема процесса, включающая электродиализную установку из 7 или 9 камер, снабженных электродами, ионоселективными мембранами, насосами для прокачки очищаемой воды, электролита и промывной жидкости, механизмом удаления газов и выпрямителя тока. Реализация схемы позволяет проводить очистку воды от фтора и нитратов до стандартных норм – 40 мг  $\text{NO}_3^-$ /л и 1,5 мг  $\text{F}^-$ /л.

На основании экспериментальных данных по электродиализной очистке воды от ионов цинка, меди, железа и кальция установлена корреляция между величиной ионного радиуса и степенью очистки: с уменьшением радиуса и ростом заряда ядра степень демееталлизации раствора увеличивается:

Ион	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Fe}^{2+}$	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Zn}^{2+}$
Ионный радиус, Å	0,538	0,355	0,308	0,293
Заряд ядра	20	26	29	30
Степень очистки, %	53,6	54,7	80,3	93,3

Общий расход электроэнергии для очистки  $1\text{ м}^3$  воды от ионов тяжелых металлов и кальция не превышает 1–1,5 кВт·час.

### Основные публикации

- Zelențov V., Dațko T., Dvornikova E. *Procedeu de obținere a sorbentului pe baza de diatomit pentru purificare de ionii de fluor*. Brevet de invenție MD 3973C2. 2010-07-31;
- Zelentsov V.I., Datsko T.Ya. and Dvornikova E.E. Fluorine Adsorption by Aluminum Oxihydrates Subjected to Thermal Treatment. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2008, **44**(1), 64–68;
- Zelentsov V.I., Datsko T.Ya. and Dvornikova E. E. The Effect of Temperature on Equilibrium and Kinetics of Fluoride Adsorption by Thermo Treated Al Oxihydrates. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2008, **44**(3), 39–47.
- Datsko T.Ya. and Zelentsov V.I. Dependence of the Surface Charge and the Fluorine Adsorption by  $\gamma$ -Aluminum Oxide on the Solution Temperature. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2009, **45**(5), 404–410;
- Zelentsov V.I., Datsko T.Ya. Equation of the Constant of Adsorption Equilibrium for the System Aqueous Solution NaF – Aluminum. *The 16th Conference on Applied and Industrial Mathematics CAIM 2008*, October 9–12, 2008: Proceed. Oradea, 2008. 73–75;
- Zelentsov V.I., Datsko T.Ya. Calculation of adsorption isotherms of NaF from aqueous solutions by the samples of aluminum oxide. *The 17th Conference on Applied and Industrial Mathematics, CAIM-2009*, Romanian, Constanta, Proceedings, p. 96–97;
- Zelențov V.I., Dațko Tatiana, Dvornikova Elena. Adsorbția fluorului de către oxidul de aluminiu. *The 33rd Annual Congress of the American Romanian Academy of Arts and Sciences (ARA)*. Sibiu, Romania June

02-07, 2009. Proceedings, vol. II, p. 392–395; **8.** Zelentsov V.I., Datsko T.Ya. Adsorption of NaF on aluminum oxide – the isotherm calculation. *The 34 Annual Congress of the American Romanian Academy of Arts and Sciences (ARA)*, Bucuresti, Romania May 18-23, 2010. Proceedings, p. 91–94; **9.** Zelentsov V. I., Datsko T. Ya. Calculation of the Constant of Adsorption Equilibrium and Isotherm for the System Aqueous Solution Naf – Diatomite. *The 18th Conference on Applied and Industrial Mathematics CAIM 2010*, October 14–17, 2010: Proceed. Iași, 2010. P. 99; **10.** Romanov A. Optimization of some parameters of natural water purification from excessive nitrate ions concentration by electro dialysis method. *The 33<sup>d</sup> Annual Congress of the American Romanian Academy of Arts and Sciences (ARA)*. Sibiu, Romania June 02-07, 2009. Proceedings, vol.II, p. 363–365.

Примечательно активное участие наших сотрудников в многочисленных конференциях практически на всех континентах с целью публикации результатов, обмена информацией, расширения сотрудничества. Искренне благодарим организаторов многочисленных конференций, которые включали наши доклады в программы без предусмотренных взносов. В институте успешно работали специализированные советы по защите диссертаций, существенно выросло число молодых специалистов, не уменьшается количество докторантов и защищенных диссертационных работ. Нельзя не отметить и наличие определенных трудностей, которые не способствуют повышению эффективности проводимых научных и инновационных работ; их преодоление остается приоритетным и внеочередным в нашей последующей деятельности.

В рассматриваемом периоде научная и университетская деятельность становится все более престижной. Есть все основания утверждать, что в консолидируемой научной среде преодолеем неопределенность, обеспечим стабильное продвижение по восходящей траектории, и благословенные Молдова и Академия наук заслуженно станут европейскими жемчужинами. А этот юбилей останется красивым воспоминанием о пройденных вместе годах, будет воодушевлять и укреплять веру в светлое будущее академической науки, которое мы, несомненно, заслуживаем. На пройденном академическом пути генерировались и аккумулировались знания, представляющие огромное богатство, и наш долг – беречь научное наследие, делиться опытом служения науке, возвращаться к истокам и соблюдать верность традициям.

Юбилейные события и мероприятия в контексте эпохи располагают к осознанию и пониманию настоящего периода с позитивными эволюциями и радостными манифестациями, видеть Академию наук – научную столицу – на пути обновления, верить в завтрашний день, эффективность достижений, новые вызовы и перспективы. Мы прошли сквозь годы единой академической семьей и остаемся верными научному профессионализму, который является целью и смыслом жизни.

Последующие страницы академической науки и Института прикладной физики продолжают писаться о том, чем располагаем, – о самом красивом, содержательном и перспективном, отражающем переkreщивание исследовательских способностей и требований времени, примечательных успехов и результатов, которые нелегко достигаются, но достойно и высоко оцениваются. Их публикация в журнале “Электронная обработка материалов” становится традицией и, надеемся, будет также способствовать расширению международного сотрудничества.

*Поступила 12.04.11*

### **Summary**

The article deals with the main aspects of the optimization of the structure and management of academic science, refinement of research themes, development of innovation activities, enhancement of international cooperation. An account is given of the principal results of the research and development activities of the Institute of Applied Physics of the Academy of Sciences of Moldova for the period between the two anniversaries (2006–2011).

---