

Structure and phototransformations of photochromic molecules in a solid-phase condition, including near the nanostructured metal surface are studied.

Литвинко Татьяна Юльяновна, студентка 5 курса физико-технического факультета Гродненского государственного университета имени Янки Купалы, Гродно, Беларусь, tatyana90_90@mail.ru.

Научный руководитель – *Василюк Геннадий Тимофеевич*, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры общей физики, Гродненский государственный университет имени Янки Купалы, Гродно, Беларусь, vasilyuk@grsu.by.

УДК 536.413+537.31/.32+54-31+54-165+54.052+546.41+666.654

И. В. МАЦУКЕВИЧ, О. Ю. КОЛОСОВСКАЯ

СТРУКТУРА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКСИДОВ

$\text{Ca}_{2,8}\text{Ln}_{0,2}\text{Co}_{3,85}\text{M}_{0,15}\text{O}_{9+\delta}$ (Ln = Tb, Er, M = Fe, Bi)

Цитратным методом получена керамика $\text{Ca}_{2,8}\text{Ln}_{0,2}\text{Co}_{3,85}\text{M}_{0,15}\text{O}_{9+\delta}$, изучены ее кристаллическая структура, тепловое расширение, электропроводность и термо-ЭДС. Исследовано влияние совместного частичного замещения катионов кальция и кобальта на термоэлектрические свойства слоистого кобальтита кальция.

Перспективной основой для получения новых эффективных высокотемпературных термоэлектриков является слоистый оксид $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, причем установлено, что термоэлектрические свойства этого оксида могут быть улучшены при частичном замещении катионов кальция катионами редкоземельных элементов (РЗЭ) [1], а катионов кобальта – катионами других металлов [2] в его структуре.

В данной работе исследовано влияние совместного частичного замещения катионов кальция и кобальта на кристаллическую структуру и физико-химические свойства твердых растворов на основе слоистого кобальтита кальция $\text{Ca}_{2,8}\text{Ln}_{0,2}\text{Co}_{3,85}\text{M}_{0,15}\text{O}_{9+\delta}$ (Ln = Tb, Er, M = Fe, Bi), синтезированных цитратным методом.

$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ и твердые растворы $\text{Ca}_{2,8}\text{Ln}_{0,2}\text{Co}_{3,85}\text{M}_{0,15}\text{O}_{9+\delta}$ получали цитратным гель-методом по методике [1]. Рентгенофазовый анализ (РФА) порошков проводили на дифрактометре Bruker D8 XRD Advance (CuK_α - излучение). Тепловое расширение ($\Delta l/l_0$), электропроводность (σ) и термо-ЭДС (S) керамики изучали на воздухе в интервале температур 300–1100 К по методикам [3]. Значения σ образцов пересчитывали на нулевую пористость по методике [4]. Величину фактора мощности (P) исследованных материалов рассчитывали по формулам $P = S^2 \cdot \sigma$.

После отжига при 1183 К образцы $\text{Ca}_{2,8}\text{Ln}_{0,2}\text{Co}_{3,85}\text{M}_{0,15}\text{O}_{9+\delta}$ (Ln = Tb, Er, M = Fe, Bi) были, в пределах погрешности РФА, однофазными и имели структуру слоистого кобальтита кальция [5]. Значения параметров кристаллической структуры твердых растворов $\text{Ca}_{2,8}\text{Ln}_{0,2}\text{Co}_{3,85}\text{M}_{0,15}\text{O}_{9+\delta}$ приведены в таблице. Найденные нами параметры элементарной ячейки $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ в пределах заявляемой погрешности совпадают с результатами [5].

Зависимости $\Delta l/l_0 = f(T)$ исследованных образцов в интервале температур 300–1100 К были линейными, из чего следует, что в этом интервале температур твердые растворы $\text{Ca}_{2,8}\text{Ln}_{0,2}\text{Co}_{3,85}\text{M}_{0,15}\text{O}_{9+\delta}$ (Ln = Tb, Er, M = Fe, Bi) не претерпевают структурных фазовых переходов. Как видно из данных, представленных в таблице, КЛТР исследованных материалов несколько снижается по сравнению с незамещенной фазой $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$.

Установлено, что кобальтиты $\text{Ca}_{2,8}\text{Ln}_{0,2}\text{Co}_{3,85}\text{M}_{0,15}\text{O}_{9+\delta}$ являются полупроводниками p -типа, термо-ЭДС которых увеличивалась с ростом температуры (рис. а, б).

Таблица – Значения параметров кристаллической структуры (a , b_1 , b_2 , c , β , V , b_1/b_2), коэффициента линейного термического расширения (α) и кажущейся плотности (ρ) слоистых оксидов $\text{Ca}_{2,8}\text{Ln}_{0,2}\text{Co}_{3,85}\text{M}_{0,15}\text{O}_{9+\delta}$

Состав	$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$	$\text{Ca}_{2,8}\text{Ln}_{0,2}\text{Co}_{3,85}\text{M}_{0,15}\text{O}_{9+\delta}$			
		$\text{Ln} = \text{Tb},$ $\text{M} = \text{Fe}$	$\text{Ln} = \text{Tb},$ $\text{M} = \text{Bi}$	$\text{Ln} = \text{Er},$ $\text{M} = \text{Fe}$	$\text{Ln} = \text{Er},$ $\text{M} = \text{Bi}$
1	2	3	4	5	6
a , нм	0,4830(7)	0,4840(7)	0,4835(5)	0,4833(7)	0,4847(8)
b_1 , нм	0,4562(8)	0,4550(8)	0,4565(6)	0,4356(8)	0,4564(9)
b_2 , нм	0,2812(6)	0,2831(9)	0,2840(9)	0,2820(9)	0,2818(9)
c , нм	1,085(1)	1,078(1)	1,0832(8)	1,085(1)	1,081(1)
β , °	98,28(8)	98,05(8)	98,02(6)	97,78(9)	98,15(9)
V , нм ³	0,237(1)	0,235(1)	0,237(1)	0,237(1)	0,237(1)
b_1/b_2	1,622	1,607	1,607	1,618	1,620
$\alpha \cdot 10^5$, К ⁻¹	1,28	1,20	1,17	1,17	1,12
ρ , г/см ³	3,18	2,91	2,74	2,8	2,65

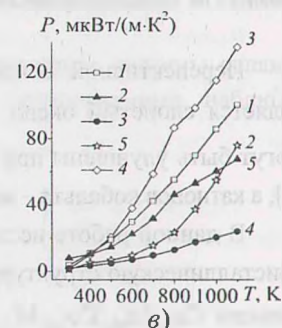
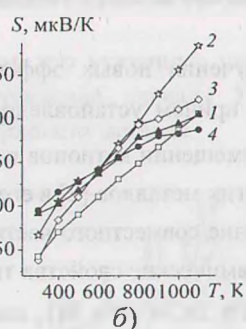
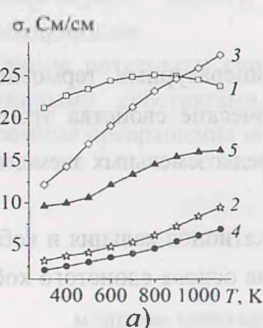


Рисунок – Температурные зависимости электропроводности (σ) (а), термо-ЭДС (S) (б) и фактора мощности (P) (в) кобальтитов $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ (1), $\text{Ca}_{2,8}\text{Tb}_{0,2}\text{Co}_{3,85}\text{Fe}_{0,15}\text{O}_{9+\delta}$ (2), $\text{Ca}_{2,8}\text{Tb}_{0,2}\text{Co}_{3,85}\text{Bi}_{0,15}\text{O}_{9+\delta}$ (3), $\text{Ca}_{2,8}\text{Er}_{0,2}\text{Co}_{3,85}\text{Fe}_{0,15}\text{O}_{9+\delta}$ (4), $\text{Ca}_{2,8}\text{Er}_{0,2}\text{Co}_{3,85}\text{Bi}_{0,15}\text{O}_{9+\delta}$ (5)

Как видно из рисунка, совместное частичное замещения катионов кальция и кобальта в структуре $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ уменьшает его электропроводность и практически не оказывает влияния на величину коэффициента термо-ЭДС. Значения фактора мощности исследованной керамики возрастали при увеличении температуры и для кобальтитов $\text{Ca}_{2,8}\text{Ln}_{0,2}\text{Co}_{3,85}\text{M}_{0,15}\text{O}_{9+\delta}$ были несколько ниже, чем для незамещенной фазы $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ (рис. в), за исключением твердого раствора $\text{Ca}_{2,8}\text{Tb}_{0,2}\text{Co}_{3,85}\text{Bi}_{0,15}\text{O}_{9+\delta}$, который продемонстрировал наибольшие значения $P - 0,14 \text{ мВт} / (\text{м} \cdot \text{К}^2)$ при $T = 1100 \text{ К}$, что на 40% выше, чем для незамещенного кобальтита кальция.

Таким образом, в работе цитратным методом получена керамика состава $\text{Ca}_{2,8}\text{Ln}_{0,2}\text{Co}_{3,85}\text{M}_{0,15}\text{O}_{9+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Er}, \text{M} = \text{Fe}, \text{Bi}$), изучена ее кристаллическая структура, исследованы тепловое расширение, электропроводность и термо-ЭДС. Установлено, что фактор мощности кобальтита кальция возрастает при частичном замещении кальция тербием, а кобальта висмутом в его структуре.

Список литературы

1. Клындюк, А.И. Синтез и свойства твердых растворов $\text{Ca}_{2,8}\text{Ln}_{0,2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Tb-Er}$) / А.И. Клындюк, И.В. Мацукевич // Неорганические материалы. – 2012. – Т. 48. – № 10. – С. 1181–1186.
2. Wang, Y. Strongly correlated properties and enhanced thermoelectric response in $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{M}_x\text{O}_{9+\delta}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{and Cu}$) / Y. Wang [et al.] // Chem. Mater. – 2010. – V. 22. – P. 1155–1163.

3. Клындюк, А.И. Термоэлектрические свойства некоторых перовскитных оксидов / А.И. Клындюк [и др.] // Термоэлектричество. – 2009. – № 3. – С. 76–84.
4. Клындюк, А.И. Свойства фаз $R\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$ ($R = \text{Y, La, Pr, Nd, Sm-Lu}$) / А.И. Клындюк, Е.А. Чижова // Неорган. матер. – 2006. – Т. 42. – № 5. – С. 611–622.
5. Masset, A.C. Misfit-layered cobaltite with an anisotropic giant magnetoresistance: $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ / А.С. Masset [et al.] // Phys. Rev. B. – 2000–I. – V. 62. – No. 1. – P. 166–175.

The $\text{Ca}_{2,8}\text{Ln}_{0,2}\text{Co}_{3,85}\text{M}_{0,15}\text{O}_{9+\delta}$ ceramics using citrate method had been synthesized, their crystal structure, thermal expansion, electrical conductivity and thermo-EMF had been measured. The influence of the partial co-substitution of calcium and cobalt on the thermoelectrical properties of layered calcium cobaltite had been investigated.

Мацкевич Ирина Васильевна, аспирант Белорусского государственного технологического университета, Минск, Беларусь, matsukevich515@rambler.ru.

Колосовская Ольга Юрьевна, студентка Белорусского государственного технологического университета, Минск, Беларусь, vtrbolia@mail.ru.

Научный руководитель – *Клындюк Андрей Иванович*, кандидат химических наук, кафедра физической и коллоидной химии Белорусского государственного технологического университета, Минск, Беларусь, kai_17@rambler.ru.

УДК 535.14

А. О. МУРАВИЦКАЯ, А. А. РОМАНЕНКО, С. В. ГАПОНЕНКО

УСИЛЕНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ МОЛЕКУЛ *ALEXA FLUOR 488* ВБЛИЗИ СЕРЕБРЯНЫХ НАНОЧАСТИЦ

Исследовано плазмонное усиление люминесценции молекул *Alexa Fluor 488* в многослойных наноструктурах «наночастицы серебра – полиэлектролиты – молекулы *Alexa Fluor 488*» в зависимости от расстояния между молекулами-излучателями и серебряными наночастицами, задаваемого количеством полиэлектролитных слоёв. Максимальное усиление люминесценции в 8,2 раза получено для образцов с тремя полиэлектролитными слоями (толщина 3,3 нм).

Плазмонное усиление люминесценции может найти применение в биологии и медицине, например, для повышения чувствительности ранней диагностики раковых опухолей методом иммунофлуоресцентного анализа. Вблизи плазмонных наноструктур (в частности, наночастиц благородных металлов) происходит концентрация падающего излучения [1] и изменение плотности фотонных состояний [2], а также возможен безызлучательный перенос энергии возбужденного состояния на металлическую поверхность. Каждый из этих усиливающих/тушащих люминесценцию факторов имеет разную зависимость от расстояния между излучателем и металлической наноструктурой, и, как было показано теоретически и экспериментально [3], существует некоторое оптимальное расстояние с точки зрения усиления люминесценции.

В данной работе было исследовано плазмонное усиление люминесценции молекул *Alexa Fluor 488* (*AF488*) в многослойных наноструктурах «наночастицы серебра – полиэлектролиты – молекулы *AF488*» в зависимости от расстояния между молекулами и серебряными наночастицами. Расстояние задавалось за счёт изменения количества промежуточных полиэлектролитных (ПЭ) слоёв между наночастицами серебра и молекулами *AF488*. Флуорофор *AF488* представляет собой более фотостабильный аналог флуоресцеина, и применяется в качестве люминесцентных меток в биологии и медицине.

Для приготовления образцов использовались сферические наночастицы серебра со средним диаметром 40 нм (максимум в спектре оптической плотности серебряного золя на 415 нм), полученные методом цитратного восстановления. Наночастицы осаждались на стеклянную подложку, половина образца оставлялась непокрытой наночастицами и использовалась в качестве области сравнения. Поверх слоя наночастиц серебра (или непокрытой наночастицами области образца) осаждались ПЭ-слои и капельно наносился водный раствор *AF488*. Подробная методика приготовления и описание образцов приведены в [4]. Были приготовлены образцы с 1, 3, 5 и 7 ПЭ-слоями. При нанесении ПЭ-слоёв наблюдался сдвиг максимума плазмонной полосы поглощения слоя наночастиц серебра с 415 нм на 425–440 нм, что связано с образованием диэлектрической оболочки разной толщины [5].