

СЕКЦИЯ 1.
ИЗУЧЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ
КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

УДК 548.55

A. A. FESHCHANKA

SYSTEM STATUS DIAGRAMS $\text{In}_2\text{S}_3 - \text{AgIn}_5\text{S}_8$ ¹

Single crystals of compounds In_2S_3 , AgIn_5S_8 and solids $(\text{In}_2\text{S}_3)_x(\text{AgIn}_5\text{S}_8)_{1-x}$ were grown from pre-synthesized two-temperature polycrystalline ingots using the directed crystallization method. Phase transformation temperatures were identified and system status diagram $\text{In}_2\text{S}_3 - \text{AgIn}_5\text{S}_8$ was constructed by differential thermal analysis (DTA).

Keywords. Two-temperature synthesis method; Bridgman technique; differential thermal analysis; thermograms; status diagram.

In the first stage, polycrystalline ingots of the studied compounds were synthesized from elementary components (gold, indium, sulfur) with a purity of $> 99.999\%$ using a two-temperature method, which was then used to increase the respective single crystals [1].

The Bridgman method (vertical variant) was used to grow monocrystals of In_2S_3 , AgIn_5S_8 and solids $(\text{In}_2\text{S}_3)_x(\text{AgIn}_5\text{S}_8)_{1-x}$ which differs from other methods in its relative simplicity and makes it possible to produce relatively large homogeneous crystals of good quality. The growth of the above-mentioned monocrystals took place in a single-zone horizontal furnace, in which a double quartz ampule with a charge inside was placed and the former polycrystalline ingots of the above-mentioned compounds were melted [2].

Differential thermal analysis (DTA) was used to determine the temperature of phase transitions of In_2S_3 , AgIn_5S_8 and solid solutions. Differential thermal analysis is based on recording the temperature difference of the investigated substance with an inert sample and comparing them simultaneously with heating or cooling. DTA of In_2S_3 , AgIn_5S_8 monocrystals and solids based on them were carried out on a machine that allows recording of dependence $\Delta T = f(T)$, where ΔT – is the temperature difference between the sample and the reference; T – is the sample temperature.

The plant consists of a two-coordinate recorder H 307/1, a resistance furnace and a combined platinum-platinum thermocouple which has been connected to the digital voltmeter B7-23. The linear heating and cooling of the furnace at a rate of 3–5 K/min was carried out with the aid of the thermoregulator RIF-101. The above-mentioned apparatus makes it possible to determine phase conversion temperatures with an accuracy of ± 2 K.

In order to carry out DTA, the obtained samples were rubbed into a powder, after which it was poured into the specialized Stepanov's vessels. The free volume in the vessels was filled with quartz powder ballast. The standard was aluminum pierced oxide, which was also ground into the powder and loaded into a similar vessel. The sample and reference vessels, which were pre-vacuumed to a residual pressure of 10^{-3} Pa, were placed in the furnace and with the aid of a precision temperature regulator, REF 101, heated evenly at a rate of ≈ 4 –5 K/min. Thermocouple calibration was periodically checked with the aid of repeater substances whose phase transformation temperatures are well known as antimony ($T_{\text{mt}} = 903.5$ K), germanium ($T_{\text{mt}} = 1210$ K), sodium chloride ($T_{\text{mt}} = 1074$ K), sodium sulphate ($T_{\text{mt}} = 1157$ K) and potassium ($T_{\text{mt}} = 1349$ K).

The thermograms obtained from the studied compounds show that there is only one thermal effect for the AgIn_5S_8 compound and solid solutions, which corresponds to the melting point for the AgIn_5S_8 compound and the solids and liquids points for solid solutions $(\text{In}_2\text{S}_3)_x(\text{AgIn}_5\text{S}_8)_{1-x}$. For the In_2S_3 monocrystal, there are two thermal effects at 1012 and 1364 K (Figure 1). The thermal effect at a temperature 1012 K corresponds to a solid phase transformation in which the cubic structure of the spinel, the In_2S_3 compounds, is transformed into trigonal, and the thermal effect at a temperature 1364 corresponds to the melting point of the compound. This reproducibility of the results at melting points can be explained by the equilibrium and homogeneity of the resulting monocrystals. Based on the results obtained, it can be concluded that the compounds In_2S_3 , AgIn_5S_8 and solids $(\text{In}_2\text{S}_3)_x(\text{AgIn}_5\text{S}_8)_{1-x}$ are congruent (without decomposition), which was taken into account in the development of the Bridgman method for the growth of these monocrystals.

¹Financing of the work: the work was carried out with the support of the Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (project T20MV-007).

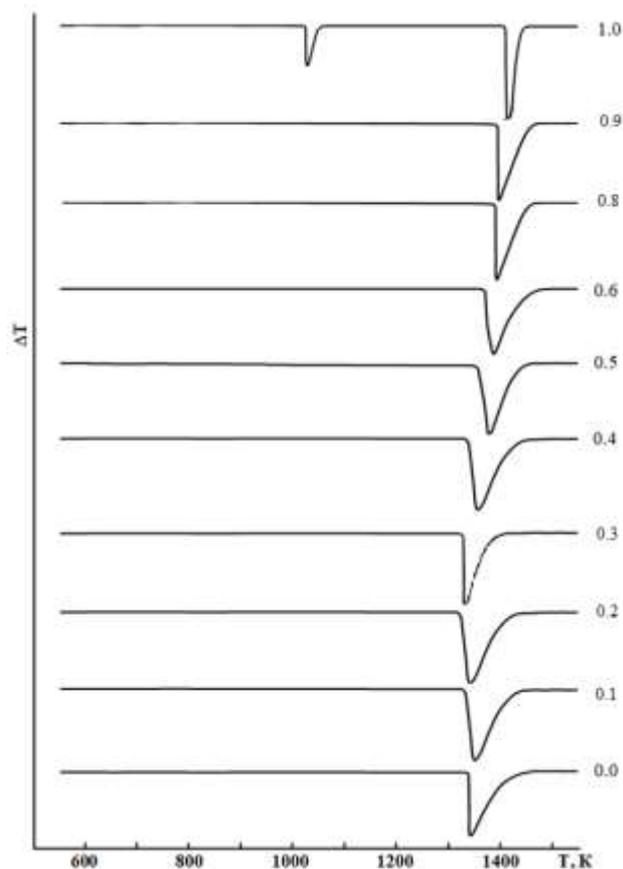


Figure 1 – DTA Thermograms of the system $(\text{In}_2\text{S}_3)_x - (\text{AgIn}_5\text{S}_8)_{1-x}$

The status diagram of the $\text{In}_2\text{S}_3 - \text{AgIn}_5\text{S}_8$ system, based on the DTA data, is shown in Figure 2. On the above status diagram, there is one common point for the solid solution $(\text{In}_2\text{S}_3)_{0.3}(\text{AgIn}_5\text{S}_8)_{0.7}$.

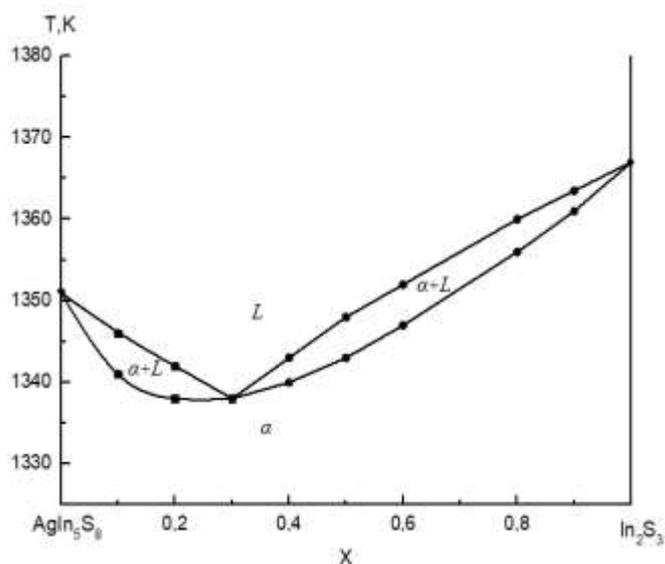


Figure 2 – System status diagram $\text{In}_2\text{S}_3 - \text{AgIn}_5\text{S}_8$

From the above-mentioned status diagram it can be concluded that the system is characterized by unlimited solubility in both the solid and liquid states, and the crystallization interval is ~ 5 K. The above diagram refers to type III of the Rosebohm classification.

References

1. Shatalova, V. V. Cultivation and properties of monocrystals and solid solutions $(\text{CuIn}_5\text{S}_8)_x \cdot (\text{In}_2\text{S}_3)_{1-x}$ / V. V. Shatalova // Topical problems of solid body physics: compendium of report of the International scientific conference. – Minsk, 2011. – Vol. 2. – P. 391–393.

2. Bodnar, I. V. The width of the forbidden zone of solid solutions monocrystals $(\text{In}_2\text{S}_3)_x(\text{AgIn}_5\text{S}_8)_{1-x}$ / I. V. Bodnar, A. A. Feschenko, V. V. Khoroshko // PES. – 2020. – Vol. 12. – P. 1350–1359.

Feshchanka Artsiom Alexandrovich, Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, Minsk, Republic of Belarus, faa@bsuir.by.

Supervisor – *Bodnar Ivan Vasilievich*, professor of the Department information and computer systems design, Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, Minsk, Republic of Belarus, chemzav@bsuir.by.

УДК 537.622

R. A. LANOVSKY, A. V. NIKITSIN, M. V. BUSHINSKY

SPIN CROSSOVER IN THE SYSTEM OF COBALTITES $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-d}$

A comprehensive study of the $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-d}$ system was carried out. An increase in the Ni content in the system leads to the transition of some of the Co^{3+} ions from the mixed HS/LS state to the IS state, accompanied by a sharp drop in the value of the coercive force and an increase in magnetization, which causes the system to transition from a spin glass state to a more ferromagnetic one. The absence of a dependence of the unit cell volume with an increase in oxygen nonstoichiometry and an increase in substitution with Ni ions in the B sublattice is explained by the spin crossover of Co^{3+} ions. The anomalous behavior of the dependence of magnetization at low temperatures for compositions with 5 and 10 % Ni ions is explained by the partial transition of Co^{3+} ions from the IS state to the mixed HS/LS state (or just LS state) and the partial destruction of long-range ferromagnetic ordering.

Introduction and experimental.

Anion-deficient layered cobaltites $\text{Ln}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CoO}_{3-y}$ (Ln – rare earth ion) are predominantly antiferromagnets with small ferromagnetic component which arises simultaneously with magnetic ordering [1]. The ferromagnetic component in the literature explained by various reasons: orbital ordering [2], ferrimagnetism due to nonequivalent positions of Co^{3+} ions in anion-deficient layers [3], non-collinear magnetic structure in anion-deficient layers [4]. In the $\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y\text{CoO}_{3-d}$ system, near the concentrations $y \approx 0.18$, a metallic ferromagnetic state is established, and at a lower concentration of Sr ions, a behavior characteristic of spin glass is observed [5]. Substitution of Sr^{2+} ions for La^{3+} leads to metallic ferromagnetism with a Curie temperature (T_C) up to 305 K, which is observed in stoichiometric $\text{SrCo}^{4+}\text{O}_3$ [6].

The range of $\text{Ln}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$ solid solutions has not been sufficiently studied. Therefore, we set the task of studying this range of solid solutions. Solid solutions $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-d}$ were prepared by two-step solid state reaction method. Simple oxides La_2O_3 , SrCO_3 , Co_3O_4 , Ni_2O_3 were used as starting reagents. The mixture of oxides, taken in a stoichiometric ratio, was mixed for 30 minutes in a RETSCH planetary mill. The preliminary synthesis was carried out for 21–22 hours at a temperature of 1000 °C. Then obtained samples were ground again and the synthesis was carried out in the temperature range 1200–1350 °C for about 5–9 hours with cooling for at least 10 hours. As the nickel content increased, the synthesis temperature also increased.

Preliminary certification of the samples was carried out using an X-ray diffractometer (Cu-K α -radiation) at room temperature. The scanning step was no more than 0.03 degrees, the exposure time was no less than 5 seconds. The data was recorded automatically. The spectra were processed using the FullProf software package. Magnetic and magnetoresistive measurements were performed on a universal measuring device for physical properties (Cryogenic Ltd) in magnetic fields up to 14 T and in the temperature range 5–300 K. The oxygen content was determined by iodometry.

Results and discussion.

Solid solutions $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-d}$ showed phase homogeneity for Ni content $x = 0.05$ – 0.25 . The results of x-ray measurements indicate that all studied samples are characterized rhombohedral perovskite structure with space group R-3c. Due to the larger ionic radius of Ni ions in comparison with the ionic radius of Co^{3+} ions, should probably entail an increase in the unit cell volume with an increase in the concentration of Ni ions. The chemical substitution of Co ions by Ni ones does not result in significant modification of the unit cell parameters particularly. This anomaly may indicate a spin crossover of Co ions, since in a different spin state, cobalt ions have a different ionic radius [7]. Crystal structure parameters and results of measurement of oxygen content in samples are shown in table 1. Iodometric studies have shown that Co ions are predominantly in the trivalent state in most samples, and the proportion of two and four valence Co ions in some compounds is insignificant.

The substitution of Ni ions for Co ions in $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-d}$ samples leads to an increase in the magnetization value and a simultaneous decrease in the value of the coercive force. For $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-d}$ composition with an increase in the content of Ni ions the character of the dependence of the magnetization changes from that characteristic of a spin cluster glass to close to ferromagnetic; the magnetization is relatively high and there are no signs of saturation in fields of 14 T. Field and temperature dependences of magnetization of various compositions are shown at figure 1.

In this system of solid solutions, one should take into account the nature and sign of exchange interactions of various types of ions in the B – sublattice, namely, Ni^{2+} ions and Co^{3+} ions (in LS, IS, and HS states). According to Goodenough's rules [8], strong antiferromagnetic exchange interactions in this system will be interactions of the type Co^{3+} (HS) $-\text{O}^{2-} - \text{Co}^{3+}$ (HS), $\text{Ni}^{2+} - \text{O}^{2-} - \text{Ni}^{2+}$, $\text{Ni}^{2+} - \text{O}^{2-} - \text{Co}^{3+}$ (HS), Co^{3+} ions (LS) interact with other ones B – sublattices will not. The interactions of Co^{3+} ions (IS) are ferromagnetic. As well known, the ionic radius of the Co^{3+} ion in various spin states is 0.545 Å (for LS), 0.560 Å (for IS), and 0.610 Å (for HS) [7]. The character of the dependence of the magnetization gradually changes from that characteristic of spin glass to that characteristic of ferromagnets.

Table 1 – Crystal structural parameters and oxygen index of the studied series of solid solutions $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-d}$

Compound	Space group	Cell par.			Oxygen
		a, Å	c, Å	V, Å ³	
$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Co}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_{3-d}$	R-3c	a, Å	c, Å	V, Å ³	2,88
		5,447	13,137	337,520	
$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-d}$	R-3c	a, Å	c, Å	V, Å ³	2,86
		5,449	13,140	337,877	
$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Co}_{0.85}\text{Ni}_{0.15}\text{O}_{3-d}$	R-3c	a, Å	c, Å	V, Å ³	2,82
		5,452	13,142	338,282	
$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Co}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{O}_{3-d}$	R-3c	a, Å	c, Å	V, Å ³	2,85
		5,453	13,145	338,464	

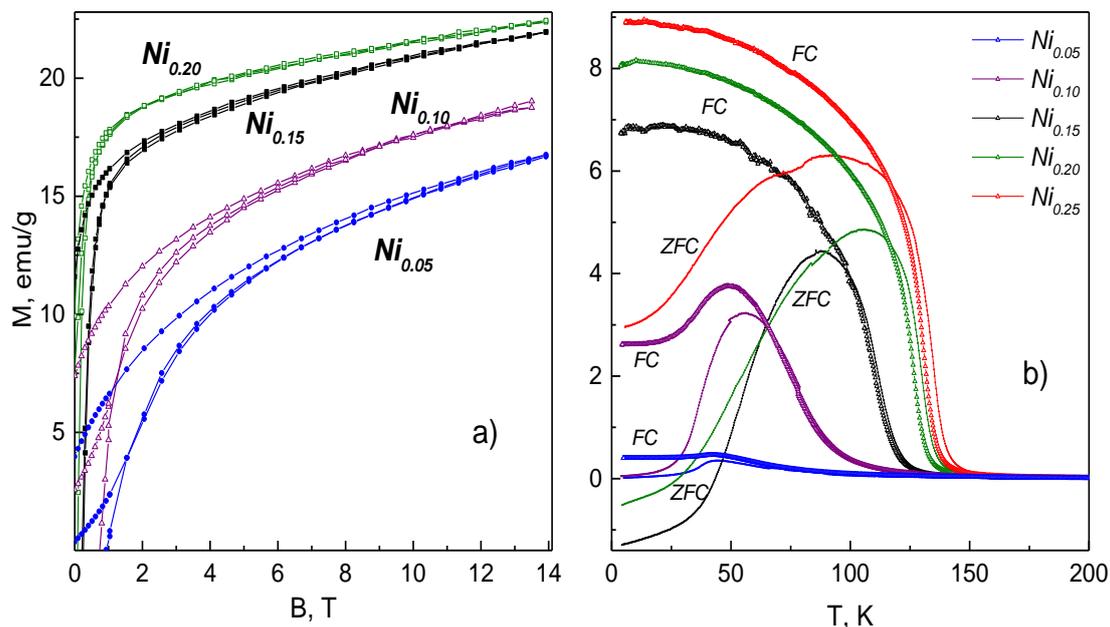


Figure 1 – Field (a, T = 5 K) and temperature (b) dependences of the magnetizations of various compositions

With an increase in the content of Ni ions in the B – sublattice, an increase in the ferromagnetic component is observed, which, presumably, is a consequence of an increase in the fraction of exchange interactions of IS Co^{3+} ions due to the stabilization of the IS state of the latter.

The temperature dependences of the magnetization for $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-d}$ composition obtained upon heating after cooling in a field – FC and after cooling without a field – ZFC are shown in Fig. 1b. The magnetic ordering temperature with increasing Ni content increases from ~ 80 K for a sample with 5 % nickel to ~ 140 K for a sample with 25 % of Ni. It is likely that a decrease in temperature, as well as an increase in the concentration of Ni ions,

induces the transition of some Co^{3+} ions in the mixed HS/LS – state into the IS – state, which leads to an increase in the magnetization values, i.e. there is a spin crossover of trivalent cobalt ions. An increase in the fraction of the ferromagnetic component, the temperature of magnetic ordering, and the sharpness of the transition from the magnetically ordered phase to the paramagnetic phase with an increase in the content of substituent ions ($\text{Ni} > 10\%$) is a consequence of the stabilization of the IS – state of Co^{3+} ions in the $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-d}$ solid solution system as the content of Ni ions increases. For compositions with Ni content of 5 and 10%, a pronounced peak is observed on both FC and ZFC dependences of magnetization. This anomalous behavior of magnetization at low temperatures can be explained by the partial transition of Co^{3+} ions from the IS state to the mixed HS/LS state (or just LS state) and, as result, the partial destruction of the long-range ferromagnetic ordering.

Conclusion.

A comprehensive study of the $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-d}$ system was carried out. An increase in the Ni content in the system leads to the transition of a part of the Co^{3+} ions from the mixed HS/LS – state to the IS state, accompanied by a sharp drop in the value of the coercive force and an increase in magnetization, which causes the transition of the system from the state of a spin glass with ferro- and antiferromagnetic clusters to a more ferromagnetic one. Ferromagnetic clusters make the main contribution to the magnetization. In subsystems with 5 and 10% Ni ions, the transition from the magnetically ordered to the paramagnetic phase is strongly smeared in the field, and anomalous behavior of the magnetization is observed at low temperatures. It was found that with an increase in the Ni content, it is necessary to increase both the temperature and the synthesis time, which in turn may leads to an increase in the oxygen nonstoichiometry. The absence of a dependence of the unit cell volume with an increase in oxygen nonstoichiometry and an increase in substitution with Ni ions in the B – sublattice is explained by the spin crossover of Co^{3+} ions. The anomalous behavior of the dependence of magnetization at low temperatures for compositions with 5 and 10 % Ni ions is explained by the partial transition of Co^{3+} ions from the IS state to the mixed HS/LS – state (or simply LS – state) and the partial destruction of long-range ferromagnetic ordering. An increase in the fraction of the ferromagnetic component, the temperature of magnetic ordering, and the sharpness of the transition from the magnetically ordered phase to the paramagnetic phase with an increase in the content of substituent ions ($\text{Ni} > 10\%$) is a consequence of the stabilization of the IS – state of Co^{3+} ions in the $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-d}$ solid solution system as the content of Ni ions increases.

References

1. Crystal structure of the novel complex cobalt oxide $\text{Sr}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{CoO}_{2.62}$ / S. Y. Istomin [et al.] // Chemistry of materials. – 2003. – Vol. 15, № 21. – P. 4012–4020.
2. Orbital ordering of intermediate-spin state of Co^{3+} in $\text{Sr}_3\text{YCo}_4\text{O}_{10.5}$ / H. Nakao [et al.] // Journal of the Physical Society of Japan. – 2011. – Vol. 80, № 2. – P. 023711.
3. Complex room-temperature ferrimagnetism induced by zigzag stripes of oxygen vacancies in $\text{Sr}_3\text{YCo}_4\text{O}_{10+\delta}$ / D. D. Khatyavin [et al.] // Physical Review B. – 2011. – Vol. 83, № 14. – P. 140403.
4. First-order magnetic phase transition in layered $\text{Sr}_3\text{YCo}_4\text{O}_{10.5+\delta}$ -type cobaltites / I. O. Troyanchuk [et al.] // JETP letters. – 2012. – Vol. 94, № 12. – P. 849–852.
5. Wu, J. Glassy ferromagnetism and magnetic phase separation in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ / J. Wu, C. Leighton // Physical Review B. – 2003. – Vol. 67, № 17. – P. 174408.
6. Synthesis of cubic SrCoO_3 single crystal and its anisotropic magnetic and transport properties / Youwen Long [et al.] // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2011. – Vol. 23, № 24. – P. 245601.
7. Specific features of spin, charge, and orbital ordering in cobaltites / N. B. Ivanova [et al.] // Phys. – Usp. – 2009. – Vol. 52, № 8. – P. 789.
8. Goodenough, John B. Magnetism and the chemical bond / J. B. Goodenough // Interscience publishers. – 1963. – Vol. 1.

Выполнено комплексное исследование системы $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-d}$. Увеличение содержания Ni в системе ведет к переходу части ионов Co^{3+} из смешанного HS/LS-состояния в IS-состояние, сопровождающееся резким падением значения коэрцитивной силы и ростом намагниченности, что обуславливает переход системы от состояния спинового стекла к более ферромагнитному. Отсутствие зависимости объема элементарной ячейки с ростом нестехиометрии по кислороду и увеличения замещения ионами Ni в B-подрешетке объясняется спиновым кроссовером ионов Co^{3+} . Аномальное поведение зависимости намагниченности в областях низких температур для составов с 5- и 10%-м содержанием ионов Ni объясняется частичным переходом ионов Co^{3+} из IS-состояния в смешанное HS/LS-состояние (либо просто LS-состояние) и частичным разрушением дальнего ферромагнитного упорядочения.

Lanovsky Roman, Scientific-Practical Materials Research Center, National Academy of Sciences of Belarus, laboratory of Nonmetallic Ferromagnets, Belarus, Minsk, rommelfiz1@gmail.com.

Nikitsin Aliaksandr, Scientific-Practical Materials Research Center, National Academy of Sciences of Belarus, laboratory of Nonmetallic Ferromagnets, Belarus, Minsk, shyrik_n@physics.by.

Bushinsky Maxim, Scientific-Practical Materials Research Center, National Academy of Sciences of Belarus, head of laboratory of Nonmetallic Ferromagnets, Belarus, Minsk, bushinsky@physics.by.

Supervisor – **Bushinsky Maxim**, Scientific-Practical Materials Research Center, National Academy of Sciences of Belarus, head of laboratory of Nonmetallic Ferromagnets, Belarus, Minsk, bushinsky@physics.by.

В. А. АКУЛИЧ, М. А. МАЛЕЦ, Н. А. ЛАПЦЕВИЧ, М. П. ПАТАПОВИЧ

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРА РАСФОКУСИРОВКИ НА ДЕСТРУКЦИЮ ПОВЕРХНОСТИ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СПЛАВОВ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ СДВОЕННЫХ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ

Экспериментально изучено влияние расфокусировки лазерного пучка на скорость пробивки отверстий и на процессы образования лазерной плазмы при воздействии мощных лазерных импульсов на поверхность мишени в атмосфере воздуха. Эксперименты проводились с помощью лазерного двухимпульсного атомно-эмиссионного спектрометра LSS-1. Проведено краткое обсуждение полученных результатов.

Латуни, отличительной чертой которых является двухкомпонентность основы, нашли широкое применение в промышленности вместе со сталями и бронзами. В основном используются специальные многокомпонентные латуни, в которых помимо двух основных элементов – меди и цинка – содержатся так называемые «третьи» элементы, существенно изменяющие характеристики исходного сплава. Для проведения качественного и количественного анализа таких веществ используется метод лазерной атомно-эмиссионной спектроскопии, основанный на регистрации спектров атомов, находящихся в абляционной плазме. Механизмы инициализации такой плазмы лазерным излучением определяются агрегатным состоянием исследуемого вещества. Следовательно, для создания корректных методик определения интенсивностей, а значит, и концентраций химических элементов, входящих в состав сплава, необходимо учитывать внешние факторы, такие как параметры лазерного излучения, давление окружающего газа. Метод двухимпульсной лазерной атомно-эмиссионной спектроскопии, являющийся одним из направлений атомно-эмиссионной спектроскопии, в качестве источника возбуждения эмиссионных спектров использует сдвоенные лазерные импульсы, сдвинутые друг относительно друга во времени, что позволяет увеличить аналитический сигнал и снизить погрешность анализа.

Чтобы оценить эффективность обработки таких соединений, необходимо детально изучить, как влияет расфокусировка сдвоенных лазерных импульсов на характеристики образующейся вблизи поверхности латуни плазмы при импульсной лазерной абляции.

Для исследования особенностей лазерной абляции металлов сдвоенными импульсами в ходе проводимых экспериментов использовался лазерный двухимпульсный спектрометр LSS-1 (производство совместного белорусско-японского предприятия «LOTIS ТП»), предназначенный для качественного, полуколичественного и количественного определения состава твердых и жидких материалов посредством анализа эмиссионных спектров плазмы. Лазер может работать с частотой повторения импульсов до 10 Гц и максимальной энергией излучения каждого из сдвоенных импульсов до 80 мДж, на длине волны 1064 нм. Размер сфокусированного пятна примерно 50 мкм.

При атомно-эмиссионном анализе латуней серьезную проблему представляет собой также зависимость от «третьих» элементов процессов поступления меди и цинка в плазму, что осложняет определение концентрации основных компонентов при электрическом возбуждении спектров [1].

Изменения количества вещества, поступающего в абляционную плазму, происходит за счет увеличения площади лазерного пятна на поверхности с одновременным уменьшением плотности потока излучения. Это может быть достигнуто механическим перемещением образца вдоль оптической оси спектрометра LSS-1 относительно фокуса лазерного луча на определенное расстояние, являющееся параметром расфокусировки. В зависимости от положения образца относительно фокуса лазерного луча выделяют три типа расфокусировки: нулевую, положительную и отрицательную. Следовательно, при неизменной энергии импульса и его длительности, плотность потока излучения можно варьировать, изменяя параметры расфокусировки лазерного луча.

При разработке спектроаналитических методик одной из главных задач является оптимальный выбор спектральных линий, что связано с характером спектра. В ходе проведенных предварительных исследований были выбраны следующие длины волн аналитических линий: для меди – Cu 1 (465.026 нм), Cu 2 (510.551 нм), Cu 3 (515.289 нм), Cu 4 (521.857 нм); для цинка – Zn 1 (468.015 нм), Zn 2 (472.212 нм), Zn 3 (481.055 нм).

Удаление вещества с поверхности образца под действием лазерных импульсов происходит не только в результате испарения, но и при вытеснении расплава под действием давления паров и ударной волны из зоны облучения [2; 3]. Эти процессы сопровождаются образованием брусстера, окружающего кратер. На рис. 1 приведено изображение поверхности облучаемого латунного образца после воздействия серии сдвоенных лазерных импульсов в зависимости от параметра расфокусировки. Энергия импульсов составила 49 мДж и 46 мДж, временной интервал между импульсами – 10 мкс. Число последовательных сдвоенных импульсов в серии равнялось 50.

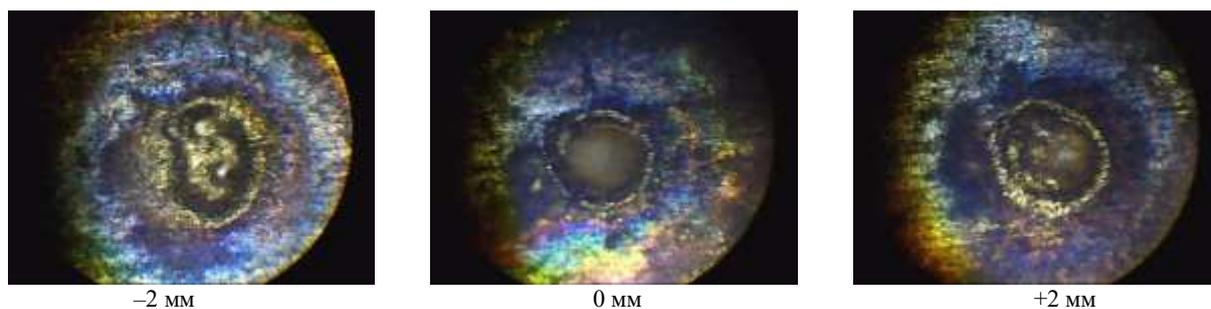


Рисунок 1 – Внешний вид поверхности обученного сдвоенными лазерными импульсами образца латуни в зависимости от параметра расфокусировки

Приведенные данные указывают на различную глубину образовавшегося кратера: светлые места соответствуют очень маленькой глубине, а более темные большей. В частности, при проведении эксперимента было обнаружено, что при расфокусировке $-0,5$ мм, 0 мм и $+0,5$ мм глубина кратера оказывается наибольшей.

Для демонстрации результатов воздействия сдвоенных лазерных импульсов на поверхность сплава необходимо рассмотреть, как зависит интенсивность спектральных линий элементов, входящих в состав латуни (меди и цинка), от параметра расфокусировки. Результаты проведенных исследований представлены на рис. 2. При этом энергия первого импульса составила 49 мДж, второго – 46 мДж. Временной интервал между импульсами равнялся 10 мкс, а число последовательных сдвоенных импульсов в серии – 50.

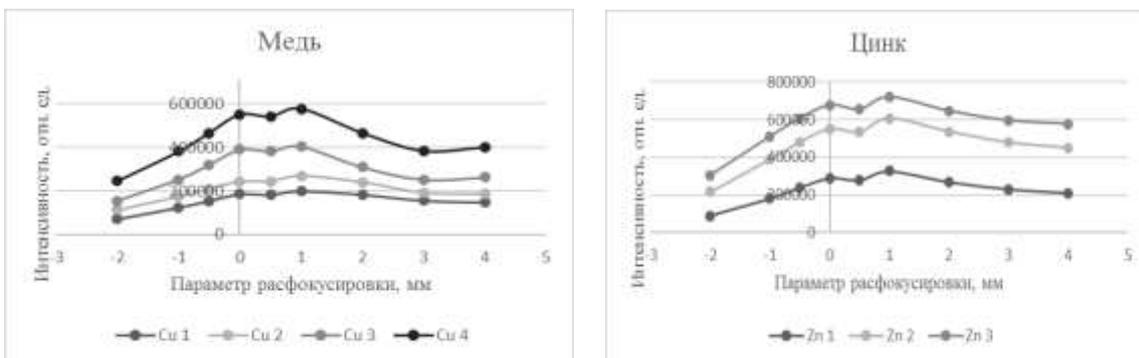


Рисунок 2 – Зависимость интенсивности спектральных линий меди и цинка от параметра расфокусировки

В ходе проведенных экспериментов было установлено, что при увеличении пятна фокусировки порог пробоя воздуха у поверхности образца значительно понижается. При использовании режима сдвоенных лазерных импульсов картина плазмообразования усложняется [4; 5]. Излучение второго импульса частично поглощается плазмой, образованной в результате взаимодействия первого импульса с мишенью. Также происходит взаимодействие лазерного излучения с нагретой и модифицированной поверхностью, что приводит к усилению абляции. Следовательно, происходит увеличение относительной интенсивности свечения плазмы.

Таким образом, изменение плотности потока излучения путем расфокусировки лазерного луча при воздействии сдвоенных импульсов на мишень меняет плазмохимический процесс испарения и эрозию поверхности твердых тел.

Список литературы

1. Ермалицкая, К. Ф. Исследование влияния третьих элементов на интенсивность линий в спектрах сплавов на основе меди при искровом возбуждении / К. Ф. Ермалицкая // Вестн. Бел. гос. ун-та. Сер. 1. – 2007. – № 2. – С. 31–34.
2. Laser ablation for analytical sampling: what can we learn from modeling? / A. Bogaerts [et al.] // Spectrochimica Acta, Part B : Atomic Spectroscopy. – 2003. – Vol. 58, № 11. – P. 1867–1893.
3. Laser-induced vaporization of a metal surface / M. Aden [et al.] // J. of Physics. D, Appl. Physics. – 1992. – Vol. 25, № 1. – P. 57–65.
4. Изменение ионизационного состояния приповерхностной лазерно-индуцированной плазмы алюминия в двухимпульсных режимах абляции / В. С. Бураков [и др.] // Квантовая электроника. – 2003. – Т. 33, № 12. – С. 1065–1071.
5. Атомно-эмиссионный многоканальный спектральный анализ: научное и практическое применение / Е. С. Воропай [и др.] // Вестн. Бел. гос. ун-та. Сер. 1. – 2009. – № 1. – С. 14–20.

The effect of laser beam defocusing on the rate of hole punching and on the laser plasma formation, when the target is exposed to high-power laser pulses in the air, has been studied experimentally. The experiments were performed using laser double-pulse atomic emission spectrometer LSS-1. The obtained results have been summarized.

Акулич Валентин Александрович, студент 3-го курса уровня высшего образования факультета электросвязи УО «Белорусская государственная академия связи», Минск, Беларусь, VAAKU2019@mail.ru.

Малец Мария Александровна, Минск, Беларусь, студентка 3-го курса уровня высшего образования факультета электросвязи УО «Белорусская государственная академия связи».

Лапцевич Никита Александрович, студент 2-го курса уровня высшего образования факультета электросвязи УО «Белорусская государственная академия связи», Минск, Беларусь.

Патапович Мария Петровна, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры математики и физики факультета инжиниринга и технологий связи УО «Белорусская государственная академия связи», Минск, Беларусь, mpetpat@mail.ru.

Научные руководители: *Патапович Мария Петровна*, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры математики и физики факультета инжиниринга и технологий связи Белорусской государственной академии связи, Минск, Беларусь, mpetpat@mail.ru.

Зажогин Анатолий Павлович, доктор физико-математических наук, профессор кафедры лазерной физики и спектроскопии Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь, zajogin_an@mail.ru.

УДК 621.793;537.533.35

С. Н. АНУЧИН, Е. А. КОЗЛОВ

ОСОБЕННОСТИ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ НИКЕЛЯ

Области применения наночастиц в настоящее время чрезвычайно широки – материаловедение; биотехнологии; полупроводники; сверхёмкие магнитные носители; химические нанокатализаторы, наносорбенты, нано-, оптоэлектроника и многие другие. Цель работы – получение и изучение морфологии поверхностных наноструктур никеля, осаждённого из раствора коллоидных наночастиц.

Лазерная абляция твердых тел в жидкостях является эффективным методом получения разнообразных наночастиц. При генерации наночастиц в жидкостях появляется возможность управлять их распределением по размеру за счет изменения параметров (длительности, энергии, мощности и длины волны) лазерного излучения в процессе абляции [1; 2].

Объектом исследования являлся образец никеля высокой чистоты (99,9 %). Степень чистоты металла исследовалась на спектрометре энергий рентгеновского излучения СЕР-01 «ElvaX», согласно методике МВИ.МН 4092-2011. Получение наночастиц никеля проводилось на экспериментальной установке с использованием Nd³⁺:YAG-лазера (LS-2147 Lotis ТП) методом лазерной абляции в дистиллированной воде (рисунок 1) [3]. Лазерный пучок на длине волны 532 нм, с энергией в импульсе 100 мДж, частотой следования импульсов 10 Гц, направлялся на поворотную призму (П), далее фокусировался длиннофокусной линзой (Л) (f = 614 мм) на поверхность образца (М), погружённого в жидкость. Нарботка наночастиц проводилась в течение 20 мин.

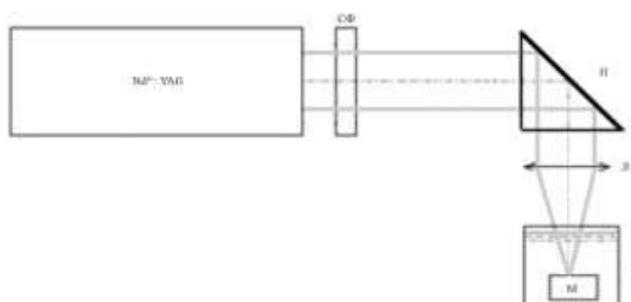


Рисунок 1 – Схема экспериментальной установки по абляции металлов

Концентрация наночастиц в растворе определялась по оптической плотности на спектрофотометре Spеcord S200. Исследования размерных характеристик получаемых частиц проводили на атомно-силовом микроскопе NT-206.

На рисунке 2 приведен спектр поглощения водного раствора, содержащего наночастицы никеля. Как видно из рисунка, наблюдаемый широкий пик (диапазон 255–300 нм) поглощения наночастиц расположен в УФ-области с максимумом около 272 нм и обусловлен, вероятно, сравнительно низкой концентрацией частиц металла. Максимум в области 200 нм соответствует поглощению кварцевой кюветы спектрофотометра. При данных условиях абляции максимальная оптическая плотность раствора наночастиц никеля равнялась 0,16D, что соответствует концентрации наночастиц $0,16 \times 10^{-5}$ моль/л.

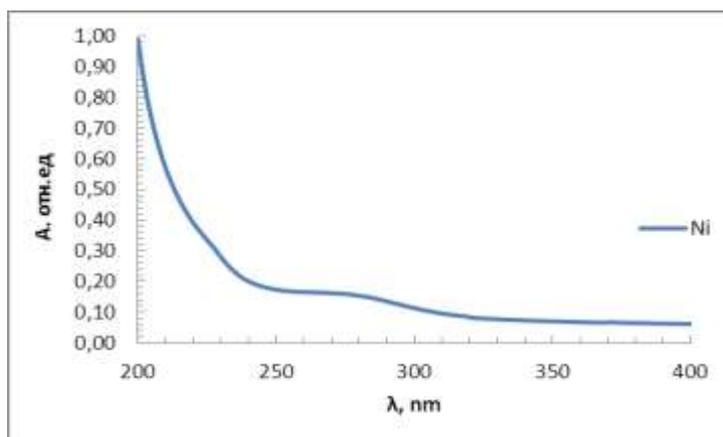


Рисунок 2 – Спектр поглощения водного раствора наночастиц никеля

Для выяснения размеров и формы осаждённых на поверхности наноструктур исследовалась их микроморфология методом АСМ. На рисунке 3 приведено АСМ-изображение наноструктур никеля, полученных при выпаривании 500 мкл коллоидного раствора.

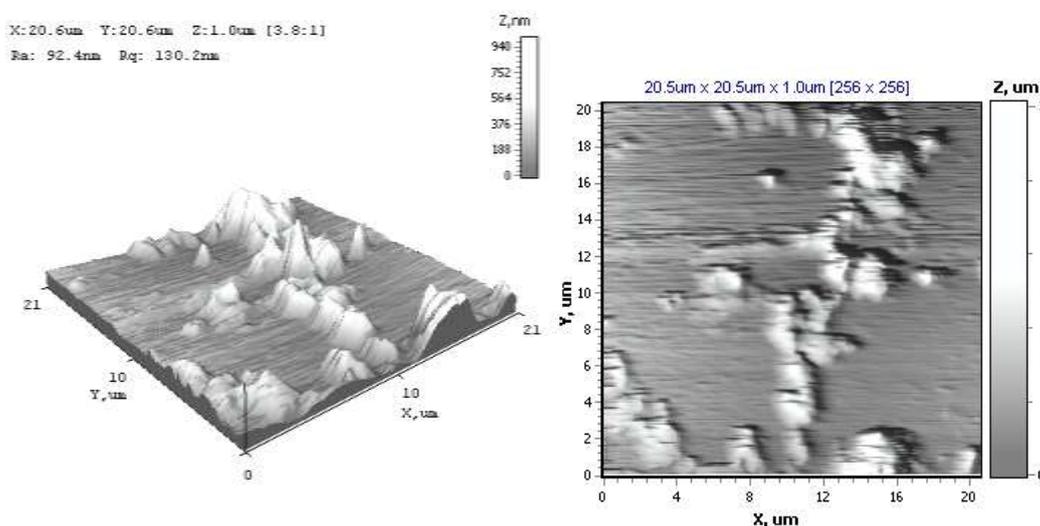


Рисунок 3 – АСМ изображения наноструктур никеля

Как видно, на снимке присутствуют как отдельные крупные, так и образующие скопления меньшие по размерам пирамидальные частицы. Средний размер наблюдаемых отдельных наночастиц варьируется в пределах 90–130 нм. Конгломераты наночастиц имеют размеры около 1 мкм в высоту и 2–5 мкм в ширину, образуя ещё более крупные структуры. Возможной причиной конгломерации наночастиц может являться отсутствие стабилизатора (ТЭА или других) в водном растворе.

Как известно из [4], для наночастиц существует зависимость оптической плотности раствора от размеров наночастиц. При наличии в растворе наиболее мелких (десятки нм) изолированных наночастиц, спектр поглощения характеризуется узкой и интенсивной полосой поглощения. Увеличение размеров наночастиц сопровождается длинноволновым сдвигом и расширением основной полосы поглощения. Следовательно, большой разброс размеров полученных наночастиц никеля обуславливает их широкую полосу поглощения и низкую интенсивность спектра (рисунок 2).

Список литературы

1. Иванов, А. М. Получение наночастиц при лазерной абляции металлических поверхностей в жидкости и исследование полученных структур оптическими методами / А. М. Иванов, Н. А. Мыслицкая, М. С. Капелевич // Изв. КГТУ. – 2011. – № 23. – С. 18–24.
2. Симакин, А. В. Образование наночастиц при лазерной абляции твердых тел в жидкостях / А. В. Симакин, В. В. Воронов, Г. А. Шафеев // Труды ин-та общей физики им. А. М. Прохорова. – 2004. – Т. 60. – С. 83–107.

3. Šmejkal, P. Study of laser fragmentation process of silver nanoparticles in aqueous media / Petr Šmejkal, Jiří Pflieger, Blanka Vlèková // Applied Physics A : Materials Science & Processing. – Vol. 93, № 4. – P. 973–976.

4. Li, W. R. Antibacterial activity and mechanism of silver nanoparticles on Escherichia coli. / W. R. Li [et al.] // Appl Microbiol Biotechnol. – 2010 Jan; 85(4) : 1115-22.

The fields of application of nanoparticles are currently extremely wide – materials science; biotechnology; semiconductors; supercapacity magnetic media; chemical nanocatalysts, nanosorbents, nano-, optoelectronics and many others. The purpose of this work is to obtain and study the morphology of surface nanostructures of nickel deposited from solution of ablated nanoparticles.

Анучин Сергей Николаевич, Гродненский государственный университет имени Янки Купалы, Гродно, Беларусь, anuchin_sn@grsu.by.

Козлов Егор Александрович, студент 4-го курса физико-технического факультета Гродненского государственного университета имени Янки Купалы, Гродно, Беларусь, Kozlov_EA_17@student.grsu.by.

Научный руководитель – *Ануфрик Славмир Степанович*, профессор кафедры теоретической физики и теплотехники физико-технического факультета Гродненского государственного университета имени Янки Купалы, доктор физико-математических наук, профессор, Гродно, Беларусь, anufriick@grsu.by.

УДК 541.15

Д. И. БОГДЕВИЧ, В. П. ЕВСТИГНЕЕВА, МОХАММЕД ДАЙЕХ АБДУЛААЛИ АЛЬ-ГАЙИМ

ИССЛЕДОВАНИЕ ОБЛАСТЕЙ КОГЕРЕНТНОГО РАССЕЯНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ Ni/Ag, СФОРМИРОВАННЫХ В ПОЛЕ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Представлены результаты исследования областей когерентного рассеяния композиционных покрытий на основе никеля с наночастицами Ag, сформированных в поле рентгеновского (0,154 нм) и УФ-излучения (207 нм). Обнаружены зависимости влияния ионизирующего излучения на области когерентного рассеяния исследуемых покрытий. Показано, что при воздействии рентгеновского и УФ-излучения размеры блоков мозаики композиционных покрытий уменьшаются.

Композиционные покрытия (КЭП) на основе Ni широко используются в машиностроении благодаря повышенной коррозионной стойкости, твердости и жаропрочности [1]. Сильно выраженная способность никеля к пассивированию обуславливает его стойкость в атмосфере, во многих органических кислотах, слабую растворимость в минеральных кислотах и устойчивость в щелочах. Но современное развитие промышленности требует разработки новых технологических процессов формирования защитных покрытий. С целью улучшения свойств покрытий в состав электролита вводят наночастицы Ag.

Целью данной работы было изучение влияния ионизирующего излучения на формирование тонкой структуры композиционных электролитических покрытий на основе никеля с наночастицами Ag, полученными методом лазерной абляции.

Формирование покрытий Ni/Ag происходило в поле ионизирующего излучения. Источником излучения служила эксимерная лампа на основе газовой смеси криптон-бром (KrBr), излучающая ультрафиолетовое излучение с длиной волны 207 нм, а также рентгеновская установка, с напряжением на рентгеновской трубке 55 кВ и током 15 мА. Покрытия осаждались в течение часа при плотности тока 3 А/дм². Концентрация наночастиц серебра в электролите составляла 0,1 г/л.

Рентгеновский фазовый анализ покрытий Ni/Ag показал, что при стационарных условиях из никелевых промышленных электролитов с наночастицами, полученными методом лазерной абляции, осаждаются с покрытия с преимущественной кристаллической ориентацией (100) и представляет собой износостойкий материал с высокой степенью аморфности [2; 3]. Обнаружено, что при воздействии ионизирующего излучения в процессе осаждения формируются покрытия с измененной преимущественной ориентацией. В связи с этим представляло интерес исследовать размеры областей когерентного рассеяния в покрытиях Ni/Ag, полученных при стационарных условиях, а также в покрытиях, осажденных при воздействии рентгеновского и УФ-излучения. Следует отметить, что в ОКР сохраняется трехмерная периодичность в расположении атомов. Именно в этой области происходит когерентное рассеяние, которое позволяет получить дифракционное отражение рентгеновских лучей от атомных плоскостей.

Размеры блоков мозаики рассчитывались методом рентгеноструктурного анализа согласно динамической теории рассеяния рентгеновских лучей по методу экстинкции. Результаты исследования показаны на рисунке 1.

Исследование областей когерентного рассеяния для покрытий, сформированных при плотности тока 3 А/дм², показало уменьшение дисперсности размеров блоков мозаики от $7,6 \times 10^{-8}$ м для контрольных необлучаемых покрытий до 1×10^{-7} м у облученных рентгеновским и УФ-излучением. Полученные данные

коррелируют с данными исследования кинетики электрокристаллизации покрытий Ni/Ag в поле ионизирующего излучения, свидетельствующие об увеличении скорости кристаллизации и соответствующем измельчении структуры.

Таким образом, методом первичной экстинкции исследована тонкая структура Ni-покрытий с наночастицами Ag, осажденных под рентгеновским (0,154 нм) и УФ-излучением (207 нм). Обнаружено, что действие излучения в процессе осаждения способствует формированию композиционных покрытий с наночастицами Ag с увеличенной дисперсностью блоков мозаики. Полученные результаты указывают на возможность использования рентгеновского излучения для формирования покрытий с улучшенными функциональными характеристиками для использования их в сложных эксплуатационных условиях, что связано с увеличением концентрации наночастиц в покрытиях под облучением, а также с интенсификацией процессов электрокристаллизации.

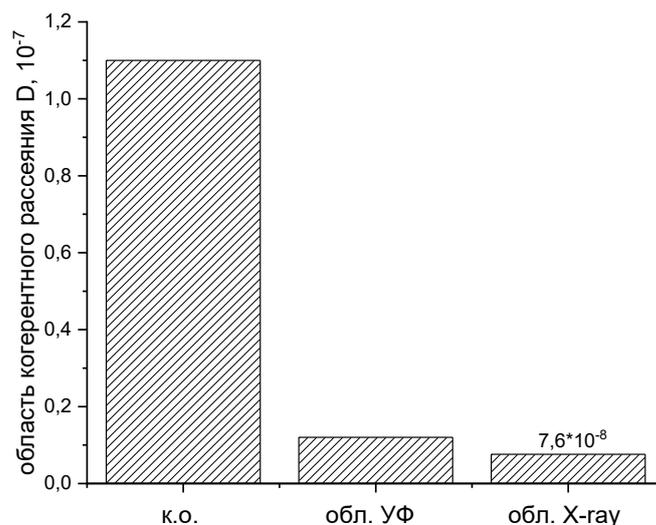


Рисунок 1 – Области когерентного рассеяния покрытий, полученных при облучении рентгеновским и УФ-излучением

Список литературы

1. Формирование никелевых покрытий методом электрохимического осаждения при воздействии рентгеновского излучения / В. М. Анищик [и др.] // Поверхность. – 2010. – № 4. – С. 84.
2. Белко, А. В. Исследование влияния рентгеновского излучения на электроосаждение никеля с наночастицами SiO₂ методом полного факторного эксперимента / А. В. Белко, Н. Г. Валько // Проблемы физики, математики и техники. – 2014. – Т. 18, № 1. – С. 12–15.
3. Ануфрик, С. С. Влияние ионизирующего излучения на степень кристалличности композиционных Ni/Ag-покрытий / С. С. Ануфрик, Н. Г. Валько, В. П. Евстигнеева, С. Н. Анучин // Оптика и спектроскопия конденсированных сред : материалы XXVI междунар. науч. конф., Краснодар / оргком.: В. А. Исаев [и др.]. – Краснодар : Кубан. гос. ун-т, 2020. – С. 120–124.

The results of a study of the coherent scattering region of nickel-based coatings, Ag nanoparticles formed in the field of X-ray (0.154 nm) and UV radiation (207) are presented. Dependences of the influence of ionizing radiation on the region of coherent scattering are found. It has been shown that the size of the mosaic blocks decreases when exposed to X-ray and UV radiation.

Богдевич Дарья Ивановна, студентка 4-го курса физико-технического факультета Гродненского государственного университета имени Янки Купалы, Гродно, Беларусь, bogdevich_DI_17@student.grsu.by.

Евстигнеева Виктория Павловна, Гродненский государственный университет имени Янки Купалы, научно-исследовательская часть, Гродно, Беларусь, Evstigneeva_vp@grsu.by.

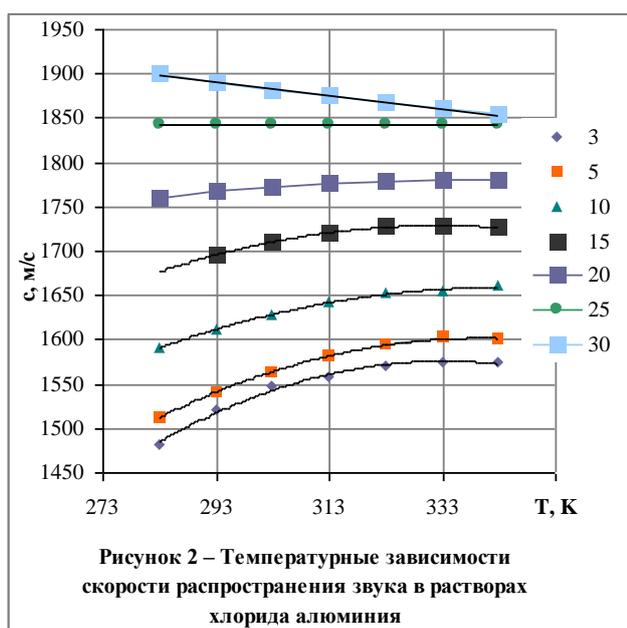
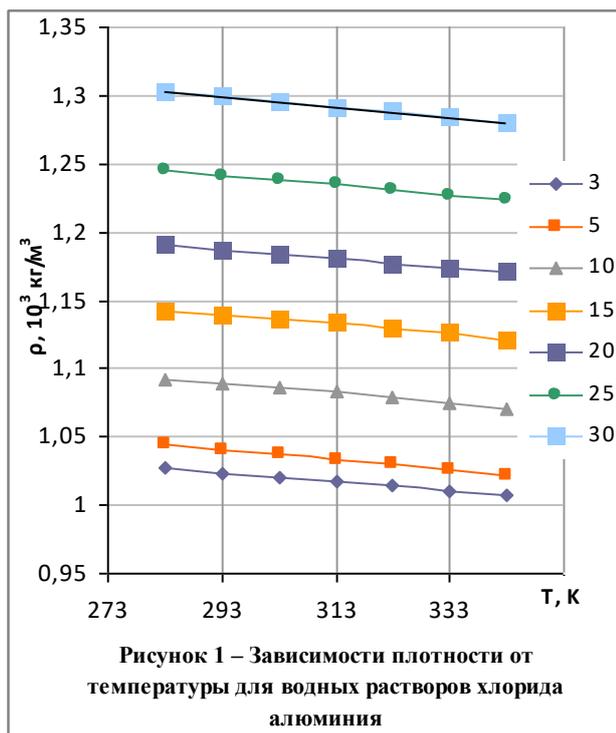
Мохаммед Дайех Абдулали Аль-Гайим, магистрант факультета инновационных технологий машиностроения Гродненского государственного университета имени Янки Купалы, Гродно, Беларусь, alsltanyhmd596@gmail.com.

Научный руководитель – **Валько Наталья Георгиевна**, доцент кафедры общей физики физико-технического факультета Гродненского государственного университета имени Янки Купалы, кандидат физико-математических наук, Гродно, Беларусь, n.valko@grsu.by.

АДИАБАТИЧЕСКАЯ СЖИМАЕМОСТЬ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ХЛОРИДА АЛЮМИНИЯ

По экспериментально полученным данным о плотности и скорости распространения ультразвуковых волн в водных растворах хлорида алюминия проведены расчеты адиабатической сжимаемости. Установлено, что в области низких концентраций (до 25 масс. %) температурные зависимости адиабатической сжимаемости проходят через минимумы. Температура, при которой наблюдается минимум сжимаемости, смещается по линейному закону в сторону низких температур при увеличении концентрации раствора.

Эффективным методом изучения механизмов теплового движения, протекающих в жидкостных системах, являются методы акустической спектроскопии.



В данной работе представлены результаты экспериментальных исследований скорости звука и плотности водных растворов хлорида алюминия. Исследовались растворы с концентрацией 3, 5, 10, 15, 20, 25, 30 масс. %, которые готовились с дважды дистиллированной воды и хлорида алюминия марки «ХЧ».

Скорость звука измеряли импульсно-фазовым методом на частоте 15 МГц с погрешностью 0,5 %. Плотность растворов определяли пикнометрическим методом с погрешностью 0,05 %. Измерения проводили в интервале температур 295÷353 К, температуру поддерживали с точностью 0,1 К циркуляционным термостатом LT-300 серии LOIP. Необходимые взвешивания проводились на аналитических весах серии AS от «RADWAG». Измерения проводили в соответствии с методиками, подробно описанными в [1; 2].

Результаты исследований представлены на рисунках 1 и 2. Измерения показали, что плотность закономерно возрастает с ростом концентрации $AlCl_3$ в растворе (рисунок 1) и уменьшается при увеличении температуры.

На рисунке 2 представлены графики зависимости скорости звука от температуры для растворов хлорида алюминия различной концентрации. Из данных видим, что увеличение концентрации растворов приводит к увеличению скорости распространения ультразвука.

Характерным для температурной зависимости скорости ультразвука в воде и водных растворах является наличие максимумов [3; 4]. Не являются исключением и растворы хлорида алюминия в воде. Так, растворы с концентрациями $AlCl_3$ ниже 25 масс. % на температурных зависимостях скорости звука имеют четко выраженный максимум скорости, который смещается по сравнению с водой, в сторону низких температур при увеличении концентрации раствора рисунок 2.

Для растворов с концентрациями около 25 масс. % в исследованном интервале температур скорость звука не зависит от температуры

Скорости распространения звука в растворах с концентрациями больше 25 масс. % монотонно уменьшаются с ростом температуры по линейному закону.

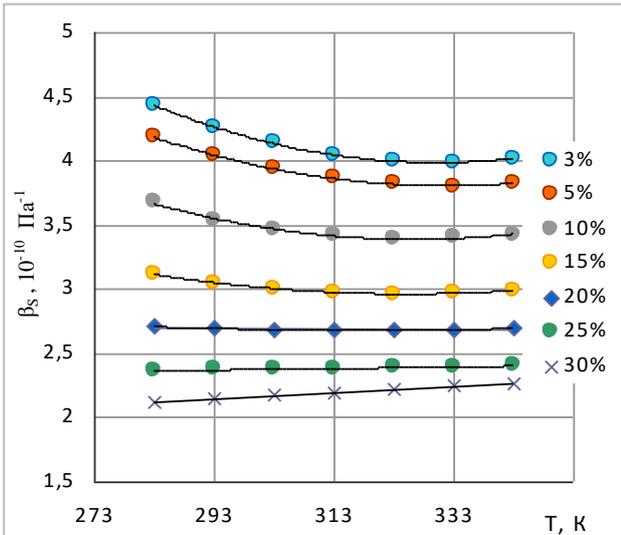


Рисунок 3 – Зависимость адиабатической сжимаемости водных растворов хлорида алюминия различных концентраций от температуры.

На рисунке 4 представлена зависимость температур минимумов адиабатической сжимаемости от концентрации. Данные, представленные на рисунке 4, свидетельствуют о том, что в пределах ошибки определения $\pm 1 \div 2\%$ T_{\min} линейно уменьшается с увеличением концентрации.

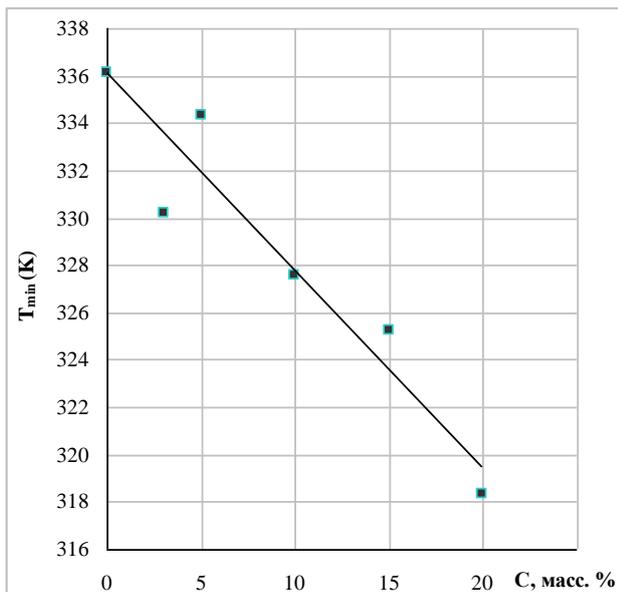


Рисунок 4 – Зависимость температур минимумов адиабатической сжимаемости водных растворов хлорида алюминия от концентрации раствора.

Используя данные скорости и плотности, нами были проведены расчеты адиабатической сжимаемости по формуле [3; 4]:

$$\beta_s = (\rho \cdot c^2)^{-1},$$

где c – скорость ультразвука, ρ – плотность раствора. Зависимости адиабатической сжимаемости от температуры представлены на рисунке 3.

Из представленных данных видим, что повышение концентрации растворов приводит к уменьшению адиабатической сжимаемости. В растворах с концентрациями до 25 масс. % зависимости адиабатической сжимаемости от температуры проходят через минимум, который смещается в сторону низких температур с ростом концентрации. Растворы, имеющие концентрации от 25 масс. % и выше, не имеют минимума сжимаемости (максимума скорости). Для этих растворов характерным является увеличение сжимаемости (уменьшение скорости) во всем исследованном интервале температур.

В литературе [3] отмечается, что на положение максимума скорости (минимума сжимаемости) растворов влияет вообще три процесса: гидратация, ион-ионное взаимодействие и влияние ионов на свободную воду, которая не вошла в гидратной оболочки. Последний процесс приводит к смещению максимума скорости в сторону высоких температур, а первые два – в сторону низких температур [3].

Следовательно, решающую роль в положении минимумов адиабатической сжимаемости (максимумов скоростей) и их смещении в область низких температур играют процессы гидратации и ион-ионное взаимодействие.

Результаты проведенных исследований могут быть использованы для выяснения механизмов теплового движения и развития теории межчастичного взаимодействия в растворах.

Список литературы

1. Основы реологии : лаб. практикум для студ. физ. фак. по специальности «Молекулярная физика» / сост.: Л. А. Булавин [и др.]. – Киев : Изд.-полиграф. центр «Киевский университет», 2001. – 56 с.
2. Руденко, О. П. Экспериментальные методы определения поглощения звука в жидкостях : метод. рек. для студ. физ. специальностей / О. П. Руденко, В. С. Сперкач. – Полтава, 1992. – 68 с.
3. Михайлов, И. Г. Основы молекулярной акустики / И. Г. Михайлов, В. А. Соловьев, Ю. П. Сырников. – М. : Наука, 1964. – 516 с.
4. Шахпаронов, М. И. Механизмы быстрых процессов в жидкостях / М. И. Шахпаронов. – М. : Высш. шк., 1980. – 352 с.

From experimentally obtained data about a closeness and speed of distribution of ultrasonic waves in water solutions of chloride of aluminium, the calculations of adiabatic compressibility are conducted. It is set that in area of subzero concentrations (the to 25mass. %) temperature dependences of adiabatic compressibility pass through minimums. A temperature there is a minimum of compressibility at that is displaced on a linear law toward subzero temperatures with the increase of concentration of solution.

Бондар Игорь Максимович, студент физико-математического факультета Полтавского национального педагогического университета имени В. Г. Короленко, Полтава, Украина, rpru20@gmail.com.

Саенко Роман Олегович, аспирант физико-математического факультета Полтавского национального педагогического университета имени В. Г. Короленко, Полтава, Украина, saenkoroman89@gmail.com.

Саенко Олег Васильевич, доцент кафедры общей физики и математики Полтавского национального педагогического университета имени В. Г. Короленко, кандидат физико-математических наук, Полтава, Украина, Saenkooleg1966@gmail.com.

Научный руководитель – **Саенко Олег Васильевич**, доцент кафедры общей физики и математики Полтавского национального педагогического университета имени В. Г. Короленко, кандидат физико-математических наук, Полтава, Украина, Saenkooleg1966@gmail.com.

УДК 532.783;535.326;681.7.068.4

А. А. БОРОЗДА

АНИЗОТРОПНЫЕ ДИФРАКЦИОННЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРИЗУЕМОГО ЖИДКОГО КРИСТАЛЛА

Исследована двумерная дифракционная оптическая структура на основе текстурированной планарной фотоориентации полимеризуемого нематического жидкого кристалла (ЖК) с многодоменной ориентацией директора. Представлен метод создания двумерной дифракционной структуры на основе технологии текстурированной фотоориентации азокрасителей. Экспериментально исследованы дифракционные и поляризационные характеристики двумерной анизотропной ЖК-решетки.

Аномально высокая величина оптической анизотропии ЖК и возможность ее управления с помощью внешних полей [5] привлекает большой интерес использование жидкокристаллических сред для разработки большого разнообразия оптических элементов [2]. Кроме классических ЖК материалов, большой интерес представляют полимеризуемые ЖК [1], которые выгодно сочетают свойства полимеров и жидких кристаллов. В работе создан и исследован дифракционный анизотропный элемент на основе полимеризуемого жидкого кристалла (ПЖК).

Функциональные оптические свойств ЖК элемента определяются ориентацией директора жидкокристаллического материала. Ориентацию директора задают с помощью ориентирующих слоев, молекулы которых, вследствие проявления диполь-дипольного взаимодействия с молекулами ЖК, определяют их ориентацию в ЖК слое. Исторически первым методом для ориентирования ЖК-материалов был метод механического натирания поверхности. С помощью натирания на поверхности подложек или ориентирующих пленок создавались микроскопические «бороздки», с помощью которых можно было ориентировать молекулы ЖК нужным образом. Но данный контактный метод не позволяет создавать ЖК-области (домены) микронных размеров с определенным направлением директора, и на смену ему пришел бесконтактный метод текстурированной фотоориентации [1].

Схема поэтапного процесса изготовления двумерной ЖК-решетки приведена на рис.1. Пленка фотоориентируемого азокрасителя AtA-2 наносилась на тщательно очищенную стеклянную подложку методом род-коутинга (этап 2). Для фотоориентации молекул азокрасителя производилось облучение пленки линейно-поляризованным светом с длиной волны 450 нм, причем направление наведенной ориентации ортогонально направлению поляризации активирующего излучения (этап 3). Далее производилось повторное облучение пленки с использованием амплитудной металлизированной фотомаски (период структуры $\Lambda = 20$ мкм), что позволило переориентировать молекулы азокрасителя в немаскированных областях ортогонально первоначальному положению (этап 4). На полученную структуру с фотонаведенной поверхностной анизотропией наносится слой ПЖК-материала (этап 5). Фиксация полученной многодоменной ориентации директора ЖК осуществлялась посредством облучения подложки ультрафиолетовым излучением с длиной волны $\lambda = 365$ нм (этап 6). Для формирования второго ПЖК-слоя с многодоменной ориентацией директора повторно выполнялись этапы 2–6, однако в качестве фотоориентанта использовался водорастворимый азокраситель AbA-2522, не повреждающий нижележащие слои. Для изменения направления штрихов ЖК-решетки производился поворот фотомаски на угол 90° . В результате была изготовлена двумерная планарная дифракционная ЖК-структура.

На рис. 2 представлены фотографии фазовой пропускающей двумерной ЖК-структуры ($\Lambda_1 = \Lambda_2 = 20$ мкм), сделанные методом поляризационной микроскопии. Картина дифракции на двумерной ЖК-решетке представлена на рис. 3.

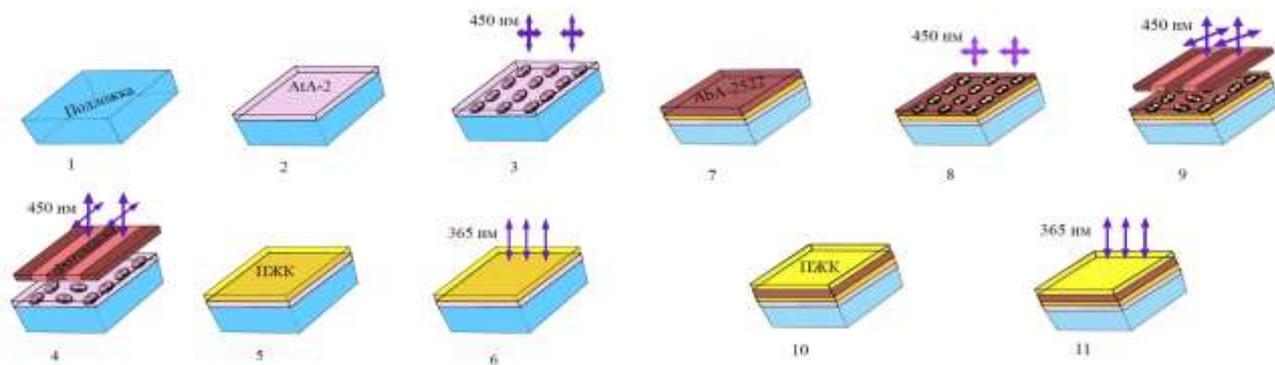
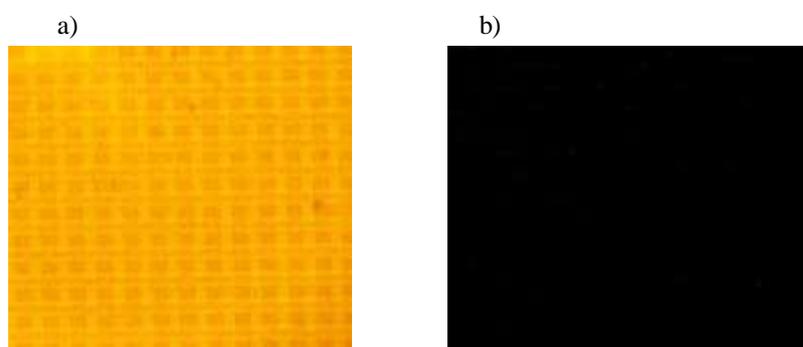


Рисунок 1 – Послойное формирование двумерной дифракционной ЖК-решётки на основе текстурированной фотоориентации азокрасителей



а) 45°; б) 90°

Рисунок 2 – Микрофотографии пропускающей двумерной ЖК-решётки в поляризованном свете при угле между поляризатором и анализатором

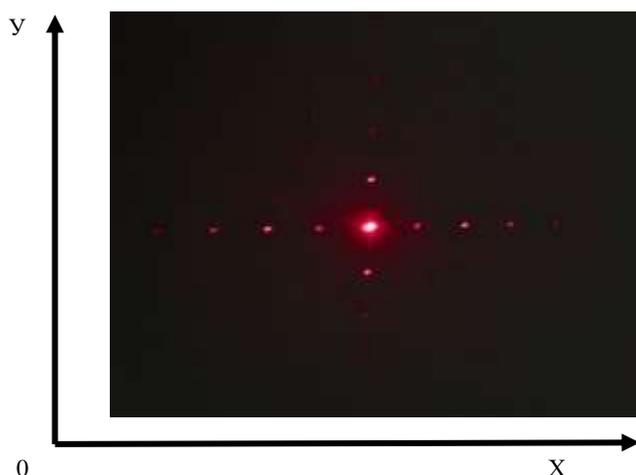


Рисунок 3 – Дифракционная картина двумерной фазовой ЖК-решётки

Данные о значениях дифракционной эффективности различных порядков по горизонтали (ось Ox) и вертикали (ось Oy) указаны в таблице 1. Как видно из рис. 3, максимальное количество энергии приходится на нулевой порядок, что подтверждается экспериментальными результатами. Также можно заметить, что на дифракционной картине пучки по горизонтали (по оси Ox) ярче, чем по вертикали (по оси Oy).

Таблица 1 – Дифракционная эффективность для разных порядков

Ось	Порядок дифракции	$\eta_m, \%$
	0	84
Ox	1	3,4
Ox	2	0,4
Oy	1	0,8
Oy	2	0,1

На рис. 4 представлены поляризационные диаграммы излучения в направлении m -ого максимума дифракции на двумерной ЖК-решётки (рисунок 4 а–е).

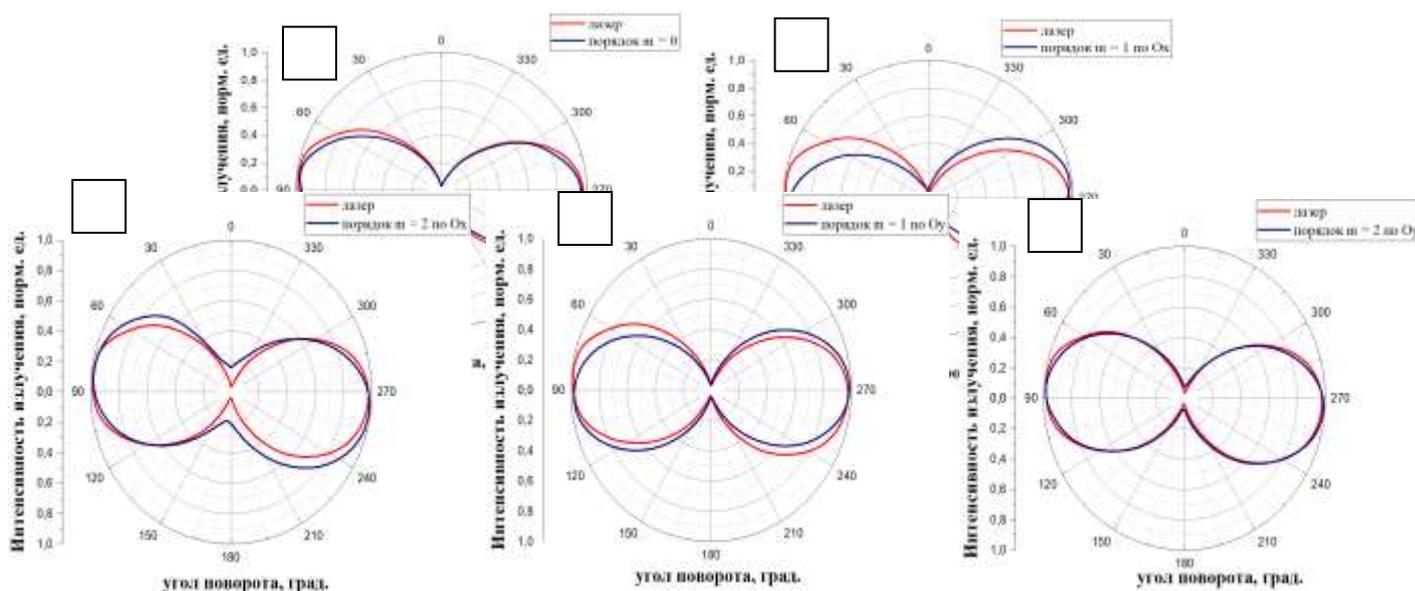


Рисунок 4 – Поляризационные диаграммы излучения, дифрагированного на двумерной ЖК-решётке:

a – нулевой порядок дифракции; b – первый порядок дифракции по оси Ox; c – второй порядок дифракции по оси Ox; d – первый порядок дифракции по оси Oy; e – второй порядок дифракции по оси Oy

Относительно низкие значения дифракционной эффективности обусловлены недостаточной толщиной слоя ЖК-полимера, что косвенно демонстрируется небольшим изменением состояния поляризации дифрагированного света относительно плоскости поляризации лазерного излучения. Для увеличения значений дифракционного элемента необходимо подобрать толщину ЖК полимера для достижения оптимальной величины фазового набега, обеспечивающего максимальное значение дифракционной эффективности в направлении дифракционных максимумов.

Таким образом, рассмотрена эффективная методика поэтапного создания двумерных полимерных дифракционных ЖК-структур, основанная на технологии послойной текстурированной фотоориентации азокрасителей, характеризующихся обратимостью межмолекулярных связей в процессе фотоориентации. Изготовлена двумерная фазовая ЖК-решетка с прямоугольным профилем штриха и периодом 20 мкм для пространственно-поляризационного управления лазерным излучением. Экспериментально исследованы дифракционные и поляризационные характеристики созданной двумерной ЖК-решетки. Результаты исследования перспективны с точки зрения разработки и создания ЖК-устройств для решения актуальных задач поляризационной фотоники.

Список литературы

1. Двумерная дифракционная оптическая структура на основе текстурированной фотоориентации полимеризуемого жидкого кристалла / О. С. Кабанова [и др.] // Журн. Бел. гос. ун-та. Сер. «Физика». – 2019. – № 3. – С. 4–11. – doi.org/10.33581/2520-2243-2019-3-4-U.
2. Kazak, A. A. Operation with laser radiation by using of liquid crystal elements / A. A. Kazak, A. L. Tolstik, E. A. Melnikova, A. A. Komar // Nonlinear Phenomena in Complex Systems. – 2013. – Vol. 16, № 3. – P. 302–308.

3. Kazak, A. A. Formation of singular and Bessel light beams using electrically controlled liquid crystal diffractive elements / A. A. Kazak, E. A. Melnikova, O. G. Romanov, A. L. Tolstik // *Nonlinear Phenomena in Complex Systems*. – 2015. – Vol. 18, № 2. – P. 170–174.
4. Казак, А. А. Управляемые жидкокристаллические элементы на основе компьютерно-синтезированных голограмм / А. А. Казак, Е. А. Мельникова, А. Л. Толстик // *Известия вузов. Физика*. – 2015. – Т. 58, № 11/3. – С. 51–53.
5. Блинов, Л. М. Жидкие кристаллы: Структура и свойства / Л. М. Блинов. – М. : Либроком, 2013. – 480 с.
6. Томилин, М. Г. Свойства жидкокристаллических материалов / М. Г. Томилин, С. М. Пестов. – СПб. : Политехника, 2005. – 296 с.

Thus, an effective method of step-by-step creation of two-dimensional polymer diffraction LC-structures based on the technology of layered textured photoorientation of azo dyes characterized by reversibility of intermolecular bonds in the process of photoorientation is considered. A two-dimensional phase LC Diffraction Grating with a rectangular stroke profile and a period of 20 μm for spatially polarizing control of laser radiation is manufactured. The diffraction and polarization characteristics of the created two-dimensional LC Diffraction Grating are experimentally investigated. The results of the study are promising from the point of view of the development and creation of LCD devices for solving actual problems of polarization photonics.

Борозда Анна Александровна, студентка физического факультета Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь, fiz.borozda@bsu.by.

Научный руководитель – **Мельникова Елена Александровна**, физический факультет Белорусского государственного университета, кандидат физико-математических наук, доцент, Минск, Беларусь, melnikova@bsu.by.

УДК 535.016

В. Д. БУНДЮКОВА, Д. В. ЯКИМЧУК, В. В. ПРИГОДИЧ, С. Е. ДЕМЬЯНОВ

ЗАВИСИМОСТЬ ХАРАКТЕРИСТИК НАНОСТРУКТУР ЗОЛОТА ОТ ВРЕМЕНИ ОСАЖДЕНИЯ В ПОРИСТЫЕ МАТРИЦЫ ОКСИДА КРЕМНИЯ

Перспективным методом обнаружения чрезвычайно малых количеств веществ является спектроскопия комбинационного рассеяния света, усиленная поверхностью, где активными элементами выступают наноструктуры различных металлов. В работе представлена технология создания плазмонно-активных подложек на основе SiO_2/Si с наноструктурами золота в порах слоя оксида при различных временах осаждения.

В связи с тем, что форма наноструктур (НС) определяет их физические свойства, в настоящее время ведется активный поиск подходов, обеспечивающих возможность управления морфологическими особенностями на этапе синтеза. Одним из наиболее простых подходов управления формой наноструктур является использование пористых матриц (шаблонов), при которых форма и размеры пор определяют геометрию получаемых наноструктур. В данной работе было рассмотрено получение наноструктур золота при безэлектродном осаждении металла в поры шаблона SiO_2/Si . Восстановительная активность кремния была объяснена Ogata et al. [1] как реакции, связанной с поверхностным окислением атомов Si: кремний является анодом при потере электронов, в то время как Au является катодом для получения электронов и пассивируется в кислых средах с образованием тонкого слоя SiO_2 [2].

Для получения наноструктур золота в порах слоя SiO_2 использовалось химическое осаждение из водного раствора 0,02 М хлорида золота и фтористоводородной кислоты 5 М. Температура процесса составляла 35 °С. Типичные СЭМ-изображения НС золота, полученные путем гальванического замещения при разных временах осаждения в порах шаблона SiO_2/Si , показаны на рисунке 1.

Как видно, при всех временах осаждения, за исключением образца при большом времени осаждения (1800 с), наблюдается высокая селективность процесса осаждения – металлический осадок образуется и локализуется исключительно в порах SiO_2 . Пространственное распределение НС определяется расположением пор в шаблоне.

Анализ эволюции во времени морфологии скоплений золота показывает, что даже в течение небольшого времени внутри поры образуется плотный металлический осадок. В течение первой секунды частицы золота диаметром менее 10 нм образуются в нижней части поры, как показано на рис. 1б. Характерно, что более крупные частицы расположены в основном на краях пор, а не в центре. Это может быть связано с тем, что начальная нуклеация происходит более интенсивно в дефектных краевых областях в порах на границе раздела SiO_2/Si .

Через 5 с происходит увеличение количества золотых отложений, и отдельные кристаллиты золота обнаруживаются как по краям ($D_{\text{pore}} = 700$ нм), так и в центре пор. Характерно, что частицы, локализованные на краях пор, увеличиваются в размерах быстрее, чем в центральной части пор.

При более длительных временах синтеза (15 с, 30 с, 60 с, 180 с) может быть достигнуто постепенное увеличение металлического осадка. Рост золотого осадка происходит в направлении, перпендикулярном поверхности, с образованием агрегированных структур. Эта морфология сохраняется до времен осаждения 180 с, как показано на рис. 1 б–ж.

Однако дальнейшее увеличение времени осаждения до 1800 с приводит как к увеличению размера НС золота, так и к существенному изменению их морфологии. Наблюдаемые структуры трансформируются из локализованных в агрегаты золота с неуправляемой формой и локализацией. Поверхность матрицы между большими агломератами золота покрыта более мелкими скоплениями золота, как показано на рис. 1з. В качестве возможного объяснения такого поведения при более длительных временах осаждения является то, что пористая матрица из оксида кремния, ограничивающая рост наноструктур золота, к этому времени полностью вытравлена благодаря присутствию плавиковой кислоты. В результате пористый шаблон больше не существует, и вся поверхность кремния покрывается пленкой наночастиц золота.

С помощью энергодисперсионного анализа (ЭДА) (рис. 2) был исследован элементный состав полученных образцов. Кроме сигнала от золота в спектрах присутствуют линии кислорода и кремния.

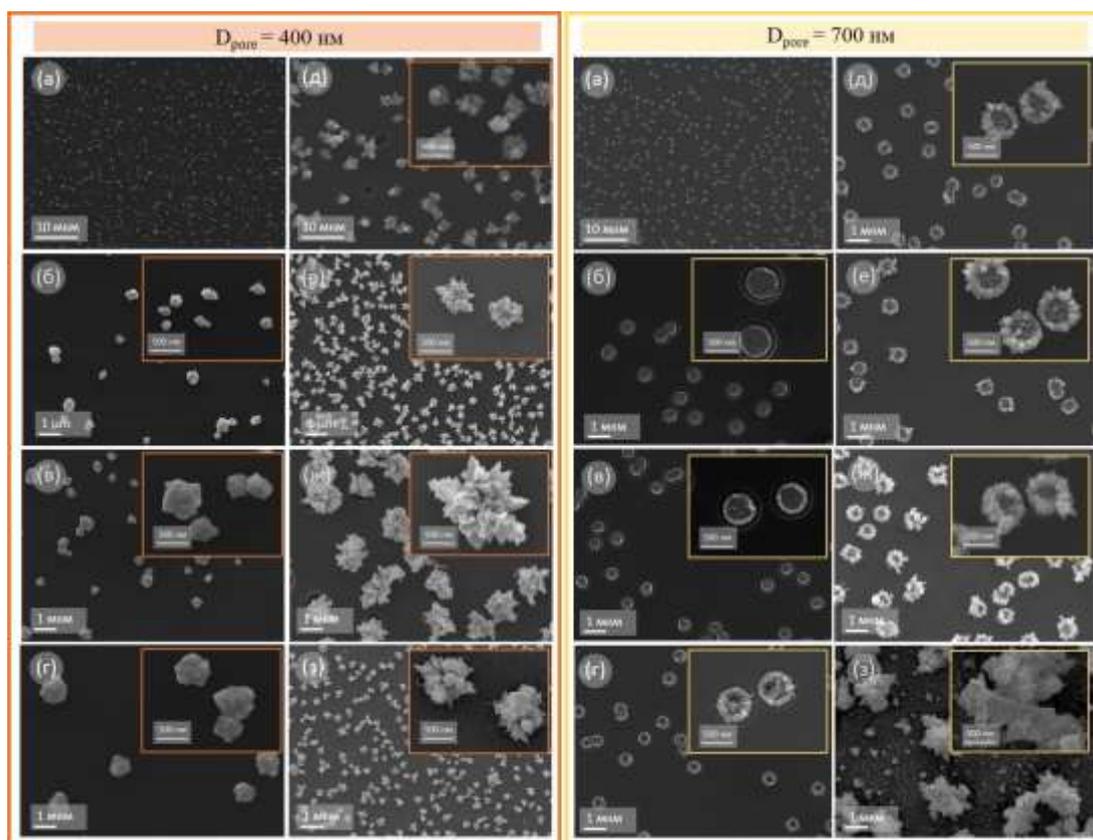


Рисунок 1 – СЭМ-изображения НС золота, выращенных в порах матрицы SiO₂/Si при разных временах осаждения золота:

а – общий вид поверхности при времени осаждения 30 с; б – 1 с; в – 5 с; г – 15 с; д – 30 с; е – 60 с; ж – 180 с; з 1800 с

При диаметре пор ~800 нм и длительном времени осаждения (свыше 180 с) отсутствует пик, соответствующий кислороду, который свидетельствует о наличии диоксида кремния. Таким образом, при длительных временах осаждения происходит стравливание слоя SiO₂ и формирование зернистой плёнки Au (рис. 1з).

При длительном времени осаждения (свыше 1800 с) отсутствует пик, соответствующий кислороду, который свидетельствует о наличии диоксида кремния. Таким образом, при длительных временах осаждения происходит стравливание слоя SiO₂ и формирование зернистой плёнки Au.

Таким образом, получены наноструктуры золота различной морфологии в порах диоксида кремния. Показано, что процесс самоорганизации в ограниченном объеме пор зависит от параметров осаждения, в частности, от времени осаждения и диаметра пор. Это позволяет формировать широкий ряд объектов заданной формы, которые являются перспективными в качестве подложек, используемых при усилении сигнала комбинационного рассеяния.

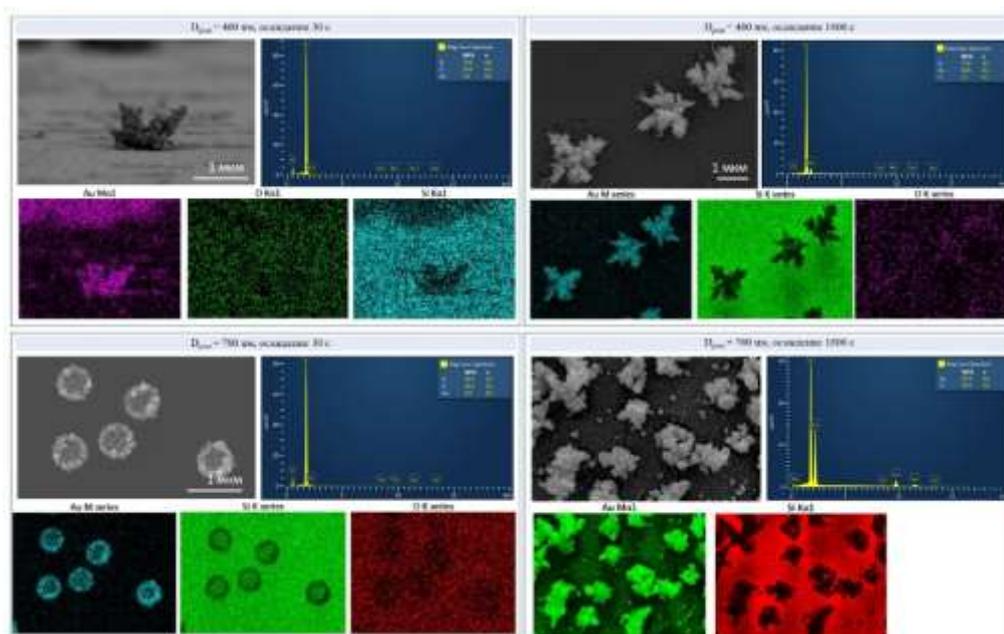


Рисунок 2 – ЭДС-спектры соответствующей области и карты, соответствующие СЭМ-изображениям при различных условиях осаждения

Список литературы

1. Metal deposition onto a porous silicon layer by immersion Plating from aqueous and nonaqueous solutions / F. A. Harraz [et al.] // J. Electrochem. Soc. – 2002. – Vol. 149. – P. 456–463.
2. Gold Nanostructures with Superhydrophobic to Superhydrophilic Wetting Transition and Tunable SERS Applications Prepared by Galvanic Displacement / IOP Conference Series : Materials Science and Engineering // W. Cao. – 2018. – Vol. 382 (2). – P. 022026.

A promising method for detecting extremely small amounts of substances is surface-enhanced Raman spectroscopy, where nanostructures of various metals act as active elements. The paper presents a technology for creating plasmon-active substrates based on SiO₂/Si with gold nanostructures in the pores of an oxide layer at different deposition times.

Бундюкова Виктория Дмитриевна, аспирант, ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», Минск, Беларусь, victoria.bundyukova@gmail.com.

Якимчук Дмитрий Викторович, ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», Минск, Беларусь, dim2yakim@gmail.com

Пригодич Владимир Валентинович, ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», Минск, Беларусь, prigodich96@gmail.com.

Демьянов Сергей Евгеньевич, ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», Минск, Беларусь, demyanov@physics.by.

Научный руководитель – **Демьянов Сергей Евгеньевич**, член Нью-Йоркской академии наук, член Планетарного общества (США), доктор физико-математических наук, ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», Минск, Беларусь, demyanov@physics.by.

УДК 538.975:535.375.5

В. Д. БУНДЮКОВА, Д. В. ЯКИМЧУК, В. В. ПРИГОДИЧ, С. Е. ДЕМЬЯНОВ

ДЕНДРИТЫ СЕРЕБРА В ИОННО-ТРЕКОВЫХ ТЕМПЛАТАХ SiO₂/Si ДЛЯ ГИГАНТСКОГО КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА МОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ

Представлены результаты создания пространственно-разделенных дендритов серебра, сформированных в порах ионно-трековых темплатов SiO₂/Si. На примере модельного вещества (реактив Элмана) продемонстрирована эффективность применения данных наноструктур для гигантского комбинационного рассеяния света молекулярных веществ.

Спектроскопия комбинационного рассеяния света (рамановская спектроскопия) используется в различных сферах промышленности (фармацевтика, контроль качества пищевой продукции, судебно-медицинская экспертиза, наука и т. д.) для исследования и контроля состава молекулярных веществ (аналитов). В последние десятилетия техническая оснастка рамановских спектрометров значительно улучшилась, что повысило качество проводимых исследований. Более того, благодаря повсеместной миниатюризации электронных составляющих, на рынке появились портативные спектрометры комбинационного рассеяния света, что позволяет проводить экспресс-тесты «на месте». Тем не менее, физическая природа эффекта комбинационного рассеяния накладывает ограничение на количественный предел детектирования и, соответственно, анализа исследуемой пробы: для большинства веществ сечение рассеяния находится в диапазоне 10^{-30} – 10^{-27} см², что не позволяет регистрировать низкие и сверхнизкие концентрации (10^{-6} моль/л и менее). В последние годы к решению данной проблемы подходят путем использования плазмонно-активных наноструктур (НС) благородных металлов (серебра, золота) и/или меди, воздействуя на которые лазерным светом можно вызвать на их поверхности увеличение значения напряженности электрического поля. В случае нахождения на этой поверхности молекулы исследуемого вещества, сечение её рассеяния возрастает пропорционально величине локальной напряженности поля. Модифицированный данным способом метод называется гигантским комбинационным рассеянием (ГКР). Наиболее интенсивные электрические поля возникают в углублениях, выпуклостях и зазорах между НС. Такие места называются «горячими точками». Соответственно, для достаточной эффективности при усилении рамановского сигнала необходимо использовать НС с большим количеством «горячих точек». Такому критерию удовлетворяют фрактальные НС, например, дендриты серебра. Существующие на сегодняшний день работы свидетельствуют о том, что для получения дендритов необходимо продолжительное время, за которое успевает сформироваться несколько слоев таких структур. Использование подложек с наслоением дендритов обладает недостатком, заключающимся в том, что при нанесении на подложку аналита некоторая его часть проникает под слои дендритов, в результате чего она становится недоступна для лазерного излучения и значительная часть полезного сигнала теряется. В данной работе предлагается методика, позволяющая пространственно разделить дендриты серебра с использованием ионно-трековых темплатов SiO₂/Si.

В качестве основы для синтеза дендритных НС серебра использовались ионно-трековые пористые тамплаты SiO₂ на кремниевой подложке *p*-типа (КБД 12 Ом·см с ориентацией (100)) с размерами пор ~700–800 нм. Плотность пор по поверхности составляла $5 \cdot 10^7$ см⁻². Осаждение серебра проводилось методом безэлектродного осаждения из раствора 0.015 М нитрата серебра (AgNO₃) и 5 М плавиковой кислоты (HF) при нормальном давлении. Перед осаждением образцы размером 4×4 мм², вырезанные из шаблона SiO₂/*p*-Si, промывались в изопропиловом спирте и дистиллированной воде, после чего высушивались в потоке азота. Рост серебряных структур осуществлялся в течение 30 с при температуре электролита 35 °С. По окончании процесса образцы промывались в дистиллированной воде, затем в изопропиловом спирту, снова в дистиллированной воде и высушивались на воздухе. Характеризация полученных структур проводилась посредством сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе JEOL 7000F. Исследования по усилению сигнала комбинационного рассеяния света осуществлялись на CARS микроскопе (производство фирмы «SOLAR ТП», Minsk, Belarus). Эксперимент проводился при использовании зеленого и красного лазеров с длинами волн $\lambda = 532$ нм и $\lambda = 633$ нм, соответственно, при мощностях сфокусированного пучка $W = 1$ мВт и 40 мкВт. Время экспозиции составляло 1 секунду. Благодаря наличию в CARS системе оптического микроскопа, проводилось достаточно точное позиционирование лазерного луча на исследуемом участке. Использование «100×» объектива, имеющего числовую апертуру NA = 0.95, позволило достичь 2000-кратного увеличения. Таким образом, диаметр сфокусированного лазерного пучка не превышал 1 мкм для обоих типов лазеров, что сопоставимо с размерами серебряных дендритов. В качестве модельного аналита был выбран спиртовой раствор реактива Эллмана (C₁₄H₈N₂O₈S₂, используется для определения содержания цистеинов в белках и пептидах) с концентрацией 10^{-2} М для классического комбинационного рассеяния и набором концентраций 10^{-4} моль/л, 10^{-7} моль/л, 10^{-10} моль/л, 10^{-13} моль/л, 10^{-15} моль/л для ГКР. Раствор аналита наносился по всей поверхности плазмонно-активной подложки и высушивался на воздухе в течении минуты.

Одним из важнейших для использования в ГКР условием является однородность заполнения пор шаблона металлическим осадком. Для контроля этого параметра проводилось СЭМ-исследование поверхности при малом увеличении (рисунок 1). Видно, что степень заполнения пор шаблона металлическим осадком близка к 100 %, что характеризует системы SiO₂(Ag)/Si как перспективные при проведении экспериментов по ГКР.

Для понимания состава получаемых НС, в который теоретически могут входить примеси различных элементов из электролита при осаждении, влияющие на степень усиления сигнала комбинационного рассеяния, проводился энергодисперсионный анализ (ЭДА) поверхности SiO₂/Si, содержащей НС серебра (рисунок 2). Исследования, проведенные на больших увеличениях (рисунок 2), показали, что изучаемые образцы имеют дендритную морфологию (рисунок 2а), что изначально и являлось целью осаждения. Контрастное ЭДА-изображение (рисунок 2б) свидетельствует о том, что дендритный осадок действительно состоит из серебра. При этом помимо сигнала от элементов шаблона (рисунки 2в и 2г) на больших увеличениях заметно

присутствие углеродного осадка (рисунок 2д), который, вероятно, возник из-за нахождения образца на воздухе. Отметим, что углерод распределен равномерно на уровне ~1 %. Этот осадок может быть удален помещением образца в водный раствор соляной кислоты.

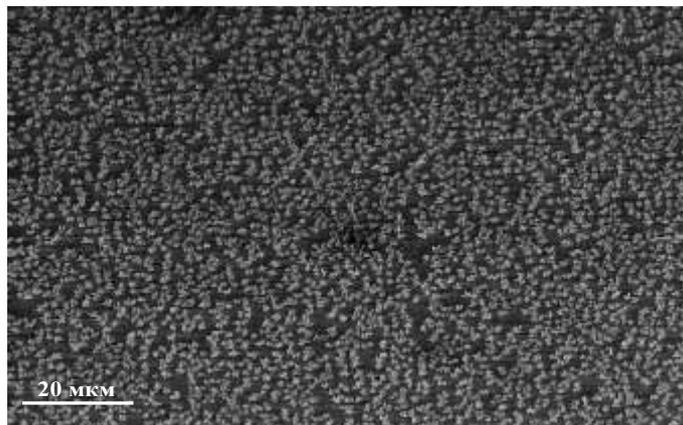


Рисунок 1 – СЭМ-изображение поверхности системы $\text{SiO}_2(\text{Ag})/\text{Si}$

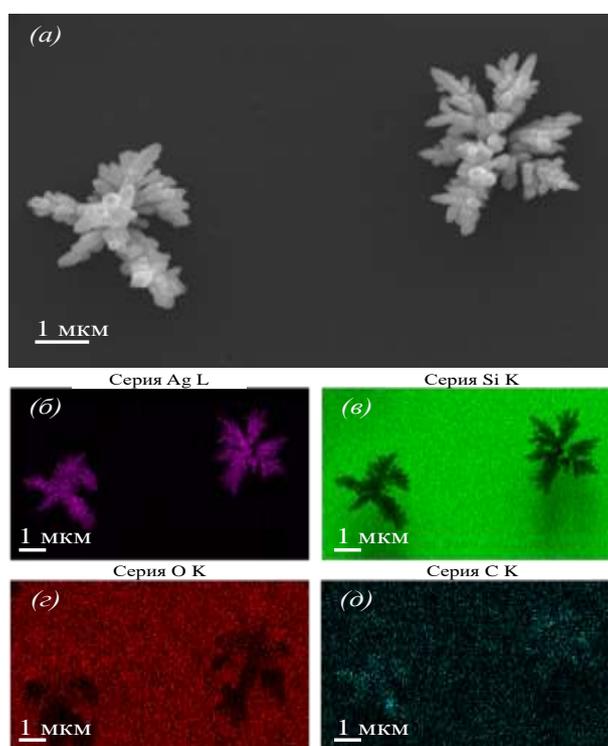


Рисунок 2 – СЭМ-изображение дендритных НС серебра в порах темплат SiO_2/Si (а). ЭДА-карты элементов серебра, кремния, кислорода и углерода, соответственно (б, в, г, д)

Результаты экспериментов по ГКР (рисунок 3) на пространственно-разделенных дендритах указывают на возможность детектирования экстремально низких концентраций вещества, которые сопоставимы с концентрациями одиночных молекул. При условии равномерного распределения аналита по всей поверхности ГКР-активной подложки, концентрация аналита 10^{-10} М соответствует тому, что в поле пучка лазера диаметром 1 мкм попадает единичная молекула, спектр которой детектируется в любой области нахождения дендрита. Понижение концентрации до значений 10^{-13} М – 10^{-15} М приводит к тому, что характеристический спектр от реактива Элмана улавливается лишь на отдельных структурах, что подтверждает анализ карт ГКР.

Таким образом, в настоящей работе предложен метод получения пространственно-разделенных дендритов серебра посредством темплатного синтеза в порах SiO_2/Si . На примере модельного аналита продемонстрирована ГКР чувствительность дендритов вплоть до 10^{-15} моль.

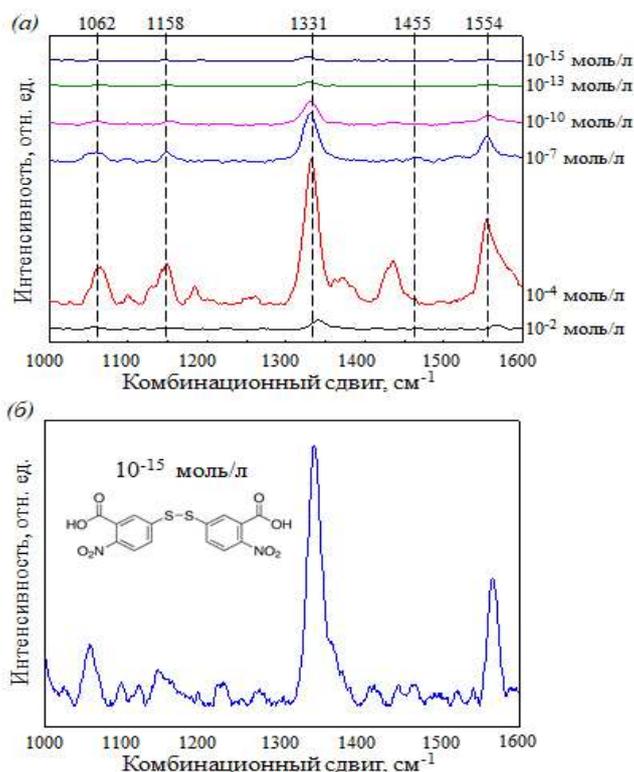


Рисунок 3 – Спектр классического комбинационного рассеяния света реактива Элмана с концентрацией 10^{-2} моль/л, а также спектры ГРП, полученные при $\lambda = 532$ нм на пространственно-разделённых дендритах серебра, при концентрациях аналита 10^{-4} моль/л, 10^{-7} моль/л, 10^{-10} моль/л, 10^{-13} моль/л, 10^{-15} моль/л (а). ГРП-спектр с концентрацией 10^{-15} моль/л (б)

The results of the creation of spatially separated silver dendrites formed in the pores of the SiO_2/Si ion-track templates are presented. Using a model substance (Ellman's reagent) as an example, the efficiency of application of these nanostructures for surface-enhanced Raman scattering of light of molecular substances is demonstrated.

Бундюкова Виктория Дмитриевна, аспирант, ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», Минск, Беларусь, victoria.bundyukova@gmail.com.

Якимчук Дмитрий Викторович, ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», Минск, Беларусь, dim2yakim@gmail.com.

Пригодич Владислав Валентинович, ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», Минск, Беларусь, prigodich96@gmail.com.

Демьянов Сергей Евгеньевич, ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», Минск, Беларусь, demyanov@physics.by.

Научный руководитель – **Демьянов Сергей Евгеньевич**, член Нью-Йоркской академии наук, член Планетарного общества (США), доктор физико-математических наук, ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», Минск, Беларусь, demyanov@physics.by.

УДК 539.23

И. С. ВЕРЕМЕЙ

ЭРОЗИЯ ПОВЕРХНОСТИ МНОГОСЛОЙНЫХ ПЛЁНОК нк-ZrN/a-ZrCu, ОБЛУЧЁННЫХ ИОНАМИ ГЕЛИЯ

Работа посвящена исследованию эрозии поверхности и стабильности фазового состава многослойных пленок нк-ZrN/a-ZrCu, облученных ионами гелия с энергией 40 кэВ и дозой до $1,1 \times 10^{18}$ см⁻². Исследовались многослойные пленки нк-ZrN/a-ZrCu с толщиной слоев 5 нм/5 нм и 5 нм/10 нм с различной концентрацией Cu в аморфном слое. Пленки сформированы методом реактивного магнетронного напыления на Si подложке при температуре 300 °С. Исследования элементного и фазового состава пленок показали, что пленки состоят из нанокристаллического ZrN и аморфного ZrCu с

концентрацией меди в аморфном слое от 44,6 до 73,8 ат. %. Выявлено, что основным механизмом радиационной эрозии многослойных пленок является флехинг. Обнаружено, что с увеличением концентрации меди и увеличением толщины аморфного слоя растет критическая доза флехинга. Пленки нк-ZrN/a-ZrCu с толщиной аморфного слоя 10 нм и концентрацией меди 73,8 ат. % проявили наибольшую радиационную стойкость до дозы $8 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$.

На рисунке 1 показаны дифрактограммы необлученных многослойных пленок нк-ZrN/a-ZrCu с концентрацией меди в аморфном слое 44,6 и 73,8 ат. % и с толщиной аморфного слоя 5 нм, снятые под углом падения рентгеновского пучка 5° , и соответствующие им по концентрации меди дифрактограммы аморфных пленок ZrCu. Заметно увеличение углового положения аморфного гало с повышением концентрации меди. Данное аморфное гало говорит об образовании твердой фазы на основе Zr и Cu. Видно, что положение дифракционных пиков ZrN не зависит от концентрации меди в аморфном слое ZrCu и толщины этого слоя.

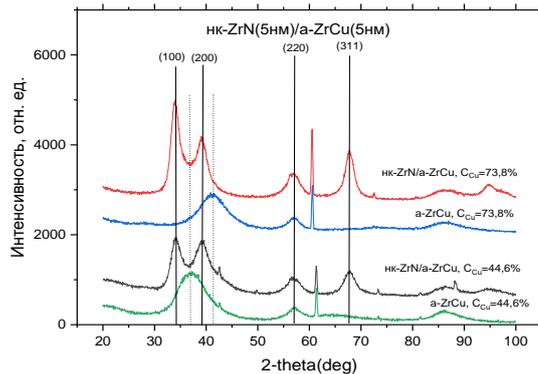


Рисунок 1 – Дифрактограммы изготовленных аморфных плёнок ZrCu и многослойных нк-ZrN (5 нм)/a-ZrCu (5 нм) с концентрациями меди 44,6 и 73,8 ат. %, снятые под углом падения рентгеновского пучка 5°

Дифрактограммы облученных многослойных пленок 5 нм/5 нм при минимальной (44,6 ат. %) и максимальной (73,8 ат. %), снятые под углом падения рентгеновского пучка 5° , показаны на рисунке 2. При дозе облучения $9 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ в образце с максимальной концентрацией меди происходит формирование фазы Cu, образованной в результате кристаллизации меди из фазы a-ZrCu. В образце с минимальной концентрацией меди в аморфном слое кристаллизация фазы Cu начинается при повышении дозы до $1,1 \times 10^{18} \text{ см}^{-2}$.

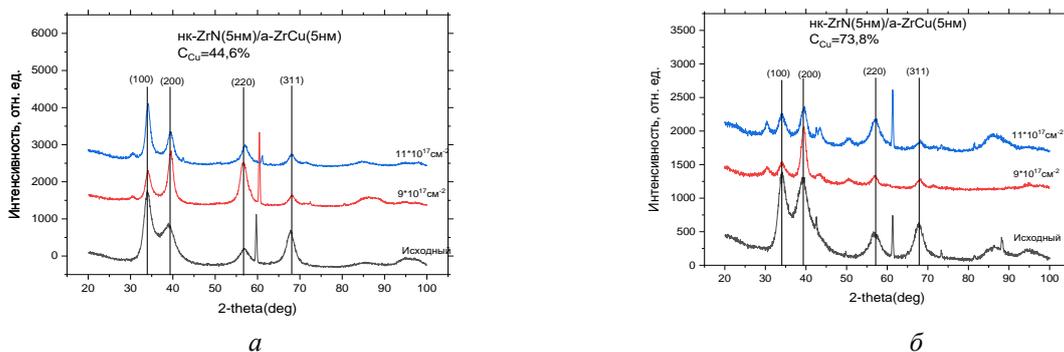


Рисунок 2 – Дифрактограмма облучённых многослойных плёнок нк-ZrN/a-ZrCu с толщиной слоёв 5 нм/5 нм и концентрацией меди в 44,6 ат. % (а), 73,8 ат. % (б), снятые под углом падения рентгеновского пучка 5°

Результаты СЭМ-исследований многослойных пленок нк-ZrN/a-ZrCu, облученных ионами гелия с энергией 40 кэВ в диапазоне флюенса от 3×10^{17} до $1,1 \times 10^{18} \text{ см}^{-2}$, позволяют экспериментально оценить критическую плотность флюенса, при котором начинается радиационная эрозия поверхности. При дозе $5 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ во всех многослойных пленках толщины 5 нм/5нм наблюдается отшелушивание поверхности. Для образца с содержанием меди 61,4 ат. % отшелушивание происходит и при дозе $3 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$. На поверхности пленок видны слои пленки хаотической формы (рисунок 3). Для многослойных пленок с толщиной аморфного слоя 10 нм отшелушивание наблюдается при большей плотности флюенса $6 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ для образца 44,6 ат. % меди, $7 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ для образцов 52,3 и 61,4 ат. %, $8 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ для образца 73,8 ат. %.

Под отшелушенной частью поверхности видны закрытые блистеры диаметром 0,5–1,2 мкм, образование с меньшим диаметром считаем последствием после напыления (рисунок 4). С увеличением концентрации меди в

слое ZrCu диаметр крупных блистеров уменьшается до 0,45 мкм. Это свидетельствует об уменьшении плотности блистеров с ростом концентрации меди. Формирование блистеров малого диаметра свидетельствует о маленькой глубине их формирования, что связано с отслоением пленки толщиной соответствующей глубине имплантации ионов.

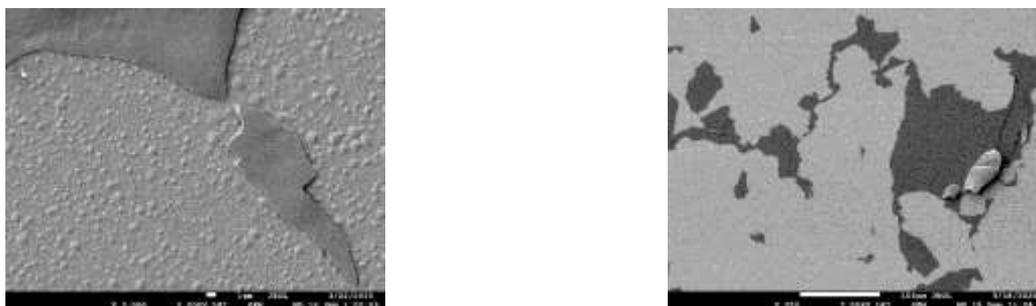


Рисунок 3 – СЭМ-изображения поверхности многослойной плёнки нк-ZrN/a-ZrCu 5 нм/5 нм (а), 5 нм/10 нм (б) при облучении ионами гелия с энергией 40 кэВ и флюенсе $5 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ (а), $6 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ (б)

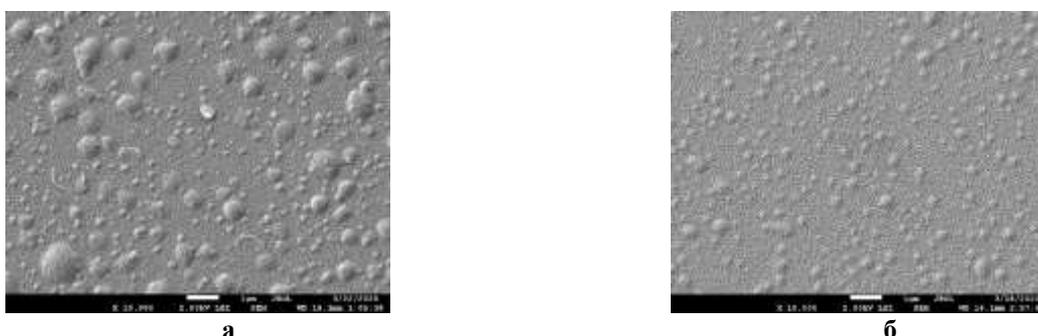


Рисунок 4 – СЭМ-изображения поверхности многослойной плёнки нк-ZrN/a-ZrCu (5 нм/5 нм) с концентрацией меди в аморфном слое 44,6 ат. % (а), 73,8 ат. % (б) при облучении ионами гелия с энергией 40 кэВ и флюенсе $5 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$

Повышая дозу облучения до $7 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ в образцах с аморфным слоем 10 нм и концентрацией меди от 52,3 ат. % до максимального наблюдается появление открытых блистеров диаметром 1,3 мкм (рисунок 5). Форма крыше данных блистеров свидетельствует о низкой пластичности слоя, в котором формируется блистер.

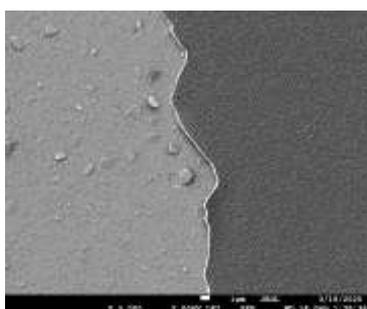


Рисунок 5 – СЭМ-изображения поверхности многослойной плёнки нк-ZrN/a-ZrCu (5 нм/10 нм) с концентрацией меди в аморфном слое 52,3 ат. % при облучении ионами гелия с энергией 40 кэВ и флюенсе $7 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$

При дальнейшем облучении с максимальным флюенсом $1,1 \times 10^{18} \text{ см}^{-2}$ происходит сильная эрозия поверхности пленок через флекинг и образование кратеров диаметром 3-4 мкм для пленок 5 нм/5 нм (рисунок 6а). Для пленок 5 нм/10 нм основной механизм эрозии является многоуровневый флекинг (рисунок 6б).

Эрозия поверхности многослойных пленок нк-ZrN/a-ZrCu путем флекинга обусловлена наличием аморфных слоев ZrCu. Как известно, образование пузырей в пленках ZrN можно описать на основе механизма межпузырькового разрушения [1], которое происходит из-за высокого избыточного давления в порах, расположенных на глубинах, близких к глубине имплантации ионов. В нашем случае формирование пор, по-видимому, происходит в аморфных слоях ZrCu, из-за их высокой эффективности поглощать радиационные дефекты [2]. Комплексы гелий-вакансия и их кластеры диффундируют в аморфные слои и растворяются в них с

образованием пузырьков гелия. Это приводит к разбуханию многослойной пленки без поверхностной эрозии. Когда достигается критическая концентрация гелия в аморфных слоях, пузырьки гелия объединяются, образуя другие пузырьки с высоким давлением. Это приводит к возникновению продольных трещин между пузырями, что приводит к слиянию пузырей, росту давления в них и дальнейшему распространению трещин. В результате этого происходит отслаивание больших участков поверхности, то есть флекинг. Поэтому увеличение толщины аморфного слоя ZrCu приводит к повышению критического флюенса, при котором начинается флекинг пленки. Рост критического флюенса в многослойных пленках нк-ZrN/a-ZrCu (5 нм/10 нм) с воздействием концентрации меди, связан с модулем упругости ZrCu [3].

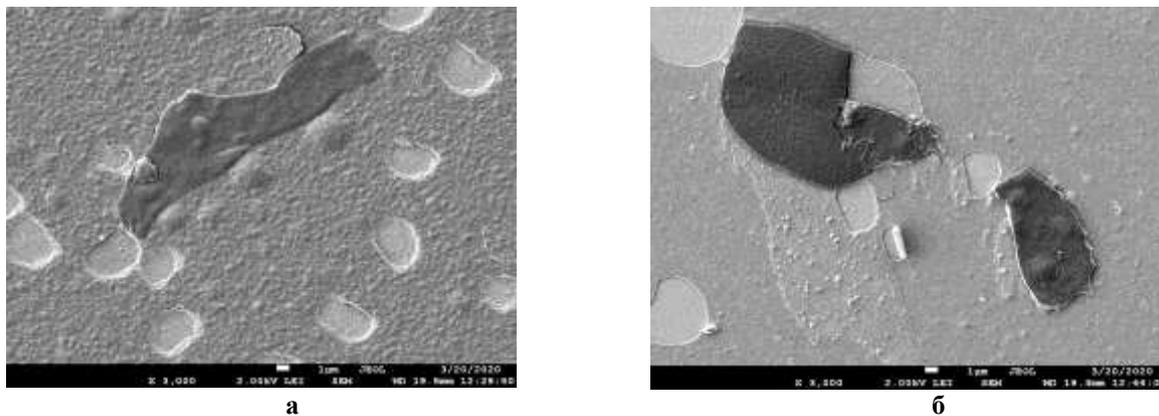


Рисунок 6 – СЭМ-изображения поверхности многослойной плёнки нк-ZrN/a-ZrCu 5 нм/5 нм (а), 5 нм/10 нм (б) при облучении ионами гелия с энергией 40 кэВ и флюенсе $1,1 \times 10^{18} \text{ см}^{-2}$

Фазовый состав многослойных покрытий нк-ZrN/a-ZrCu с минимальной концентрацией меди сохраняется до дозы $1,1 \times 10^{18} \text{ см}^{-2}$, для покрытий с максимальной концентрации меди начинается кристаллизация металлической Cu при дозе $9 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$. Критический флюенс флекинга наблюдается с увеличением толщины аморфного слоя и концентрации меди.

Список литературы

1. Blistering in Helium-Ion-Irradiated Zirconium, Aluminum, and Chromium Nitride Films / V. V. Uglov [et al.] // Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 14 (2020) 359–365.
2. Helium irradiation and implantation effects on the structure of amorphous silicon oxycarbide / Q. Su, S. Inoue, M. Ishimaru [et al.] // Sci. Rep. 7 (2017) 3900 (1–8).
3. On the elastic modulus and hardness of co-sputtered Zr–Cu–(N) thin metal glass films / P. Coddet [et al.] // Surf. Coat. Technol. 206 (2012) 3567–3571.

Вермей Илья Сергеевич, студент физического факультета Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь, stetarum@gmail.com.

Научный руководитель – **Углов Владимир Васильевич**, доктор физико-математических наук, профессор, Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь, Uglov@bsu.by.

УДК 543.421/424

Е. И. ВОЛОНТЕЙ

СПЕКТРЫ ИНФРАКРАСНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ НОВОГО СТИРИЛОВОГО КРАСИТЕЛЯ: ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДАМИ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ И КВАНТОВОЙ ХИМИИ

Представлены результаты измерений спектров инфракрасного поглощения стирилового флуоресцентного красителя DMASEBT и их сопоставление с теоретически рассчитанными спектрами с использованием квантово-химических расчетов.

Перспективным методом обнаружения и изучения амилоидных фибрилл является регистрация и изучение флуоресцентного свечения специфических красителей, которые нековалентно связываются с белковыми агрегатами. Наиболее перспективным красителем для обнаружения и изучения фибрилл может стать краситель транс-2-[4'-(диметиламино) стирил]-этил-1,3-бензотиазол-3-иум перхлорат (DMASEBT), являющийся

стириловым производным тиофлавина Т [1]. Данный краситель образует с фибриллами интенсивно флуоресцирующий комплекс [2]. Однако в настоящее время не установлены механизмы формирования комплекса красителя DMASEBT с АФ, а также структура такого комплекса. В решении этой задачи может помочь колебательная (инфракрасная) спектроскопия, которая позволит получить колебательные спектры красителя, фибрилл и их комплекса. Однако спектры инфракрасного поглощения красителя DMASEBT до сих пор не измерялись и не анализировались. Поэтому весьма актуальным представляется получение спектров инфракрасного поглощения DMASEBT, а также их сравнение с рассчитанными спектрами, полученными с использованием квантово-химических расчетов.

Краситель DMASEBT синтезирован на кафедре лазерной физики и спектроскопии Белорусского государственного университета. Он относится к классу бензотиазоловых красителей (рисунок 1). Как и тиофлавин Т, молекула DMASEBT является катионом при нейтральных значениях рН раствора. Это способствует его хорошей растворимости в воде и органических растворителях. Характерное отличие молекулы DMASEBT от молекулы тиофлавина Т – более длинный “мостик”, соединяющий бензольное и бензотиазоловое кольца. В связи с этим окраска раствора DMASEBT становится насыщенно красной.

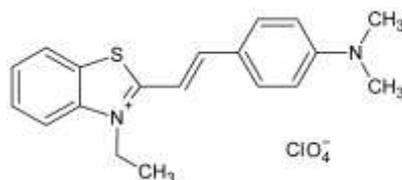


Рисунок 1 – Структурная химическая формула молекулы DMASEBT

Спектры инфракрасного (ИК) поглощения красителя DMASEBT измеряли с помощью ИК-Фурье спектрометра Nicolet iS10 (Thermo Scientific, США). Проводили измерения в режиме пропускания излучения через образец, а также в режиме нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). При измерении спектров ИК-поглощения красителя в режиме НПВО краситель в порошкообразном состоянии помещался непосредственно на алмазную призму НПВО и прижимался к ней специальным прижимом. Однако в режиме НПВО качественных спектров получить не удалось. Использование прессованных таблеток из смеси бромистого калия и порошка красителя позволило получить достаточно качественный спектр ИК-поглощения DMASEBT с применением ИК-Фурье спектроскопии (рисунок 2, кривая 2). Данный спектр получен путем подбора массового соотношения красителя DMASEBT и KBr, которое составило 1:27. При слишком большом количестве KBr колебательные линии в спектре красителя получаются весьма слабыми, что затрудняет анализ такого спектра. Наоборот, при очень большом количестве красителя DMASEBT его измеренный спектр содержит слишком широкие колебательные линии, которые перекрываются и затрудняют анализ спектра.

Квантово-химические расчеты позволили получить спектр ИК-поглощения с использованием метода функционала плотности (функционал B3LYP), который учитывает электронную корреляцию, а также с использованием базиса 6-31G(d,p). Поскольку при расчетах спектра ИК-поглощения влияние ангармоничности колебаний не учитывалось, то необходимо вычислить и ввести поправку k на агармоничность и исправить рассчитанный спектр с учетом этой поправки. Для нахождения числового значения поправки k строили график, на котором по оси абсцисс откладывали значения волновых чисел ν_{xi} колебательных линий в рассчитанном спектре ИК-поглощения, а по оси ординат – значения волновых чисел ν_{zi} колебательных линий в экспериментально измеренном спектре ИК-поглощения (рисунок 3). Точки на графике аппроксимировали линейной функцией, проходящей через начало координат: $\nu_{zi} = k \cdot \nu_{xi}$. Аппроксимацией линейной функцией позволила получить числовое значение поправки k , которая в данном случае является угловым коэффициентом этой линейной функции: $k = 0,962$. Стоит отметить, что полученное таким образом значение поправки очень близко к значению из литературных источников, приведенное для использованного квантово-химического метода расчета B3LYP/6-31G(d,p), и равное $0,9611 \pm 0,0201$ [3].

Для исправления рассчитанного спектра вычисленные частоты колебаний умножали на полученную поправку k и получали исправленный спектр ИК-поглощения, который затем сравнивали с экспериментально измеренным спектром (рисунок 2, кривая 1).

Из рисунка 2 можно видеть, что в области волновых чисел $1200\text{--}1650\text{ см}^{-1}$ наблюдается достаточно хорошее совпадение между рассчитанным и экспериментальным спектрами ИК-поглощения красителя DMASEBT. Плохое совпадение спектров в области малых значений волновых чисел может быть связано с недостаточно точным методом, использованным для квантово-химических расчетов ИК-спектра DMASEBT.

Знание спектра инфракрасного поглощения красителя DMASEBT позволит в дальнейшем анализировать и интерпретировать экспериментальные ИК-спектры этого красителя в различных условиях, а также в различных комплексах, таких как комплексы с биологическими макромолекулами, например, белками или амилоидными

фибриллами. Предполагается, что это даст информацию о структуре таких комплексов и о геометрии расположения красителя в них. Это в свою очередь сможет способствовать целенаправленному поиску более специфичных по отношению к амилоидным фибриллам структур молекул, синтезированных на основе стироловых красителей.

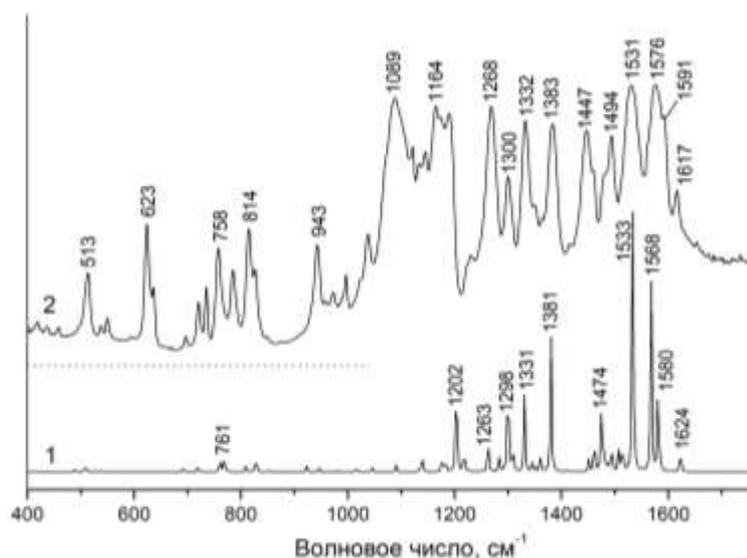


Рисунок 2 – Рассчитанный исправленный (1) и экспериментально измеренный (2) спектры ИК-поглощения красителя DMASEBT

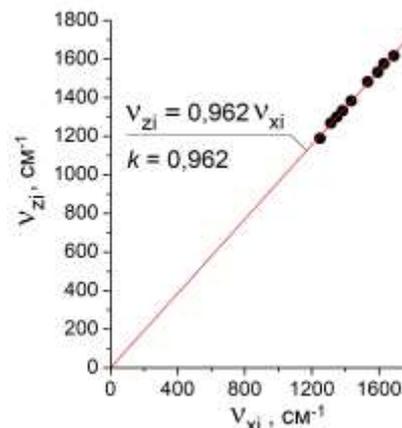


Рисунок 3 – Зависимость экспериментальных частот ν_{zi} от рассчитанных частот ν_{xi}

Список литературы

1. Фотофизические свойства транс-2-[4-(димеламино) стирил]-3-этил-1,3-бензотиазолия перхлората – нового структурного аналога тиюфлавина Т / А. В. Лавыш [и др.] // Журнал прикладной спектроскопии. – 2014. – Т. 81, № 2. – С. 209–218.
2. Лавыш, А. В. Спектрально-кинетические свойства и стехиометрия комплексов новых производных тиюфлавина Т с амилоидными фибриллами / А. В. Лавыш, А. А. Маскевич, А. А. Луговский, Е. С. Воропай // Весн. Гродзен. дзярж. ун-та імя Янкі Купалы, Сер. 2, Матэматыка. Фізіка. Інфарматыка, вылічальная тэхніка і кіраванне. – 2016. – Т. 6, № 2. – С. 78–89.
3. Irikura, K. K. Uncertainties in Scaling Factors for ab Initio Vibrational Frequencies / K. K. Irikura, R. D. Johnson, R. N. Kacker // J. Phys. Chem. A. – 2005. – V. 109. – P. 8430–8437.

The results of measurements of infrared absorption spectra of styryl fluorescent dye DMASEBT and their comparison with theoretically calculated spectra using quantum-chemical calculations are presented.

Волонтей Евгений Иванович, студент 4-го курса физико-технического факультета Гродненского государственного университета имени Янки Купалы, Гродно, Беларусь, jaksonvill2000@mail.ru.

Научный руководитель – **Лавыш Андрей Валентинович**, доцент кафедры общей физики физико-технического факультета Гродненского государственного университета имени Янки Купалы, кандидат физико-математических наук, Гродно, Беларусь, andrewlavys@mail.ru.

УДК 538.975:539.216.2:621.793.18

Е. Н. ГАЛЕНКО, С. А. ШАРКО, А. И. СЕРОКУРОВА

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ ПОТОКА РАСПЫЛЁННЫХ АТОМОВ НА ФОРМИРОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ СЛОЁВ ЗОЛОТА

Методом ионно-лучевого напыления получены нанометровые слои золота на кремниевых подложках. Показано, что применение дополнительной операции напыления и последующего распыления слоя золота толщиной 2–3 нм позволяет снизить электрическое сопротивление и поверхностную шероховатость, вследствие чего происходит улучшение качества напыляемых слоёв.

Тонкие слои золота перспективны для использования в различных областях электронного приборостроения. Это во многом обусловлено его высокой электропроводностью, химической инертностью и оптической прозрачностью в нанометровом диапазоне толщин [1]. Однако получение качественных наноразмерных слоёв золота на чужеродных подложках представляет собой сложную физико-техническую проблему.

В работе исследовались наноразмерные слои золота, полученные методом ионно-лучевого распыления на кремнии с применением методики многократного напыления/распыления, и показано заметное улучшение качества плёнок, по сравнению с аналогичными плёнками, полученными с применением методики повторного напыления/распыления.

Нанесение слоя золота на подложку производилось распылением мишени золота ионами кислорода с энергией 1,5...1,6 кэВ. При использовании дополнительной операции напыления – распыления перед напылением основного слоя на подложку наносился первоначальный слой золота толщиной 2...4 нм в течение 2...3 минут. Распыление этого слоя осуществлялось ионами кислорода с энергией менее 0,3 кэВ до исчезновения металлической проводимости.

Были проведены измерения образцов, полученных в различных режимах: напыление без вращения подложки и без дополнительного распыления (режим 1), напыление с непрерывным вращением подложки с дополнительным распылением (режим 2) и напыление с применением методики многократного напыления/распыления (режим 3). Электропроводность измерялась стандартным линейным четырёхзондовым методом на основе контактного устройства ИУС-3. Затем рассчитывалось удельное поверхностное сопротивление слоя металла (в омах на квадрат, Ом/кв.) по формуле $\rho_s \approx 4,53U/I$ и определялась удельное сопротивление согласно выражению $\rho = \rho_s d$, где d – толщина слоя металла. Для определения толщины всех образцов использовалась экспериментальная зависимость толщины слоя от времени напыления при заданных режимах.

Зависимость поверхностного сопротивления R_s от толщины d для плёнок золота в области толщин 2...13 нм имеет характерный вид убывающей функции (рис. 1). Поверхностное сопротивление также уменьшается как при вращении подложки, так и введении дополнительной операции напыления – распыления наноразмерного слоя золота (рис. 1, таблица 1), причём в последнем случае это уменьшение является более значительным.

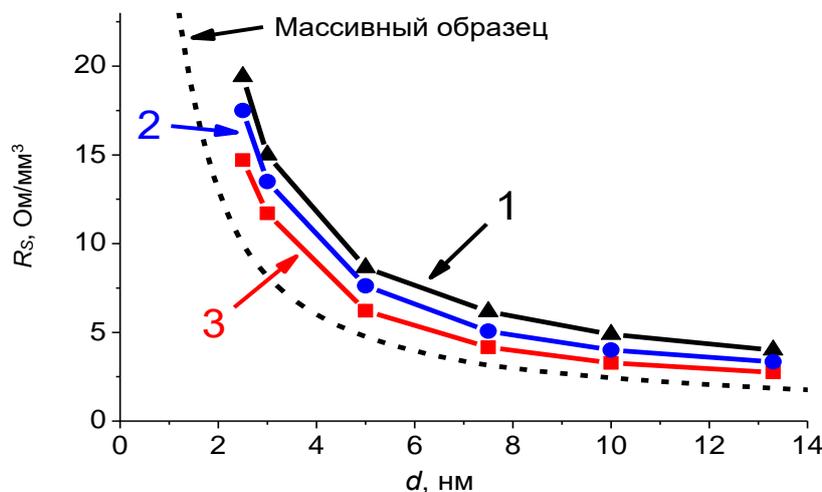


Рисунок 1 – Зависимость поверхностного сопротивления R_s от толщины d слоёв золота, полученных непосредственным напылением (1), с вращением подложки (2), с вращением подложки и применением операции напыления – распыления наноразмерного слоя золота (3)

Относительный вклад поверхности в свойства проводящих плёнок увеличивается с уменьшением их толщины, поэтому поверхностное сопротивление R_s характеризует способность нанометровой плёнки в целом препятствовать протеканию электрического тока. Следовательно, оно отражает степень сплошности и однородности плёнки как по глубине, так и вдоль поверхности, а его уменьшение с ростом толщины свидетельствует об увеличении степени однородности при переходе от несплошных плёнок к массивным образцам. Толщина массивного образца достаточно велика по сравнению с размером характерной неоднородности на его поверхности, поэтому состояние последней не играет сколько-нибудь значимой роли. В этом случае удельное электрическое сопротивление ρ_0 постоянно, и поверхностное сопротивление уменьшается по закону $R_s = \rho_0 / d$ с ростом толщины d слоя (штриховая линия на рис. 1). Однако в случае тонких плёнок существенно большие значения удельного сопротивления ρ приводят и, соответственно, к большим значениям поверхностного сопротивления.

Важную информацию о структуре ультратонких слоёв металлов могут предоставить данные о температурном коэффициенте сопротивления (ТКС). Уменьшение температурного коэффициента α плёнок золота толщиной 10 нм с $4,07 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ до $2,72 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, полученных при использовании дополнительной операции напыления – распыления, свидетельствует об улучшении их термостабильности в данной области существования наноразмерных плёнок. При этом с ростом толщины плёнки ТКС стремится к своему значению, характерному для объёмного материала (рис. 2), что говорит о формировании сплошной проводящей пленки. Значение данного коэффициента для золота в массивном состоянии при комнатной температуре на порядок выше и составляет $3,9 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ [2].

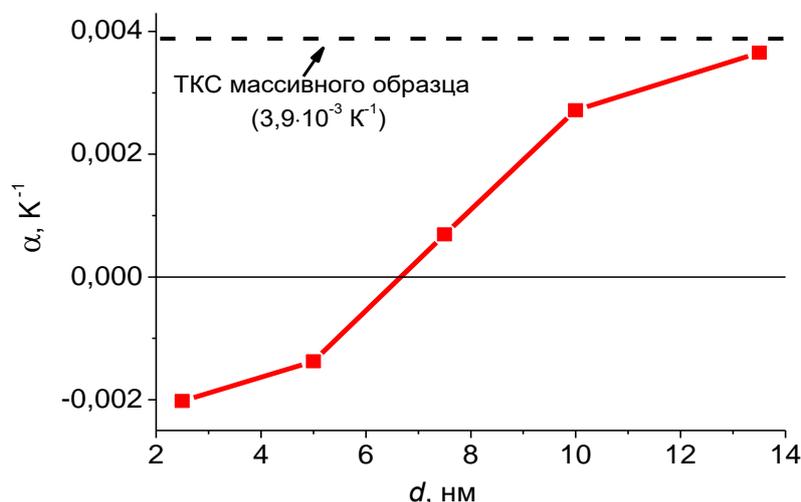


Рисунок 2 – Зависимость температурного коэффициента сопротивления α от толщины d слоёв золота, полученных напылением с применением операции напыления – распыления наноразмерного слоя золота

Смена знака у ТКС с «-» на «+» в области толщин 6–7 нм (рис. 2) свидетельствует о переходе плёнки от островкового типа микроструктуры к сетчатому [3]. В области с отрицательным ТКС характерна островковая проводимость, которая определяется расстоянием между островками, их размерами и температурой. С ростом температуры происходит увеличение размеров металлических островков и в некоторых областях несплошной плёнки происходит их слияние, приводя к резкому возрастанию электропроводности. При переходе в область с положительным коэффициентом α начинает преобладать физически несплошная, сетчатая структура, когда островки или гранулы электрически соединяются друг с другом, образуя проводящие мостики.

Результаты АСМ исследований поверхности образцов слоя золота толщиной 10 нм, полученных в разных режимах, показали, что включение дополнительной операции напыления наноразмерного слоя золота и его последующего распыления приводит к улучшению качества поверхности, о чем свидетельствует снижение её шероховатости (таблица 1). Образец, полученный с использованием дополнительной операции напыления – распыления при визуальном более гладкой поверхности и, соответственно, более низких показателях шероховатости R_a и R_z (таблица 1) обладает более низким значением поверхностного сопротивления, по сравнению с образцом, полученным без применения данной операции (рис. 1).

Таблица 1 – Значения поверхностного сопротивления R_s наноразмерных слоёв золота, а также среднеарифметической R_a и среднеквадратической R_z шероховатости их поверхности в зависимости от толщины d и условий напыления

Толщина слоя золота, нм	Параметры слоёв золота	Режимы получения		
		режим 1	режим 2	режим 3
2,5	$R_s, \Omega / \text{мм}^3$	19,4	17,5	14,7
	$R_a / R_z, \text{нм}$			0,2 / 0,3
5	$R_s, \Omega / \text{мм}^3$	8,7	7,6	6,2
	$R_a / R_z, \text{нм}$			0,1 / 0,2
10	$R_s, \Omega / \text{мм}^3$	4,9	4,0	3,3
	$R_a / R_z, \text{нм}$		0,6 / 0,8	0,3 / 0,4
13,3	$R_s, \Omega / \text{мм}^3$	4,0	3,3	2,8
	$R_a / R_z, \text{нм}$	0,2 / 0,3		0,2 / 0,3

Для объяснения формирования качественного сплошного слоя металла на поверхности подложки поток распыляемых атомов металла можно условно разбить на две части: основную и высокоэнергетическую. Основная часть состоит из атомов со средней энергией, примерно равной теплоте испарения (для золота ≈ 4 эВ/атом), а высокоэнергетическая включает атомы с энергией $\sim 40\text{--}200$ эВ. Низкоэнергетические частицы формируют слой золота, тогда как частицы больших энергий проникают в приповерхностную область подложки в виде точечных дефектов. Внедренные атомы золота являются с одной стороны точечными дефектами в приповерхностном нарушенном слое подложки, а с другой стороны служат дополнительными центрами кластерообразования. Они приводят к улучшению адгезии из-за формирования дополнительных физических связей внедренный атом золота – осажденный атом золота. При этом, для предотвращения гранулирования пленок золота толщиной менее 2 нм, производится удаление поверхностного слоя золота распылением ионами кислорода с энергией менее 0,3 кэВ без распыления поверхности подложки, что позволяет сохранить внедренные в подложку атомы золота. Повторное осаждение слоя золота в указанных выше условиях позволяет не менее чем в два раза увеличить число внедренных атомов золота, дополнительно усиливающих адгезионную связь. Это и позволяет сформировать на подложке сплошной слой металла толщиной в несколько атомных слоев.

Таким образом, метод ионно-лучевого напыления в сочетании с дополнительной операцией напыления – распыления наноразмерного слоя золота позволяет получать наноразмерные слои золота высокого качества. Они обладают меньшим значением удельного сопротивления, а их поверхность характеризуется большей однородностью и является менее шероховатой.

Список литературы

1. Стогний, А. И. Получение методом ионно-лучевого распыления кислородом и оптические свойства ультратонких пленок золота / А. И. Стогний, Н. Н. Новицкий, С. Д. Тушина, С. В. Калинин // Журнал технической физики. – 2003. – Т. 73, № 6. – С. 86–89.
2. Эмсли, Дж. Элементы / Дж. Эмсли ; пер. с англ. – М. : Мир, 1993. – 256 с.
3. Чопра, К. Тонкопленочные солнечные элементы / К. Чопра, С. Дас ; пер. с англ., с сокр. – М. : Мир, 1986. – 440 с.

Nanosized gold layers were obtained by the ion-beam deposition on silicon substrates. It is shown that the use of an additional operation of deposition and subsequent sputtering of a 2-3 nm gold layer reduces the electrical resistance and surface roughness, as a result of which the quality of the deposited layers improves.

Галенко Евгений Николаевич, аспирант Мозырского государственного педагогического университета имени И. П. Шамякина, Мозырь, Беларусь, dghaer@mail.ru.

Шарко Сергей Александрович, старший научный сотрудник Государственного научно-производственного объединения «Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению», кандидат физико-математических наук, Минск, Беларусь, sharko@physics.by.

Серокурова Александра Ивановна, аспирант Государственного научно-производственного объединения «Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению», Минск, Беларусь, aleksa.serokurova@yandex.by.

Научный руководитель – *Стогний Александр Иванович*, ведущий научный сотрудник Государственного научно-производственного объединения «Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению», кандидат физико-математических наук, Минск, Беларусь, stognij@physics.by.

УДК 539.2

В. С. ГЕККЕЛЬ, Ю. В. РАДЮШ

СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КЕРАМИКИ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ СИСТЕМЫ ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ $(1-x)\text{BiFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3 - x\text{NdFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ ²

Синтезирована в условиях высоких давлений (4–6 ГПа) и температурах 1000–1250 °С керамика твёрдых растворов $(1-x)\text{BiFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3 - x\text{NdFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ со структурой перовскита. Определены концентрационные зависимости объёма и параметров элементарной ячейки исследуемых твёрдых растворов.

²Работа выполнена при частичной поддержке БРФФИ в рамках совместного белорусско-российского проекта Т20Р-169 (20-52-00045 Bel_a).

Мультиферроики – материалы, обладающие одновременно двумя или более параметрами порядка в одной фазе, привлекают к себе большое внимание исследователей из-за привлекательности перспектив разнообразного практического использования вследствие возможности эффективного перекрёстного контроля и управления их магнитными и электрическими свойствами [1–7]. Сочетание таких свойств делает такие материалы многофункциональными.

Помимо большого числа потенциальных применений в мультифункциональных устройствах, сосуществование сегнетоэлектрического и магнитного порядка представляет большой интерес с фундаментальной точки зрения. Механизм взаимосвязи, например, сегнетоэлектрического и магнитного параметров порядка является нетривиальным и мало изучен.

Наиболее широко исследуемым мультиферроиком является перовскит BiFeO_3 , в котором температуры сегнетоэлектрического и магнитного фазового перехода значительно превышают комнатную температуру [2]. С целью получения материалов с варьируемыми магнитоэлектрическими свойствами активно изучаются твёрдые растворы на основе BiFeO_3 , получаемые замещением атомов висмута атомами лантана или редкоземельных элементов. Исследование твёрдых растворов на основе BiFeO_3 при замене атомов железа на другие атомы соответствующей валентности ограничена в силу малой растворимости даже в случае тех катионов, у которых в октаэдрических позициях ионный радиус близок к ионному радиусу Fe^{3+} . Применение техники синтеза при высоком давлении позволяет расширить область растворимости. В ряде случаев получают метастабильные перовскитные фазы только путём закалки при высоком давлении, которые при нормальном давлении могут существовать в широкой области температур ([8] и ссылки в ней).

Целью работы является определение условий синтеза при высоком давлении твердых растворов перовскитов-мультиферроиков в системе $(1-x)\text{BiFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3 - x\text{NdFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$, установление закономерностей изменения характеристик кристаллической структуры, диэлектрических и магнитных свойств в зависимости от состава с учетом композиционного упорядочения.

Цель работы основывается на предпосылке о возможности образования не содержащих свинца твердых растворов мультиферроиков-перовскитов в системе $(1-x)\text{BiFe}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3 - x\text{NdFe}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ при синтезе в условиях высокого давления и температур. Предполагается, что в данной системе возможно существование составов с температурами сегнетоэлектрического и магнитного фазовых переходов близкими по значению. Кроме того для отдельных составов ожидается упорядочение катионов в *B*-подрешетке, приводящим к изменению магнитных и дипольных характеристик.

Синтез керамики проводился в два этапа. На первом этапе проводился помол смеси порошков заданного состава исходных оксидов Bi_2O_3 , Nd_2O_3 , Fe_2O_3 и Cr_2O_3 марки «ос. ч.» в шаровой мельнице с добавлением этанола. Затем, после сушки, порошки прессовались в таблетки, которые проходили термообработку при температуре 870 °С в течение 15 мин. при нормальном давлении.

Для характеристики фазового состава продукта синтеза при нормальном давлении, так и керамики, синтезированной при высоком давлении, проводились рентгенодифракционные исследования с использованием автоматизированного рентгеновского дифрактометра ДРОН-3 в монохроматизированном $\text{CuK}\alpha$ – излучении.

Рентгенофазовый анализ показал, что продукт синтеза при нормальном давлении представляет собой в основном смесь двух фаз (рисунок 1): фазы на основе γ -фазы Bi_2O_3 (силеничная фаза) и перовстиной фазы.

Получаемый продукт после первого этапа синтеза служил шихтой для второго этапа – синтеза при высоком давлении, который проводился при давлении 4–6 ГПа и температурах 1000–1250 °С. Продолжительность синтеза составляла 5 мин.

Синтез под высоким давлением проводился на прессовой установке ДО-138. Для получения давления на образце использовался аппарат высокого давления типа «наковальня с лункой» из сплава ВК-6. Аппарат состоит из двух дисковых матриц с углублениями на рабочих торцах. В углубления устанавливается катлитный контейнер с синтезируемым образцом. Образец предварительно помещён в графитовый нагреватель и экраны, предотвращающие его сгорание. Давление в реакционной зоне создается в результате сжатия контейнера и герметизации его за счет сил трения как в материале контейнера, так и на поверхности контакта его с матрицами. Материал контейнера создаёт всестороннее квазигидростатическое давление на образец [9]. К аппаратам подаётся напряжение синтеза.

На рисунке 2 в качестве примера представлен участок рентгеновского дифракционного спектра для керамики $(1-x)\text{BiFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3 - x\text{NdFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ состава $x = 0.6$, синтезированной при высоком давлении.

По данным рентгеновских дифракционных спектров определены параметры элементарной ячейки перовскитной неполярной *Pnma* фазы TP $(1-x)\text{BiFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3 - x\text{NdFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ в зависимости от состава (рисунок 3).

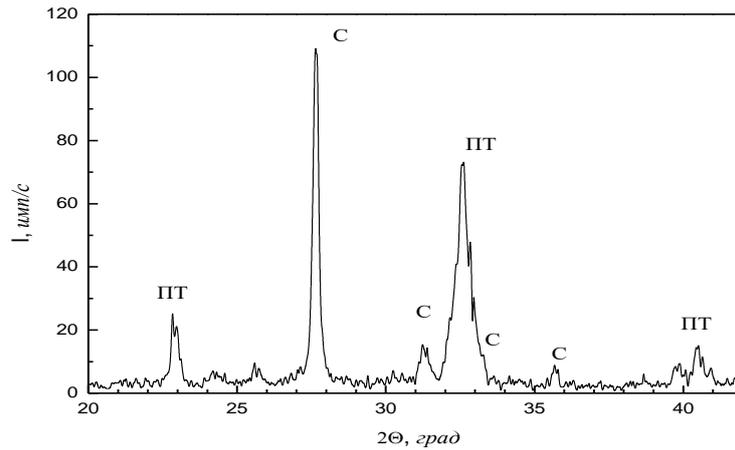


Рисунок 1 – Участок рентгеновского дифракционного спектра керамики нормального давления $(1-x)\text{BiFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3 - x\text{NdFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ состава $x = 0.4$.
Дифракционные линии силицитной фазы обозначены символом С, а перовскитной фазы – ПТ

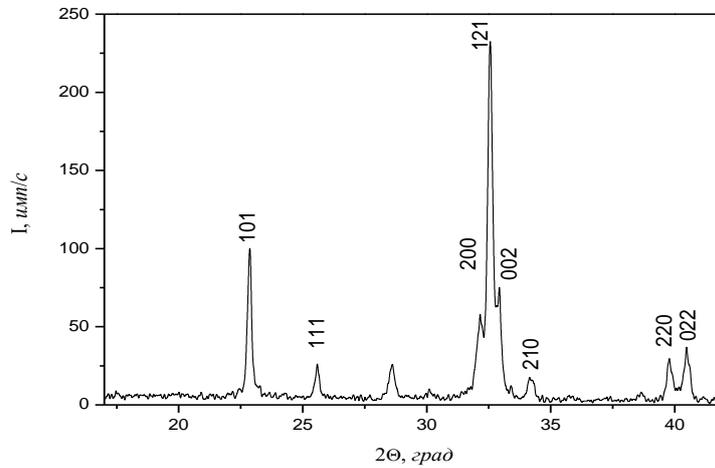


Рисунок 2 – Участок рентгеновского дифракционного спектра керамики высокого давления $(1-x)\text{BiFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3 - x\text{NdFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ состава $x = 0.6$

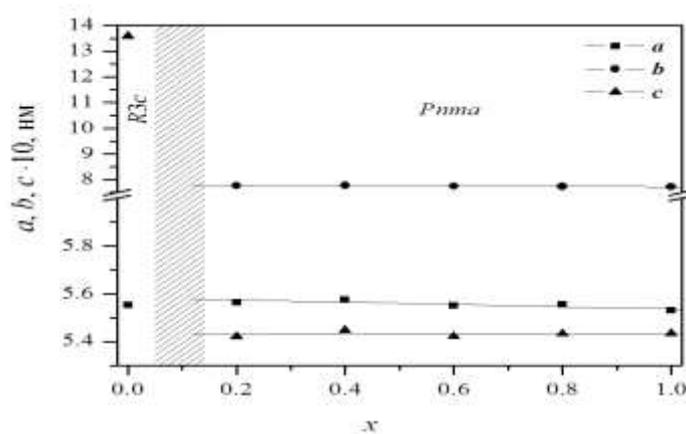


Рисунок 3 – Концентрационная зависимость параметров элементарной ячейки для керамики высокого давления ПР $(1-x)\text{BiFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3 - x\text{NdFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$

Как видно из приведенного рисунка, параметры a и c близки по значению и слабо возрастают по мере увеличения доли содержания Nd в системе. Параметр b при этом линейно уменьшается. По параметрам a , b и c подсчитан объем приведенной ячейки ($V_p = (abc)/Z$), где $Z = 4$ – число формульных единиц в элементарной ячейке. На рисунке 4 представлена найденная зависимость V_p от доли содержания Nd.

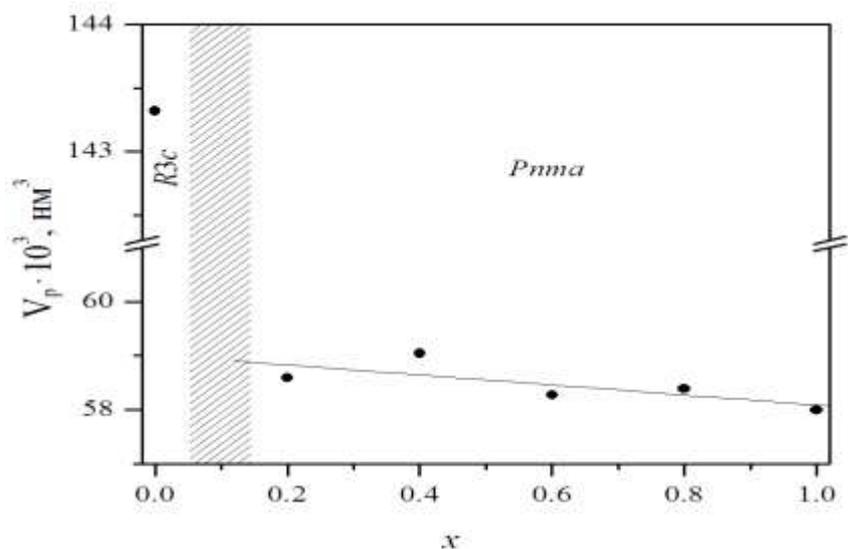


Рисунок 4 – Концентрационная зависимость объёма приведённой ячейки V_p для керамики высокого давления ТР $(1-x)\text{BiFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3 - x\text{NdFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$

Установлено, что симметрия кристаллической решетки синтезированных при высоком давлении ТР $(1-x)\text{BiFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3 - x\text{NdFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ со структурой перовскита зависит от состава. В области составов $x < x_c$ (предполагается, что $x_c < 0.2$) ТР имеют ромбоэдрическую кристаллическую структуру ($R3c$), а в области $x > x_c$ – неполярную орторомбическую структуру (пр. гр. $Pnma$). В области с $x = x_c$ наблюдается концентрационный фазовый переход, который сопровождается скачкообразным уменьшением объема приведенной ячейки V_p . Величина $V_p(x)$ для фазы с орторомбической структурой линейно уменьшается с увеличением доли содержания Nd в системе. Очевидно, что такое поведение объема приведенной ячейки связано с тем, что радиус иона Nd^{3+} меньше ионного радиуса Bi^{3+} .

Список литературы

1. Polarization Reversal and Memory in A Multiferroic Material Induced by Magnetic Fields / N. Hur [et al.] // Nature. – 2004. – Vol. 429. – P. 392–395.
2. Eerenstein, W. Multiferroic and Magnetoelectric Materials / W. Eerenstein, N. D. Mathur, J. F. Scott // Nature. – 2006. – Vol. 442. – P. 759–765.
3. Cheong, S.-W. Multiferroics: A Magnetic Twist for Ferroelectricity / S.-W. Cheong, M. Mostovoy // Nat. Mater. – 2007. – Vol. 6. – P. 13–20.
4. Spaldin, N. A. Multiferroics: Progress and Prospects in Thin Films / N. A. Spaldin, R. Ramesh // Nat. Mater. – 2007. – Vol. 6. – P. 21–29.
5. Fiebig, M. Revival of the Magnetoelectric Effect / M. Fiebig // J. Phys. D : Appl. Phys. – 2005. – Vol. 38. – P. R123–R152.
6. Magnetic control of large room-temperature polarization / A. Kumar [et al.] // J. Phys. : Condens. Matter. – 2009. – Vol. 21. – P. 382204(1–20).
7. Пятаков, А. П. Магнитоэлектрические материалы и мультиферроики / А. П. Пятаков, А. К. Звездин // УФН. – 2012. – Т. 182. – С. 593–620.
8. Belik, A. A. Polar and nonpolar phases of BiMO_3 : A review / A. A. Belik // J. Solid Stat. Chem. – 2012. – Vol. 195. – P. 32–40.
9. Мазуренко, А. М. Устройство для физико-химических исследований при высоких давлениях и температурах / А. М. Мазуренко. – М.: Наука, 1978. – С. 144–147.

Ceramics of solid solutions were synthesized under conditions of high pressures (4–6 GPa) and temperatures of 1000–1250 °C $(1-x)\text{BiFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3 - x\text{NdFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ with a perovskite structure. The concentration dependences of the volume and unit cell parameters of the solid solutions are presented.

Геккель Владимир Сергеевич, магистрант Института подготовки научных кадров НАН Беларуси, Минск, Беларусь, vovo2@tut.by.

Радюш Юрий Владимирович, заведующий лабораторией физики твёрдого тела ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», кандидат физико-математических наук, доцент, Минск, Беларусь, radyush@physics.by.

Научный руководитель – **Радюш Юрий Владимирович**, заведующий лабораторией физики твёрдого тела ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», кандидат физико-математических наук, доцент, Минск, Беларусь, radyush@physics.by.

ГОЛОГРАФИЧЕСКАЯ ДИАГНОСТИКА БЫСТРОПРОТЕКАЮЩЕГО ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ ПЛАЗМЕННОГО ОБЛАКА В ХОДЕ ЛАЗЕРНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА МАТЕРИАЛЫ

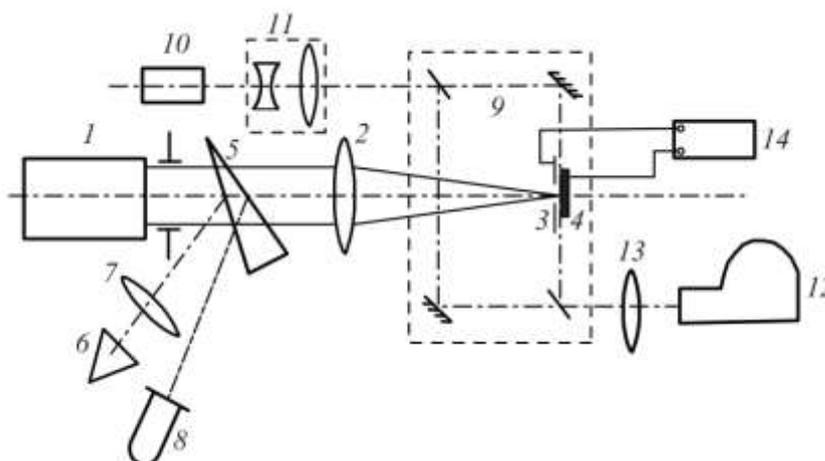
Представлен метод скоростной голографической диагностики плазмы, возникающей в ходе лазерного воздействия на материалы. Предложена методика автоматизированной обработки интерферограмм средствами MATLAB, что позволяет достичь положительного эффекта, заключающегося в значительной экономии ресурсов и времени, выделяемых на обработку данных, полученных в ходе эксперимента.

При воздействии световых потоков на поверхность твёрдого тела большой интерес вызывает изучение закономерностей изменения рельефа твёрдых тел в процессе их облучения импульсным лазерным излучением. В целом исследование взаимодействия лазерного импульса с образцом представляет собой трудоемкий процесс. Он включает в себя запись быстропротекающего процесса образования плазменного облака вблизи поверхности образца, оценку влияния на него внешних факторов, например электромагнитного поля, изучение рельефа поверхности кратера, образовавшегося на поверхности образца.

Процессы, происходящие во время воздействия на объект лазерного импульса длительностью порядка 1 мс. и сразу после него, описаны в [1; 2]. Методика исследования формы поверхности образовавшегося на пластине кратера описана в [2; 3].

При изучении влияния электрических полей различной напряженности (от 0 до 10^6 В/м) на пространственную и временную эволюцию лазерной плазмы, возникающей при воздействии миллисекундных лазерных импульсов на поверхности металлов, была использована экспериментальная установка (рис. 1). Излучение рубинового лазера ГОР-100М, работавшего в режиме свободной генерации (длительность импульса $\tau \sim 1,2$ мс, длина волны 0,694 мкм), пройдя через фокусирующую систему, направлялось через отверстие в электроде на образец, который сам являлся вторым электродом. Образец располагался в воздухе при давлении 10^5 Па. Диаметр полученного таким образом пятна излучения с резкими краями варьировался в ходе экспериментов от 1 до 2 мм.

Для изучения пространственной и временной эволюции лазерного факела в ходе воздействия лазерного излучения на образец использовался метод скоростной голографической киносъемки. Межэлектродный промежуток помещался в одно из плеч интерферометра Маха-Цендера. Интерферометр освещался излучением рубинового лазера (длина волны $\lambda = 0,694$ мкм), работавшего в режиме свободной генерации. Длительность импульса излучения зондирующего лазера составляла $\tau \sim 400$ мкс. Селекция поперечных мод зондирующего лазера осуществлялась диафрагмой, помещенной внутри резонатора, а продольных – эталоном Фабри-Перо, использовавшимся в качестве выходного зеркала. Зондирующее излучение направлялось в коллиматор, позволявший получать параллельный световой пучок диаметром до 3 см, что позволило наблюдать за развитием пароплазменного облака.



1 – рубиновый лазер ГОР-100М ($\lambda = 0,694$ мкм); 2 – фокусирующая система; 3, 4 – электроды;
4 – исследуемая поверхность образца; 5 – стеклянный клин;
6 – измеритель энергии ИМО-2Н; 7 – объектив; 8 – фотоэлемент ФЭК-14; 9 – интерферометр Маха-Цендера;
10 – рубиновый лазер ($\lambda = 0,694$ мкм); 11 – коллиматор; 12 – СФР-1М; 13 – объектив; 14 – высоковольтный источник

Рисунок 1 – Оптическая схема экспериментальной установки

Интерферометр состыкован со скоростной фоторегистрирующей камерой СФР-1М, плоскость фотопленки в которой была сопряжена с меридиональным сечением воздействующего на образец лазерного луча при помощи объектива. Скоростная камера работала в режиме лупы времени. Описанная схема позволяла регистрировать развернутые во времени голограммы сфокусированного изображения лазерного факела. Полученные при этом изображения интерферограмм имеют временное разрешение не хуже 1 мкс (время экспозиции одного кадра) и пространственное разрешение по полю объекта примерно 50 мкм.

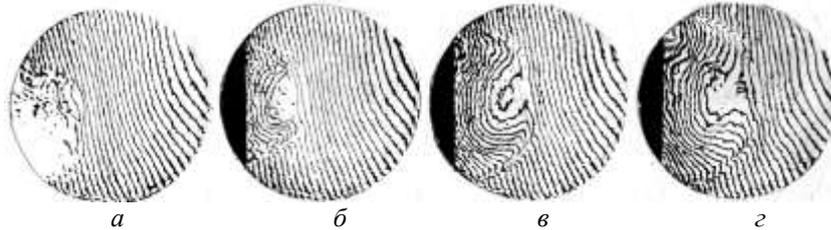


Рисунок 2 – Интерферограммы лазерной плазмы в момент времени 9,6 (а), 16 (б), 19,2 (в) и 22,4 (г) мкс после начала лазерного воздействия при давлении окружающего образец газа $P = 10^5$ Па

Зарегистрированные интерферограммы были использованы для расчета полей показателя преломления лазерной плазмы и связанных с ними полей распределения электронной плотности по методике, подробно рассмотренной в [4].

Наличие светлых и темных полос обусловлено сдвигом фаз между световой волной, прошедшей через объект (плазменное облако), и опорной волной (волной сравнения). Следующим этапом были вычисления по изображению величины смещения интерференционных полос от невозмущенного состояния, расчет изменения показателя преломления с помощью интегрального уравнения Абея и вычисление требуемых параметров плазмы.

Смещение интерференционных полос $\Delta k(x, y)$ на интерферограмме и изменение показателя преломления связаны между собой интегральным уравнением Абея [7]:

$$\Delta k(x, y) = \frac{2}{\lambda} \int_{r=y}^R [n(x, r) - n_0] \frac{r dr}{\sqrt{r^2 - y^2}}, \quad \text{где } r = \sqrt{z^2 + y^2}. \quad (1)$$

Это уравнение имеет точное решение:

$$n(x, r) - n_0 = -\frac{\lambda_l}{\pi} \int_r^R \frac{dk(x, y)/dy}{\sqrt{y^2 - r^2}} dy. \quad (2)$$

Для численного решения уравнения Абея применяется один из наиболее простых и наглядных методов, а именно метод ступенчатой аппроксимации, который часто называют методом Пирса.

Математические расчеты можно автоматизировать используя возможности пакета MATLAB и его расширений. Положительный эффект от этого заключается в значительной экономии ресурсов и времени, выделяемых на обработку данных, полученных в ходе эксперимента, а также существенно повысить точность конечного результата [5]. Сдвиг полосы в пикселях преобразуется в число полос, на которое сместилась интерференционная картина при образовании неоднородности. Для этого сдвиг полосы в пикселях делится на среднюю ширину полосы в пикселях. Средняя ширина полосы определяется как среднее расстояние между двумя соседними светлыми либо темными полосами [5].

Полученные в ходе эксперимента изображения интерферограмм записываются в соответствующий файл, откуда затем переносятся в массив данных MATLAB для возможности дальнейшей обработки средствами расширения Image Processing Toolbox. Прочитанное из файла изображение имеет формат представления данных uint8 [6]. Далее путем преобразования RGB составляющих пикселей оригинала в соответствующие им значения яркости, создается полутоновое изображение интерферограммы. Затем происходит настройка оптимальной яркости и контрастности изображения. Для подавления шумов изображение фильтруется и сглаживается. По умолчанию используется сглаживающий фильтр Гаусса с заданным стандартным отклонением распределения.

После предварительной обработки изображение преобразуется в бинарное методом отсечения по порогу яркости. Пикселы результирующего бинарного изображения принимают значения логического 0 (черный цвет), если яркость соответствующих пикселей исходного изображения меньше заданного порога, и значения логической 1 (белый цвет), если яркость соответствующих пикселей исходного изображения больше либо равна заданному порогу. Порог задается в диапазоне от 0 до 1 и по умолчанию автоматически вычисляется с использованием метода Оцу [7]. При необходимости значение порога может быть задано вручную.

Данные исследования важны при изучении закономерностей изменения рельефа и структуры твёрдых тел в процессе их облучения импульсным лазерным излучением с различными спектральными, энергетическими и пространственно-временными характеристиками, оценке влияния различных внешних факторов на ход обработки материалов.

Перспективным является применение методов голографической интерферометрии с использованием цифровых средств регистрации с высоким разрешением, компьютерным анализом полученных опытным путём голографических интерферограмм и построением фазового портрета, позволяющим визуализировать фазовый рельеф деформации.

Список литературы

1. Васильев, С. В. Влияние электрического поля на приповерхностные процессы при лазерной обработке материалов / С. В. Васильев, А. Ю. Иванов // Квантовая электроника. – 2012. – Т. 42, № 2. – С. 170–174.
2. Васильев, С. В. Оптическая визуализация топографии кратера, образующегося при действии лазерного импульса на твердый образец / С. В. Васильев, А. Ю. Иванов, А. М. Ляликов // Квантовая электроника. – 1993. – Т. 20, № 6. – С. 616–618.
3. Губаревич, И. К. Визуализация формы поверхности в реальном времени с регулированием чувствительности измерения / И. К. Губаревич, А. М. Ляликов // Оптика и спектроскопия. – 1996. – Т. 80, № 6. – С. 948–952.
4. Апанасов, А. М. Взаимодействие концентрированных потоков лазерного излучения с трещиной в стали / А. М. Апанасов // Физика и химия обработки материалов. – 2000. – № 4. – С. 34–38.
5. Даукша, А. Ю. Автоматизация вычисления смещения интерференционных полос от невозмущенного состояния средствами MATLAB [Электронный ресурс] / А. Ю. Даукша, В. В. Григуть // Физика конденсированного состояния : материалы XXVI междунар. науч.-практ. конф. аспирантов, магистрантов и студентов. (Гродно, 18 апр. 2018 г.) / ГрГУ им. Янки Купалы, физ.-техн. фак. – Гродно : ГрГУ, 2018. – С. 154–155.
6. 8-bit unsigned integer arrays [Electronic resource] : MathWorks – Support. – Mode of access: <https://www.mathworks.com/help/matlab/ref/uint8.html>. – Date of access: 21.02.2018.
7. Otsu, N. A threshold selection method from gray-level histograms / N. Otsu // IEEE transactions on systems, man, and cybernetics. – 1979. – Vol. 9, № 1. – P. 62–66.

The method of high-speed holographic diagnostics of plasma arising during laser action on materials is presented. A technique for automated processing of interferograms by means of MATLAB is proposed, which makes it possible to achieve a positive effect, which consists in a significant saving of resources and time allocated for processing the data obtained during the experiment.

Губаревич Игорь Константинович, аспирант физико-технического факультета Гродненского государственного университета имени Янки Купалы, Гродно, Беларусь, i.gubarevich@grsu.by.

Научный руководитель – *Васильев Сергей Валерьевич*, доцент кафедры электротехники и электроники физико-технического факультета Гродненского государственного университета имени Янки Купалы, кандидат физико-математических наук, Гродно, Беларусь, s.vasilijev@grsu.by.

УДК 538.911

Н. О. ДЕМЕНЧУК

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕПЛОВЫХ ПОЛЕЙ В ЦИРКОНИИ И МЕДИ ПОСЛЕ ПЛАЗМЕННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ

Проведено численное моделирование тепловых полей температуры и скоростей охлаждения в меди и цирконии, необходимых для формирования аморфных структур.

Сплавы, состоящие из циркония и меди, при определенных условиях обработки могут быть переведены в аморфную фазу, которая характеризуется отсутствием дальнего порядка, а также отсутствием трансляционных элементов симметрии. По структуре аморфное состояние эквивалентно жидкому, а по характеру теплового движения – кристаллическому.

Сплавы на основе циркония, относятся к классу перспективных объектов современного материаловедения. Связано это с наличием у данных сплавов уникальных свойств: высокий показатель прочности на разрыв, высокая коррозионная стойкость, низкое значение упругих модулей. Совокупность перечисленных выше свойств играет важную роль в современном технологическом производстве конструкционных и функциональных материалов. Необходимо отметить, что указанные характеристики сплавов на основе Zr проявляются преимущественно в нанокристаллическом (аморфном) состоянии. В отличие от кристаллического, аморфное состояние характеризуется отсутствием строгой периодичности расположения атомов в микрообъекте на больших расстояниях [1]. Считается, что в аморфном металлическом сплаве, элементарная ячейка, характерная для кристаллического состояния, также сохраняется [2].

Сплавы на основе «цирконий – переходной металл – редкоземельный металл» являются широко исследуемыми и находят свое применение в качестве защитных покрытий, работающих в агрессивных средах и испытывающих высокие механические напряжения, а также используются для изготовления биоматериалов, применение которых возможно в протезировании и создании медицинских приборов [3].

Традиционным методом формирования сплавов с аморфной структурой является скоростная закалка из расплава, в результате которой образуются металлические образцы в виде фольг. Однако данный метод является малоприменимым для формирования таких сплавов на основе тугоплавких металлов. В настоящей работе предлагается использовать метод импульсного высокоэнергетического воздействия компрессионными плазменными потоками, позволяющими обеспечить плавление и последующую скоростную кристаллизацию тонкого приповерхностного слоя, толщина которого может достигать десятки микрон. Плазменному воздействию при различных плотностях поглощенной энергии подвергались образцы технического чистого циркония с предварительно нанесенным покрытием меди. Как известно, сочетание таких металлов позволяет осуществить переход в аморфное состояние наиболее простым способом. В результате плазменного воздействия сформированы приповерхностные слои в цирконии, концентрация меди в которых определяется толщиной переплавленного слоя, а следовательно, плотностью поглощенной энергии. Формирование аморфной фазы было выявлено с помощью рентгеноструктурного анализа.

Как известно [4], формирование аморфных структур осуществляется вследствие кристаллизации из расплава при достаточно высоких скоростях его охлаждения (свыше 10^7 К/с). Современные методы получения таких сплавов связаны преимущественно с кристаллизацией расплавов на быстро вращающихся металлических поверхностях. Однако в результате таких подходов формируется ленточный материал в виде тонкой фольги и применим он в основном для легкоплавких соединений. В настоящей работе предложен подход формирования аморфного состояния двухкомпонентного сплава на основе циркония и меди путем импульсного высокоэнергетического воздействия компрессионными плазменными потоками, длительность которого составляет 100 мкс, а передаваемые плотности энергии достигают десятков Дж/см². Ряд предыдущих исследований показал, что подобного рода воздействие на поверхность материала приводит к его быстрому нагреву свыше температуры плавления и последующему скоростному охлаждению вследствие интенсивного теплоотвода на объем нерасплавленной части. Как указывалось выше, основным параметром, обеспечивающим формирование аморфной структуры, является скорость охлаждения расплава, в связи с чем в данной работе проводилось численное моделирование пространственного и временного распределения температуры в цирконии и меди после воздействия компрессионными плазменными потоками. С этой целью решалось классическое уравнение теплопроводности для различных плотностей поглощенной энергии и толщины материала. Полученные результаты скоростей охлаждения расплавов меди и циркония после плазменного воздействия показаны на рисунках 1 и 2.

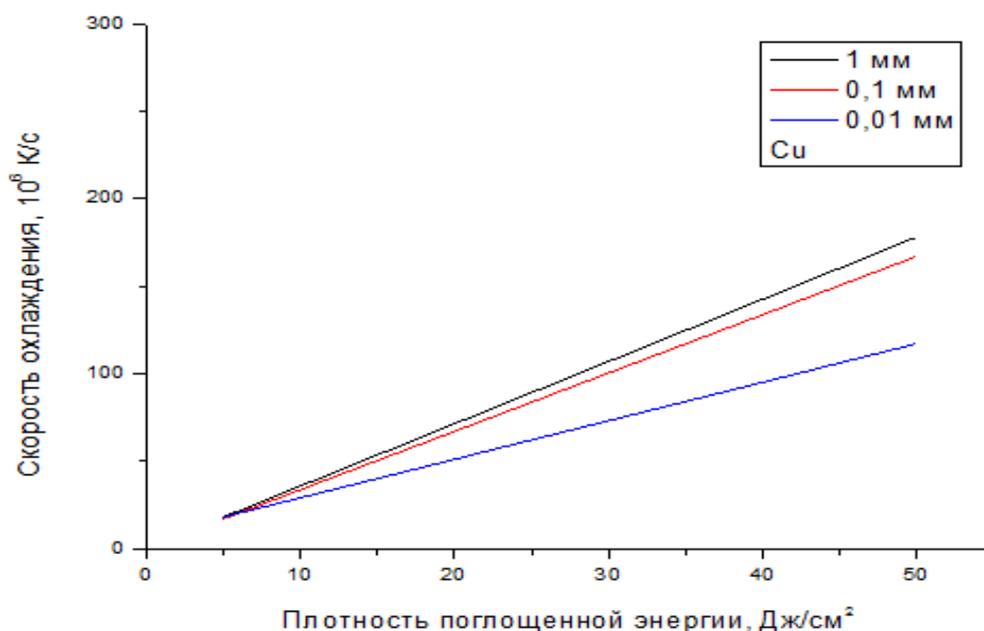


Рисунок 1 – Зависимость скорости охлаждения Cu от плотности поглощённой энергии

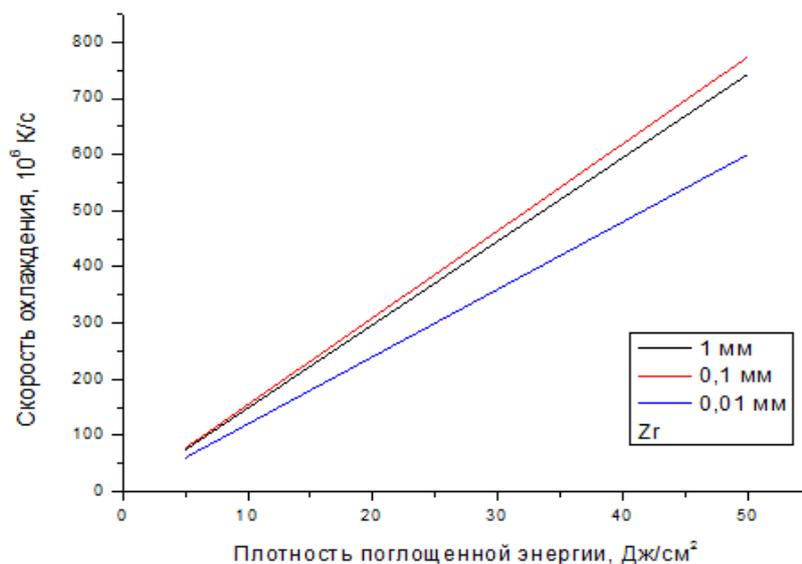


Рисунок 2 – Зависимость скорости охлаждения Zr от плотности поглощённой энергии

Из полученных результатов следует, что при повышении плотности поглощенной энергии от 5 до 50 Дж/см² скорости охлаждения расплавов меди и циркония увеличиваются. Это является следствием того, что при увеличении поглощенной энергии повышается температура приповерхностного слоя и толщина расплава, а объем нерасплавленной части практически не изменяется. Более того, расплавы меди и циркония характеризуются различными значениями скоростей охлаждения. Так, в расплаве меди скорость охлаждения варьируется от $2 \cdot 10^7$ К/с до $20 \cdot 10^7$ К/с, в то время как скорости охлаждения циркония находятся в интервале от $1 \cdot 10^8$ К/с до $7,5 \cdot 10^8$ К/с. Такое отличие в скоростях охлаждения обусловлено меньшим значением температуропроводности циркония ($0,86 \cdot 10^{-5}$ м²/с) по сравнению с температуропроводностью меди ($9,9 \cdot 10^{-5}$ м²/с).

Помимо этого, обнаружено, что на скорость охлаждения расплава оказывает влияние толщина обрабатываемого образца. Согласно результатам, представленных на рисунках 1 и 2, при увеличении толщины образца от 0,01 до 1 мм происходит увеличение скорости охлаждения. Это происходит вследствие увеличения объема нерасплавленной части металла как объема для стока тепловой энергии с приповерхностного нагретого слоя.

Таким образом, в работе показано, что использование компрессионных плазменных потоков может обеспечить температурные условия, необходимые для формирования аморфной фазы на основе циркония и меди.

Список литературы

1. Петров, А. Л. Структура и свойства неупорядоченных твердых тел : учеб. пособие / А. Л. Петров, А. А. Гаврилюк, С. М. Зубрицкий. – Иркутск, 2004.
2. Золотухин, И. В. Физические свойства аморфных металлических материалов / И. В. Золотухин. – М. : Metallurgia, 1986. – 176 с.
3. Zhang, T. Amorphous (Ti, Zr, Hf)–Ni–Cu ternary alloys with a wide supercooled liquid region / T. Zhang, A. Inoue, T. Masumoto // Mater. Sci. Eng. A. – 1994. – Vol. 181. – P. 1423–1426.
4. Atomistic theory for predicting the binary metallic glass formation / J. H. Li [et al.] // Mater. Sci. Eng. R. – 2011. – Vol. 72. – P. 1–28.

The numerical modeling of the temperature distribution and cooling rate in zirconium and copper requiring for amorphous state formation are made in the present work.

Деменчук Наталья Олеговна, студентка 3-го курса физического факультета Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь, natalia.demenchuk@yandex.by.

Научный руководитель – *Шиманский Виталий Игоревич*, кандидат физико-математических наук, доцент, Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь, shymanskiv@mail.ru.

А. С. ДОВГАЛЮК

СТРУКТУРА ДВУХФАЗНОГО СПЛАВА W/Cu, СИНТЕЗИРОВАННОГО КОМПРЕССИОННЫМИ ПЛАЗМЕННЫМИ ПОТОКАМИ

Изучена структура легированного вольфрама. Образцы вольфрама, покрытые тонким слоем меди, обрабатывались компрессионными плазменными потоками. В результате подобной обработки был получен двухфазный сплав W/Cu.

Вольфрам и его сплавы рассматриваются как перспективные материалы для первой стенки термоядерного реактора, однако вследствие неустойчивостей в плазме происходит её взаимодействие со стенкой, что приводит к структурным превращениям в поверхностном слое вольфрама и вызывает деградацию его физико-механических свойств [1]. Для повышения физико-механических характеристик вольфрама используют метод формирования сплавов на его основе. Однако ввиду большой разницы между температурами плавления вольфрама и легирующих компонентов, традиционные методы формирования сплавов, например, с помощью литейных технологий, для него малоприменимы. Поэтому в данной работе предлагается сформировать сплав W-Cu при помощи импульсного высокоэнергетического плазменного воздействия, которое позволяет осуществить плавление компонентов сплава [2]. Выбор меди в качестве легирующего элемента обусловлен более высокой теплопроводностью меди по сравнению с вольфрамом, что позволит повысить эффективность теплоотвода при «срыве» плазмы в камере термоядерного реактора и снизить уровень термических напряжений в приповерхностном слое. Таким образом, целью настоящей работы являлось изучение структурно-фазового состояния системы W-Cu, подвергнутой высокоэнергетическому плазменному воздействию.

В работе использовались образцы технически чистого вольфрама размером 10×10 мм и толщиной 2 мм, на поверхность которых наносилось покрытие меди толщиной около 1 мкм. Полученные системы обрабатывались компрессионными плазменными потоками (КПП), генерируемыми в магнитоплазменном компрессоре компактной геометрии в среде остаточного газа (азота) при давлении 400 Па. Длительность разряда составляла 100 мкс. Напряжение на системе конденсаторов составляло 4,0 кВ, что позволяло, изменяя расстояние между поверхностью образца и срезом электродов (L) от 8 до 12 см, изменять плотность поглощенной энергии в пределах, необходимых для плавления как покрытия меди, так и части подложки вольфрама. Фазовый состав модифицированного приповерхностного слоя изучался с помощью рентгеноструктурного анализа на дифрактометре Rigaku Ultima IV в медном излучении (длина волны 0,154178 нм) в геометрии Брэгга-Брентано. С помощью растровой электронной микроскопии проводился анализ морфологии поверхности.

Воздействие КПП с выбранными энергетическими режимами приводит к плавлению поверхностного слоя, вследствие чего происходит изменение его морфологии. Так, на РЭМ-изображении исходного состояния (рисунок 1а) можно заметить наличие капельной фазы меди, сформированной при напылении покрытия, а также особенности рельефа поверхности, совпадающего с полосами шлифовки подложки вольфрама. После воздействия КПП при $L = 12$ см происходит частичное плавление поверхностного слоя, о чем свидетельствует сохранение капельной фазы и сглаживание поверхности (рисунок 1б). Увеличение расстояния L до 8 см при воздействии КПП имеет место полное плавление поверхности (рисунок 1в). На соответствующем РЭМ-изображении можно заметить совокупность разориентированных трещин, появление которых обусловлено скоростным процессом охлаждения и кристаллизации, способствующих возникновению высокого уровня термоупругих напряжений, превосходящих предел прочности материала.

В результате плавления приповерхностного слоя системы Cu/W происходит перемешивание двух компонент сплава в жидкофазном режиме [3]. При проведении фазового анализа с помощью рентгеноструктурного анализа в модифицированном слое обнаружены фазы меди и вольфрама (рисунок 2). Согласно равновесной диаграмме состояния меди и вольфрама полностью нерастворимы друг в друге как в жидкой, так и в твердой фазе. Действительно, на полученных рентгенограммах обнаружены дифракционные рефлексы, соответствующие фазам меди и вольфрама. Также на рентгенограммах можно увидеть снижение интегральной интенсивности дифракционных линий меди с повышением плотности поглощенной энергии, что указывает на уменьшение ее объемного содержания в анализируемом слое, причем при максимальной плотности поглощенной энергии (при $L = 8$ см) дифракционные линии меди не обнаружены.

Согласно равновесной диаграмме состояния вольфрам и медь полностью нерастворимы друг в друге как в жидком, так и в твердом состояниях. Тем не менее неравновесные процессы кристаллизации расплавленного приповерхностного слоя после импульсного воздействия плазменным потоком, способствуют частичному растворению атомов меди в кристаллической решетке вольфрама и последующему формированию твердого раствора W(Cu). Таким образом, в результате воздействия КПП происходит формирование двухфазного сплава W(Cu)-Cu.

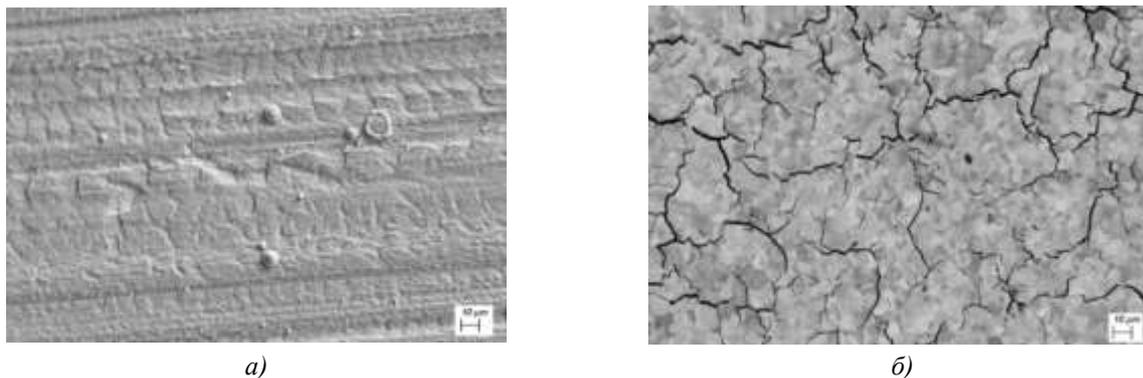


Рисунок 1 – РЭМ-изображения поверхности системы Cu/W в исходном состоянии (а) и после воздействия КПП при $L = 8$ см (б)

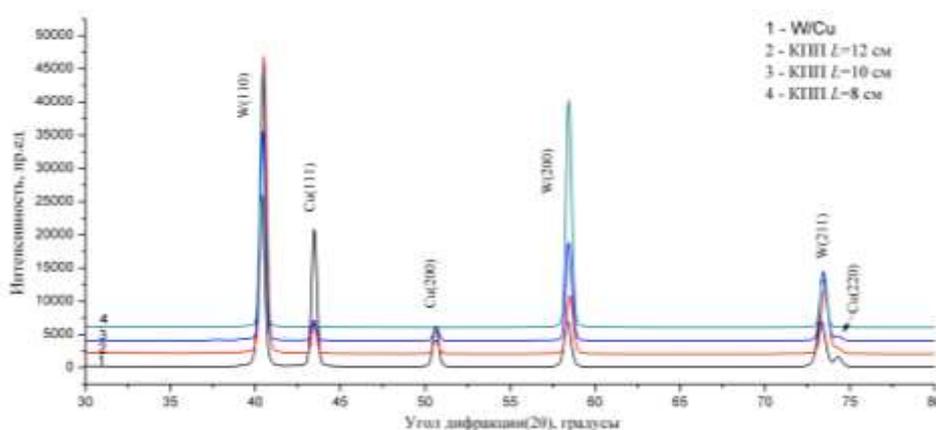


Рисунок 2 – Рентгеновские дифрактограммы Cu/W после воздействия КПП

Таким образом, в работе показана возможность формирования сплава вольфрам – медь при помощи воздействия компрессионными плазменными потоками.

Список литературы

1. V. Philipps, Journal of Nuclear Materials, 415 (2011) S2.
2. Модификация материалов компрессионными плазменными потоками / В. В. Углов [и др.]. – Минск : БГУ, 2013.
3. Конвективный массоперенос в поверхностных слоях титана, подвергнутого воздействию компрессионными плазменными потоками. Физика и химия обработки материалов / В. В. Углов [и др.]. – 2012. – № 6. – С. 31–39.

The structure of the tungsten alloyed with copper atoms by means of compression plasma flows impact are presented. The plasma influence on the samples the two-components alloyed was produced.

Довгальук Анастасія Сергеевна, студентка физического факультета Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь, dovgalyukna@gmail.com.

Научный руководитель – *Шиманский Виталий Игоревич*, кандидат физико-математических наук, доцент, Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь, shymanskiv@mail.ru.

УДК (335.34+535.37):577.3

О. Н. ДУДИНОВА, А. Н. СОБЧУК, В. Ю. ПЛАВСКИЙ

ЗАКОНОМЕРНОСТИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ПРОТОПОРФИРИНА ІХ С ТЕТРАМЕРНЫМ ФЕРМЕНТОМ АЛКОГОЛЬДЕГИДРОГЕНАЗОЙ

Изучены закономерности комплексообразования в буфере динатриевой соли протопорфирина ІХ с лиофилизированной алкогольдегидрогеназой, выделенной из дрожжей. Исследования проводились с помощью спектрофотометрических, спектрально-люминесцентных, кинетических и поляризационных методов.

Интерес к изучению комплексов свободных (безметалльных) порфиринов с биополимерами обусловлен выявленной в последние годы способностью указанных тетрапирролов выступать в качестве молекул-мишеней, ответственных, с одной стороны, за реализацию эффектов фотостимуляции (фотобиомодуляции) функциональных свойств клеток животных (включая их половые продукты), а с другой стороны – за реализацию бактерицидного действия света (гибель микробных клеток) [1–3]. При этом эффекты как стимулирующего действия света, так и светоиндуцированного подавления роста патогенов могут быть обусловлены генерацией молекулами безметалльных порфиринов активных форм кислорода, способных в зависимости от концентрации выполнять как сигнальную (регуляторную) функцию, так и вызывать грубую деструкцию биологических структур. Такая разнонаправленная роль активных форм кислорода обусловлена функционированием животных клеток в условиях поддержания на определенном уровне окислительно-восстановительного баланса. Изменение (в том числе светом) такого баланса (окислительно-восстановительного состояния) может модулировать биологические процессы. Все это свидетельствует о необходимости изучения фотофизических и сенсibiliзирующих характеристик эндогенных молекул (то есть молекул, синтезируемых самой клеткой), обладающих фотодинамическими свойствами. Вместе с тем хорошо известно, что как в тканях животных, так и в бактериальных клетках указанные фотосенсибилизаторы находятся не в свободном состоянии, а в составе комплексов с молекулами биополимеров. Такое комплексообразование способно сильно изменить фотофизические и сенсibiliзирующие свойства молекул пигментов как за счет изменения их агрегатного состояния, так и за счет изменения микроокружения.

Еще одна причина повышенного интереса к изучению комплексов вышеуказанных фотосенсибилизаторов с молекулами биополимеров обусловлена тем, что активные формы кислорода (прежде всего синглетного кислорода) в первую очередь будут взаимодействовать с теми макромолекулами, возле которых фотосенсибилизатор локализован. Данный вывод следует из очень короткого времени жизни синглетного кислорода в водных средах и соответственно очень малой длиной (10–20 нм) его пробега в биологических структурах. Однако к настоящему времени способность эндогенных фотосенсибилизаторов порфиринового ряда образовывать комплексы с биологическими макромолекулами мало изучена [4; 5].

В настоящей работе исследовались закономерности комплексообразования в буфере динатриевой соли протопорфирина IX (PpIX) с лиофилизированной алкогольдегидрогеназой (АДГ), выделенной из дрожжей. Фермент представляет собой тетрамер молекулярной массой 141 кДа, содержащий 4 одинаковые субъединицы. Растворы готовились в 0,01 М фосфатном буфере, pH 7,4 и в диметилсульфоксиде. Изучение образования комплексов молекул фермента с сенсibiliзатором проводилось спектрофотометрическими, спектрально-люминесцентными, кинетическими и поляризационными методами.

Характерная особенность спектра поглощения раствора PpIX в буфере (рис. 1а) – наличие интенсивной полосы на границе УФ и видимого диапазона (полоса Soret, $\lambda_{\text{макс}} = 377$ нм); кроме этого в УФ и видимом диапазоне регистрируются несколько полос более слабой интенсивности (полоса в области 280 нм, и Q-полосы в области 460–700 нм). Максимум спектра поглощения АДГ (рис. 1б) расположен в УФ области, $\lambda_{\text{макс}} = 280$ нм, и обусловлен поглощением аминокислотных остатков триптофана, тирозина и фенилаланина.

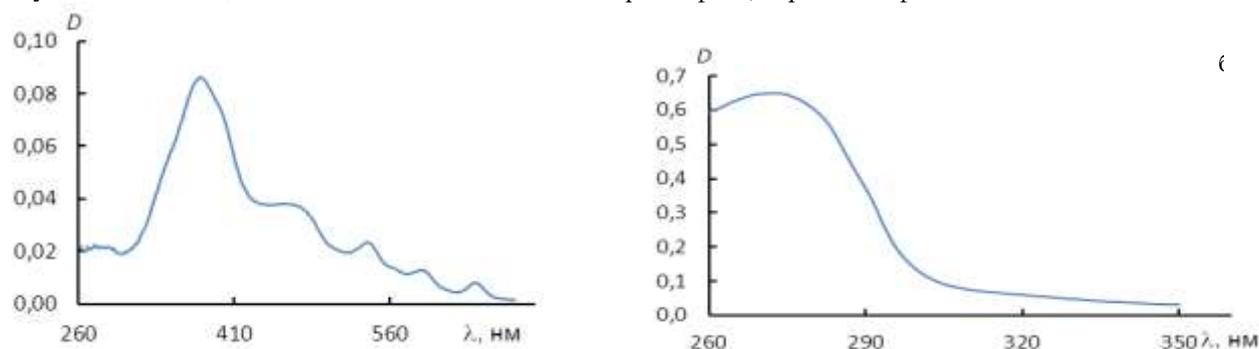


Рисунок 1 – Спектры поглощения PpIX (а) и АДГ (б) в буфере при концентрациях: $C_{\text{PpIX}} = 1,33 \cdot 10^{-6}$ М, $C_{\text{АДГ}} = 2,66 \cdot 10^{-6}$ М

Как показали исследования, взаимодействие PpIX с молекулами АДГ приводит к образованию их совместного равновесного комплекса. При этом встраивание PpIX в структуру макромолекулы АДГ сопровождается изменением спектров поглощения и флуоресценции красителя: в спектре поглощения для полосы Soret (рис 2а) характерно смещение в область больших длин волн ($\Delta\lambda = 14$ нм), а спектру флуоресценции (рис 2б) свойственно bathochromic смещение ($\Delta\lambda = 14$ нм). Встраивание пигмента в белковую глобулу сопровождается практически двукратным увеличением его квантового выхода флуоресценции: если для PpIX в буфере $\phi = 0,015 \pm 0,001$, то для формы красителя, связанной с АДГ $\phi = 0,028 \pm 0,001$.

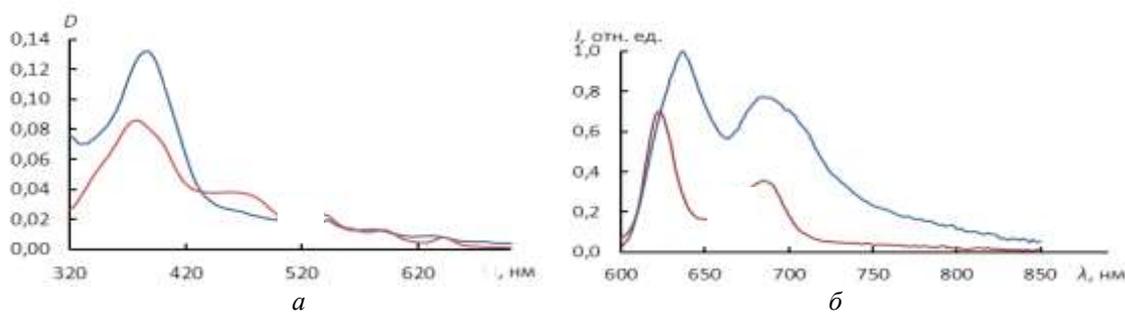


Рисунок 2 – Спектры поглощения (а) и флуоресценции (б) РрІХ (1) и его комплекса с АДГ(2)

Определенная информация о взаимодействии РрІХ с триптофановыми аминокислотными ферментами может быть получена при исследовании закономерности тушения люминесценции АДГ при встраивании в ее структурную глобулу молекул красителя (рис. 3). Как видно из рис. 3а, внесение РрІХ в раствор АДГ приводит к снижению интенсивности триптофановой флуоресценции макромолекулы ($\lambda_{\text{возб}} = 295$ нм), причем тушение в длинноволновой части спектра более эффективное, чем на коротковолновом склоне полосы флуоресценции фермента. По этой причине при увеличении концентрации РрІХ наблюдается все большее смещение максимума спектра флуоресценции в коротковолновую область. Возможные причины такого непропорционального тушения могут быть: изменение конформации белковой макромолекулы, индуцированное связыванием красителя; различная эффективность тушения флуоресценции триптофанилов, локализованных в разных участках белковой глобулы в силу гетерогенности их спектральных характеристик, вариативности расстояния от тушителя и различия углов между направлением дипольных моментов переходов в доноре (триптофане) и акцепторе (РрІХ) электронного возбуждения.

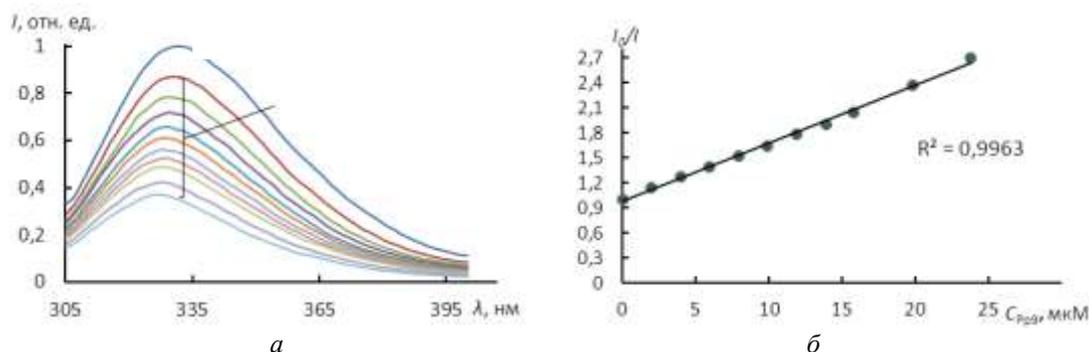


Рисунок 3 – Тушение люминесценции АДГ при добавлении РрІХ разной концентрации (а); зависимость тушения интенсивности флуоресценции АДГ от концентрации РрІХ в координатах Штерна–Фольмера (б)

Количественные данные, отражающие зависимость тушения интенсивности флуоресценции АДГ (I_0 / I) от концентрации РрІХ, представлены на рис. 3б (I_0 и I – интенсивность флуоресценции триптофановых аминокислотных остатков АДГ в отсутствии и присутствии РрІХ). В исследованном диапазоне концентраций зависимость $I_0 / I = f(C_{\text{PrIX}})$ описывается уравнением Штерна-Фольмера: $I_0 / I = 1 + K_{\text{туш}} C_{\text{PrIX}}$, где $K_{\text{туш}}$ – константа тушения. Линейный характер данной зависимости подтверждается значением регрессионного коэффициента ($R^2 = 0,996$), близким к единице. Как известно, хорошая аппроксимация зависимости $I_0 / I = f(C_{\text{PrIX}})$ линейной функцией свидетельствует об определяющем вкладе в снижение интенсивности флуоресценции одного из двух механизмов: либо статического, либо динамического. Учитывая, что длительность затухания остается практически неизменной, можно предположить, что определяющий вклад дает статическое тушение. Это позволяет определить параметры ассоциации РрІХ–АДГ: константа ассоциации $K_{\text{ас}} = K_{\text{туш}} = 8,7 \cdot 10^4 \text{ М}^{-1}$ и число участков связывания $n = 1$. Таким образом, каждая субъединица, входящая в состав тетрамерной молекулы АДГ, образует комплекс с одной молекулой РрІХ.

Образование равновесных комплексов АДГ-РрІХ также подтверждается наблюдаемым приростом для растворов АДГ-РрІХ полосы с максимумом в области 280 нм (соответствующей максимуму в спектре поглощения АДГ) в спектре возбуждения флуоресценции порфирина. Это указывает на индуктивно-резонансный перенос энергии электронного возбуждения с триптофанилов на РрІХ. Отметим, что увеличение интенсивности флуоресценции по мере смещения длины волны от 300 нм к 250 нм в спектре возбуждения растворов РрІХ в отсутствие АДГ обусловлено наличием собственного поглощения красителя в УФ диапазоне.

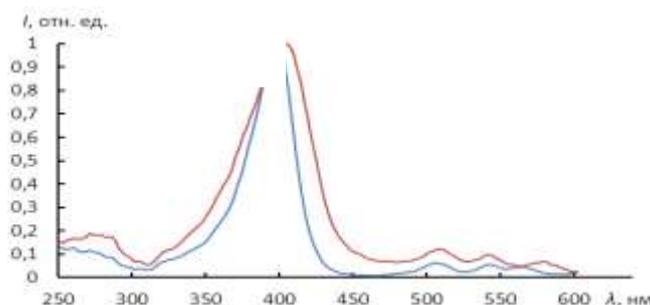


Рисунок 4 – Спектры возбуждения флуоресценции PpIX (1) и его комплекса с АДГ

Исследования показали, что при встраивании PpIX в белковую глобулу отмечается также некоторое увеличение степени поляризации флуоресценции красителя ($p = 0,11$). Вместе с тем такое увеличение p представляется не столь значительным при связывании красителя с достаточно большой белковой молекулой. По всей видимости, относительно низкое значение степени поляризации флуоресценции красителя при комплексообразовании с АДГ обусловлено достаточно большим значением длительности затухания флуоресценции тетрапиррола ($\langle \tau \rangle = 14,4$ нс), а также высокой сегментарной подвижностью локусов фермента, в которых локализован краситель.

Таким образом, исследования показали, что каждая субъединица, входящая в состав тетрамерной молекулы АДГ, образует комплекс с одной молекулой протопорфирина; константа ассоциации $K_{ac} = 8,7 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}$. Выраженных пигмент-пигментных взаимодействий между молекулами, связанными с различными субъединицами одной макромолекулы, не обнаружено.

Список литературы

1. Porphyrins and flavins as endogenous acceptors of optical radiation of blue spectral region determining photoinactivation of microbial cells / V. Y. Plavskii [et al.] // J. Photochem Photobiol B : Biology. – 2018. – Vol. 183. – P. 172–183.
2. Comparative effect of low intensity laser radiation in green and red spectral regions on functional characteristics of sturgeon sperm / V. Y. Plavskii [et al.] // Photochem Photobiol. – 2020 – Vol. 96, № 6. – P. 1294–1313.
3. Effect of continuous wave, quasi-continuous wave and pulsed laser radiation on functional characteristics of fish spermatozoa / V. Y. Plavskii [et al.] // J Photochem Photobiol B : Biology. – 2021. – Vol. 216. – P. 112112.
4. Experimental and computational characterization of photosensitized conformational effects mediated by protoporphyrin ligands on human serum albumin / J. Hu [et al.] // Photochem Photobiol Sciences. – 2017. – Vol. 16, № 5. – P. 694–710.
5. Закономерности комплексообразования хлорина еб и тетра (p-карбоксифенил) порфирина с малатдегидрогеназой / В. Ю. Плавский [и др.] // Журнал прикладной спектроскопии. – 2005. – Т. 72, № 1. – С. 111–118.

The aim of this study was to determine binding of the protoporphyrin ditrium salt with lyophilized alcohol dehydrogenase isolated from yeast. The study was carried out using spectrophotometric, spectral-luminescent, kinetic and polarization methods.

Дудинова Ольга Николаевна, аспирант Института физики имени Б. И. Степанова Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь, o.n.dudinova@gmail.com.

Собчук Андрей Николаевич, Институт физики имени Б. И. Степанова Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь, sobchuk@ifanbel.bas-net.by.

Плавский Виталий Юльянович, кандидат физико-математических наук, Институт физики имени Б. И. Степанова Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь, v.plavskii@ifanbel.bas-net.by.

Научный руководитель – *Плавский Виталий Юльянович*, кандидат физико-математических наук, Институт физики имени Б. И. Степанова Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь, v.plavskii@ifanbel.bas-net.by.

УДК 544.22+537.31/.32

Я. Ю. ЖУРАВЛЁВА

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ ($0.02 \leq x \leq 0.20$)³

Твердофазным методом получена керамика состава $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ ($x = 0,02; 0,05; 0,10; 0,20$), изучено влияние частичного изовалентного замещения бария стронцием на кристаллическую структуру, электротранспортные свойства

³Работа выполнена в рамках подпрограммы «Физика конденсированного состояния и создание новых функциональных материалов и технологий их получения» ГПНИ «Материаловедение, новые материалы и технологии».

и термическую стабильность керамики. Установлено, что частичное замещение бария на стронций приводит к уменьшению параметров элементарной ячейки, соответствующей тетрагональной перовскитной структуре полученных твердых растворов, повышению подвижности слабосвязанного кислорода, содержащегося в их структуре, возрастанию электропроводности и понижению коэффициента термо-ЭДС.

Слоистый феррокобальтит неодима-бария $\text{NdBaFeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$ относится к группе кислороддефицитных слоистых перовскитов (общая формула $A'A''B''V''\text{O}_{5+\delta}$, где A' – редкоземельный элемент (РЗЭ), A'' – щелочноземельный элемент (ЩЗЭ), B' , B'' – 3-d металлы), отличающихся варьированностью содержания кислорода ($0 \leq \delta \leq 1$) в своей структуре, благодаря чему проявляют обширный перечень свойств: магнитных, электротранспортных и диэлектрических и находят практическое применение в различных областях науки и техники, в частности, в качестве, катодных материалов средне- и высокотемпературных твердооксидных топливных элементов, высокотемпературных термоэлектриков [1], химических полупроводниковых сенсоров газов и катализаторов окисления углеводородов [2].

Электротранспортные и электрохимические характеристики керамики на основе слоистого феррокобальтита неодима-бария могут быть улучшены за счет частичного замещения ионов редкоземельных, щелочноземельных и переходных металлов в ее структуре [3]. Целью настоящей работы являлось изучение влияния изовалентного замещения бария стронцием на кристаллическую структуру, термическую стабильность и электротранспортные свойства твердых растворов $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$ ($x = 0,02; 0,05; 0,10; 0,20$).

Указанные твердые растворы были получены твердофазным методом из Nd_2O_3 (НО-Л), BaCO_3 (ч.), SrCO_3 (ч.), Fe_2O_3 (ос.ч.), CuO (ч.д.а.), Co_3O_4 (ч.), которые смешивали в среде этилового спирта в заданных стехиометрических соотношениях при помощи мельницы Pulverizette 6.0 (Fritsch), прессовали и отжигали на воздухе в течение 40 ч при 1173 К. Спеченные образцы подвергали измельчению, повторному помолу и прессованию в формы параллелепипедов с размерами $5 \times 5 \times 30$ мм, после чего их спекали на воздухе при температуре 1223 К ($x = 0,02$ и $0,05$), 1248 К ($x = 0,1$) и 1273 К ($x = 0,2$) в течение 9 часов. В связи с тем, что полученные образцы после отжига оказались недостаточно плотными, всю керамику подвергли дополнительному отжигу при 1273 К в течение 9 часов.

Исследование кристаллической структуры образцов проводили с помощью рентгенофазового анализа (РФА) (дифрактометр Bruker D8 XRD Advance ($\text{CuK}\alpha$ -излучение)), по результатам которого было установлено, что исследуемые образцы были однофазными и характеризовались тетрагональной структурой (пр. гр. симм. $P4/mmm$), собственной слоистым перовскитам, причем параметры элементарной ячейки ожидаемо уменьшались с ростом степени замещения бария стронцием, незначительно изменяясь в пределах $a = 3,903 - 3,914 \text{ \AA}$, $c = 7,707 - 7,715 \text{ \AA}$ (табл. 1). По массе и геометрическим размерам была определена кажущаяся плотность образцов, которая изменялась в пределах $4,84 - 5,62 \text{ г/см}^3$, уменьшаясь с ростом степени замещения x . Относительная плотность составила 73–84%. Значения открытой пористости образцов ($P_{\text{откр}}$), определенной по водопоглощению, составляли 10% ($x = 0,02$), 8% ($x = 0,05$), 12% ($x = 0,1$) и 21% ($x = 0,2$). Значения закрытой пористости образцов ($P_{\text{закр}}$) составили 8% ($x = 0,02$), 8% ($x = 0,05$), 5% ($x = 0,1$) и 6% ($x = 0,2$). Таким образом, частичное замещение бария стронцием приводит к заметному возрастанию открытой и незначительному уменьшению закрытой пористости образцов.

Исследование термической стабильности полученных твердых растворов производилось на воздухе (интервал температур 300–1100 К, скорость нагрева $5^\circ\text{C}/\text{мин.}$, термоаналитическая система TGA/DSC-1/1600 HF). Было установлено, что начиная с температур 610–650 К до 1100 К наблюдалось незначительное уменьшение массы образцов в пределах 0,25–0,75%, связанное с выделением из образцов в окружающую среду слабосвязанного кислорода. Причем с ростом степени замещения бария на стронций величина потери массы образцами возрастала, а температура начала потери массы уменьшалась, что может быть связано с повышением подвижности анионной подрешетки в структуре образцов.

Таблица 1 – Параметры кристаллической структуры (a , c , V), степень тетрагонального искажения ($c/2a$), рентгенографическая ($\rho_{\text{хрд}}$) и кажущаяся ($\rho_{\text{каж}}$) плотность твердых растворов $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$.

x	$a, \text{ \AA}$	$c, \text{ \AA}$	$V, \text{ \AA}^3$	$c/2a$	$\rho_{\text{хрд}}, \text{ г/см}^3$	$\rho_{\text{каж}}, \text{ г/см}^3$
0,02	3,913	7,715	118,1	0,9860	6,72	5,54
0,05	3,914	7,711	118,1	0,9851	6,70	5,62
0,10	3,911	7,707	117,9	0,9853	6,67	5,54
0,20	3,903	7,708	117,5	0,9876	6,63	4,84

Удельную электропроводность (σ) и коэффициент термо-ЭДС (S) керамики определяли на воздухе в интервале температур 300–1100 К перпендикулярно оси прессования по методикам [3; 4]. До измерений электрических свойств на поверхности образцов формировали серебряные электроды путем вжигания серебряной пасты при 1100 К в течение 5 мин. Электропроводность образцов носила при небольших

температурах – полупроводниковый, а при повышенных – металлический характер, проходя через максимум в интервале температур 710–735 К. С ростом степени замещения наблюдался рост удельной электропроводности, при этом максимальное значение было зафиксировано для состава $\text{NdBa}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{FeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$ и составило 111,6 См/см при температуре 710 К. Коэффициент термо-ЭДС образцов, определяемый относительно серебра, во всем исследованном интервале температур был положительным. Это говорит о том, что исследованные производные слоистого феррокобальтита неодима-бария являются проводниками p -типа и носителями заряда в них выступают «дырки». Температурная зависимость коэффициента Зеебека для всех образцов проходила через минимум вблизи 650–750 К. С ростом степени замещения бария стронцием величина коэффициента термо-ЭДС уменьшалась. Наименьшее значение S наблюдалось для образца состава $\text{NdBa}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{FeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$.

Рост электропроводности и понижение коэффициента Зеебека образцов связано с закономерным изменением энергетических составляющих указанных процессов. Из линейных участков зависимостей $\ln(\sigma \cdot T) = f(1/T)$ и $S = f(1/T)$ были рассчитаны величины кажущейся энергии активации проводимости (E_σ) и энергия активации носителей заряда (E_s), которые составили 0,167–0,203 эВ и 0,038–0,054 эВ соответственно. Энергию активации миграции носителей заряда рассчитывали как $E_m = E_\sigma - E_s$. Указанные величины приведены в табл. 2.

Из данных табл. 2 видно, что при замещении бария стронцием наблюдается тенденция к уменьшению энергетических характеристик, определяющих процессы электропереноса, что говорит о более легком их протекании при введении стронция в состав феррокобальтита неодима-бария.

Таблица 2 – Параметры электропереноса в твёрдых растворах $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$.

x	σ_{\max} , См/см	S_{\min} , мкВ/К	E_m , эВ	E_σ , эВ	E_s , эВ
0,02	98,3	32,1	0,143	0,190	0,047
0,05	110,7	30,8	0,159	0,203	0,044
0,10	111,6	37,8	0,146	0,200	0,054
0,20	111,6	23,9	0,129	0,167	0,038

Таким образом, частичное изовалентное замещение бария стронцием в структуре $\text{NdBaFeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$ приводит к уменьшению параметров элементарной ячейки, уменьшению закрытой пористости, повышению открытой пористости и подвижности слабосвязанного кислорода в структуре образцов, уменьшению коэффициента термо-ЭДС и увеличению удельной электропроводности. Высокое значение удельной электропроводности, а также значительная подвижность кислородной подрешетки позволяет рассматривать исследованные твердые растворы на основе слоистого феррокобальтита неодима-бария в качестве перспективных катодных материалов для среднетемпературных твердооксидных топливных элементов.

Список литературы

1. Klyndyuk, A. I. Perovskite-Like Oxides 0112 Type: Structure, Properties, and Possible Applications / A. I. Klyndyuk // *Advances in Chemistry Research*. Vol. 5 / ed. by J. C. Taylor // Nova Science Publishers. – New York. – 2010. – P. 59–105.
2. Сенсорные и каталитические свойства твердых растворов на основе YBaCuFeO_5 / Е. А. Чиждова [и др.] // *Новейшие достижения в области импортозамещения в химической промышленности и производстве строительных материалов* : материалы Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 26–28 нояб. 2003 г. – Минск : БГТУ, 2003. – С. 317–319.
3. Klyndyuk, A. I. Structure and Properties of Solid Solutions of $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{BaCoFeO}_{5+\delta}$ / A. I. Klyndyuk, E. A. Chizhova // *Glass Physics and Chemistry*. – 2012. – Vol. 38, № 2. – P. 234–239.
4. Клындюк, А. И. Кристаллическая структура, тепловое расширение и электропроводность слоистых оксидов $\text{LnBa}(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Cu})_2\text{O}_{5+\delta}$ (Ln= Nd, Sm, Gd) / А. И. Клындюк, Е. А. Чиждова // *Физика и химия стекла*. – 2014. – Т. 40, № 1. – С. 158–163.

Ceramics with the composition $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$ ($x=0,02; 0,05; 0,10; 0,20$) were obtained by the solid-phase method; the effect of partial isovalent substitution of barium by strontium on the crystal structure, electrical transport properties, and thermal stability of ceramics were examined. It was found that partial substitution of barium by strontium leads to a decrease of the unit cell parameters of tetragonal perovskite structure of the obtained solid solutions, an increase in the mobility of weakly bound oxygen contained in their structure, an increase in electrical conductivity and a decrease in the thermo-EMF coefficient.

Журавлёва Яна Юрьевна, магистрант факультета химической технологии и техники Белорусского государственного технологического университета, Минск, Беларусь, Yana.guravleva@mail.ru.

Научный руководитель – **Клындюк Андрей Иванович**, доцент кафедры физической, коллоидной и аналитической химии Белорусского государственного технологического университета, кандидат химических наук, Минск, Беларусь, klyndyuk@belstu.by.

Д. А. ЗЕРНИЦА

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ТЕКСТУРЫ В БЕССВИНЦОВЫХ ФОЛЬГАХ Sn-Zn, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ СВЕРХБЫСТРОГО ЗАТВЕРДЕВАНИЯ ИЗ РАСПЛАВА С РАЗНЫМИ СКОРОСТЯМИ ВРАЩЕНИЯ КРИСТАЛЛИЗАТОРА

Представлены результаты исследования текстуры быстрозатвердевших фольг сплавов Sn-х мас. % Zn ($x = 50; 75$), полученных с разными скоростями вращения кристаллизатора. Приведены результаты расчёта полюсных плотностей дифракционных линий и параметра кристаллической решётки быстрозатвердевших сплавов.

Свинец и его сплавы считаются опасными для окружающей среды из-за токсичности свинца, поэтому в соответствии с директивами RoHS был введён запрет на их использование. Среди припоев, которые не содержат вредных компонентов, сплавы системы олово-цинк вызывают повышенный интерес для исследователей, поскольку обладают рядом положительных свойств [1–3]. Несмотря на то, что цинк в системе Sn-Zn имеет свойство окисляться с образованием определённых продуктов коррозии, что снижает надёжность паяных соединений и приводит к плохой смачиваемости, ряд исследований подтверждают возможность использования бинарных сплавов Sn-Zn в качестве легкоплавких покрытий и припоев при условии выбора оптимального состава припоя и условий его получения. Сверхбыстрое затвердевание, относящееся к ресурс- и энергосберегающей технологии, позволяет изготавливать сплавы в виде фольг толщиной до 100 мкм, которые по свойствам отличаются от сплавов, полученных традиционными методами литья [4–6]. Высокие скорости охлаждения способствуют образованию новых метастабильных фаз, уменьшению микросегрегаций, формированию неравновесных структур с измельчёнными фазами и однородному распределению компонентов в твёрдых растворах. Цель настоящей работы заключается в определении влияния скорости вращения кристаллизатора на изменение текстуры быстрозатвердевших фольг сплавов Sn-Zn.

В работе исследовались сплавы Sn-х мас. % Zn ($x = 50; 75$). Для проведения исследования сплавы получали из исходных компонентов чистотой не менее 99,99 % в кварцевых ампулах. Затем из них были изготовлены фольги путём кристаллизации капли расплава на внутреннюю поверхность медного цилиндра. Скорость охлаждения расплава, согласно расчётам, составляла не менее $5 \cdot 10^5$ К/с [7]. Исследуемая фольга имела длину 15 см, ширину – 10 мм, а толщины фольг, полученных при разных скоростях вращения кристаллизатора (10; 15; 20; 40; 50; 60; 70 об/с), получались различными и изменялись по толщине в среднем от 20 до 80 мкм. Из фольг вырезались образцы для исследований со средней части. Исследование микроструктуры быстрозатвердевших сплавов проводилось с помощью растрового электронного микроскопа LEO 1455 VP, имеющего приставки для проведения рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) и фазового анализа НКЛ EBSD Premium System Channel 5. Параметры микроструктуры определялись стереометрическим анализом (относительная погрешность не превышала 10 %). Для определения параметра кристаллической решётки и текстуры использовался дифрактометр Rigaku Ultima IV с медным анодом. Текстура фольг исследовалась методом обратных полюсных фигур. Полюсные плотности p_{hkl} дифракционных линий hkl олова 200, 101, 211, 301, 112, 400, 321, 420, 411, 312 и цинка 0002, $10\bar{1}0$, $10\bar{1}1$, $10\bar{1}2$, $10\bar{1}3$, $11\bar{2}0$, 0004, $11\bar{2}2$, $20\bar{2}0$, $20\bar{2}1$ рассчитывались по методу Харриса [8]:

$$p_{hkl} = \frac{I_{hkl}}{I_{hkl}^0} \cdot \frac{n}{\sum_{s=1}^n \left(\frac{I_{hkl}}{I_{hkl}^0} \right)_s},$$

где I_{hkl} и I_{hkl}^0 – интегральные интенсивности дифракционных линий исследуемого и эталонного образцов, n – число дифракционных линий. Измерения параметров элементарной ячейки кристаллической решётки проведены в соответствии с положением дифракционной линии 400, принадлежащей олову (относительная погрешность определения не более 0,01 %).

Рисунок 1 демонстрирует рентгенограммы быстрозатвердевших фольг оловянно-цинковых сплавов, содержащих цинк 50 мас. %. Скорость вращения кристаллизатора составляла 10; 15; 20; 40; 50; 60; 70 об/с. На всех рентгенограммах наблюдаются только две фазы: Sn и Zn. В таблице 1 приведены полюсные плотности p_{hkl} дифракционных линий олова и цинка.

Наибольшим значением характеризуется дифракционная линия 0002, что указывает на формирование текстуры (0001) в исследуемом диапазоне скоростей 10–70 об/с. Образование такой текстуры связано с тем, что плоскость 0001 является наиболее плотноупакованной, что способствует быстрому росту кристаллитов с такой ориентировкой [9; 10]. Формирование текстуры (0001) обусловлено также тем, что из всех плоскостей в решётке цинка наименьшей поверхностной энергией обладает плоскость 0001, и её формирование

энергетически выгодно. При этом полюсные плотности остальных дифракционных линий изменяются в пределах погрешности, следовательно, перестройки текстуры при изменении скорости вращения кристаллизатора не происходит. Таким образом, кристаллиты цинка с данной ориентировкой в процессе затвердевания выстраиваются преимущественно параллельно поверхности фольги. Для сплавов Sn-75 мас. % Zn поведение текстуры в диапазоне исследуемых скоростей вращения кристаллизатора аналогичное. Параметр a кристаллической решётки во всём диапазоне исследуемых частот вращения кристаллизатора для фольг сплавов Sn- x мас. % Zn ($x = 50; 75$) оставался постоянным и был равен $5,828 \text{ \AA}$.

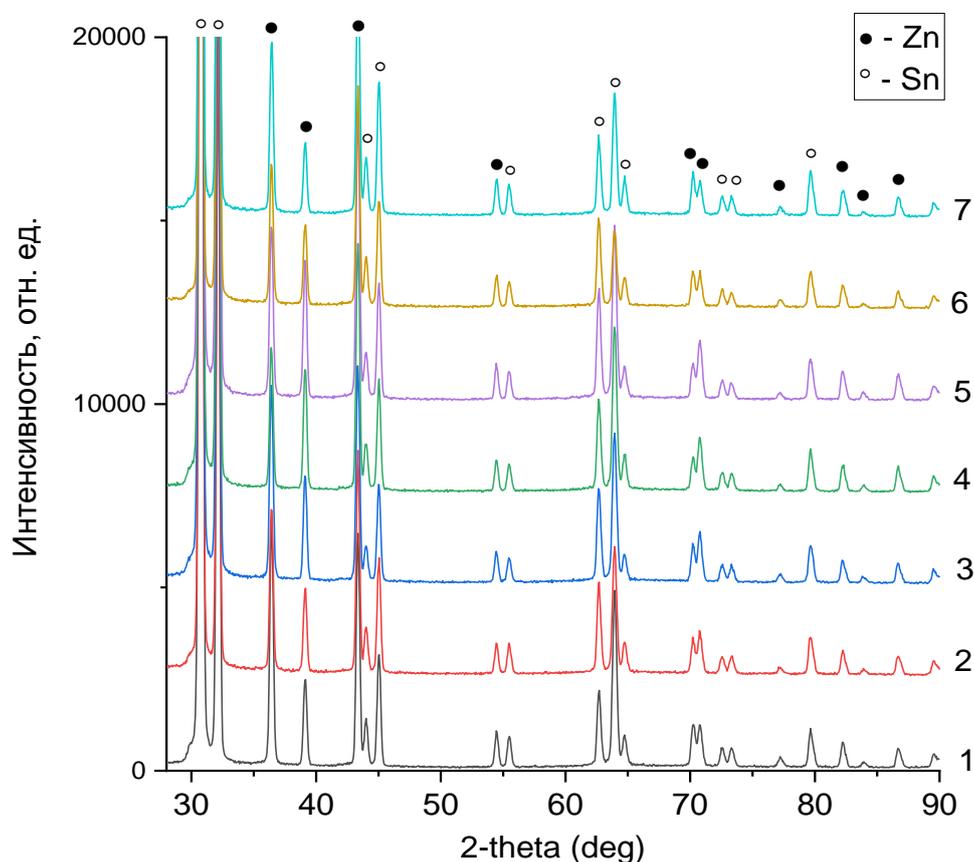


Рисунок 1 – Рентгенограммы быстрозатвердевших фольг сплавов Sn-50 мас. % Zn: 1 – 10 об./с; 2 – 15 об./с; 3 – 20 об./с; 4 – 40 об./с; 5 – 50 об./с; 6 – 60 об./с; 7 – 70 об./с

Таблица 1 – Полюсные плотности дифракционных линий фольг сплавов Sn-50 мас. % Zn

Sn	Скорость вращения кристаллизатора, об./с							Zn	Скорость вращения кристаллизатора, об./с						
	10	15	20	40	50	60	70		10	15	20	40	50	60	70
200	4,1	3,7	4,0	3,9	3,8	2,9	3,3	0002	2,5	2,0	2,1	1,6	1,7	1,8	2,1
101	1,0	1,1	1,0	1,1	1,2	1,6	1,4	10$\bar{1}$0	1,2	1,3	1,4	1,7	1,7	1,4	1,1
220	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,3	0,3	10$\bar{1}$1	0,6	0,7	0,6	0,7	0,7	0,7	0,7
211	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3	0,1	10$\bar{1}$2	0,7	0,8	0,7	0,7	0,7	0,8	0,9
301	0,2	0,3	0,2	0,2	0,2	0,3	0,3	11$\bar{2}$0	0,7	0,8	0,8	0,9	0,8	0,7	0,6
112	0,4	0,6	0,5	0,4	0,5	0,6	0,6	11$\bar{2}$2	0,6	0,7	0,6	0,6	0,6	0,7	0,7
								20$\bar{2}$1	0,7	0,8	0,8	1,0	0,9	0,8	0,9

Распределение частиц в поперечном сечении быстрозатвердевших фольг неоднородно, и зависит от скорости вращения кристаллизатора, как показано на рисунке 2. В относительно толстой быстрозатвердевшей фольге сплава Sn-50 мас. % Zn (рисунок 2а), полученной с меньшими скоростями вращения кристаллизатора

(15 об./с), формируется неоднородная по толщине фольги микроструктура, включения фаз которой имеют преимущественно вытянутую форму.

Рисунок 2б демонстрирует поперечное сечение быстрозатвердевшей фольги, полученной с более высокой скоростью вращения кристаллизатора, и выделения имеют более правильную форму, близкую к равноосной, однако существуют выделения неправильной формы. Средняя хорда случайных секущих частиц цинка в поперечном сечении фольги в зависимости от скорости вращения кристаллизатора меняется от 0,7 мкм до 0,6 мкм, следовательно, увеличение скорости вращения кристаллизатора, а значит, уменьшение толщины фольги, приводит к уменьшению выделений второй фазы в быстрозатвердевших фольгах. Следует также отметить, что объёмная доля частиц цинка в быстрозатвердевших образцах Sn-50 мас. % Zn составляла 51 % цинка, в то время как при минимальной скорости вращения кристаллизатора данный параметр уменьшался до 46 %.

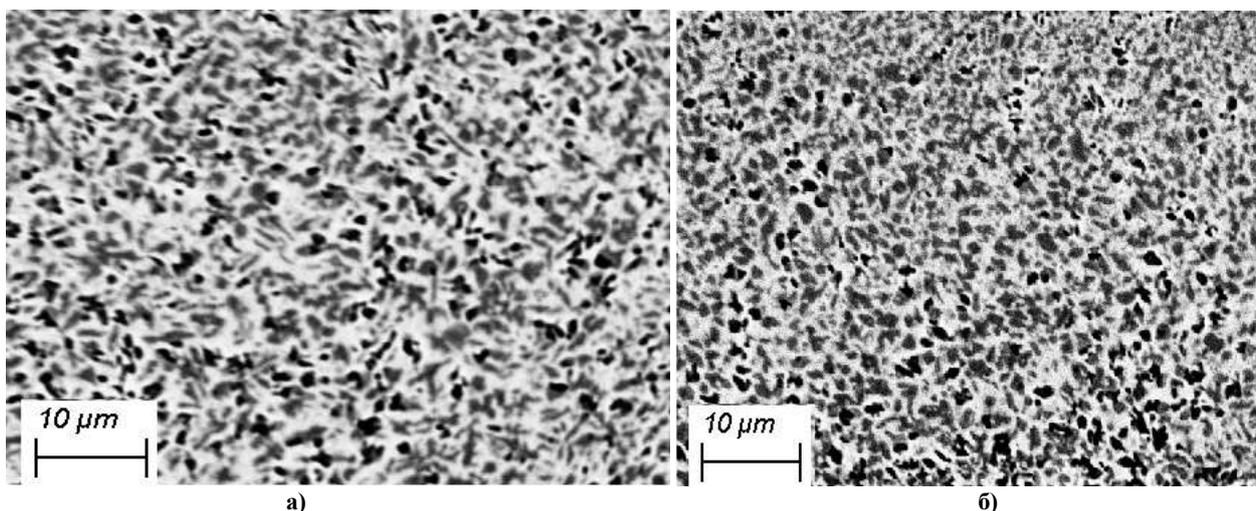


Рисунок 2 – Поперечное сечение быстрозатвердевших фольг сплавов Sn-50 мас. % Zn при разных скоростях вращения кристаллизатора:
а) 15 об./с; б) 70 об./с

Список литературы

1. Abass Ali Saleh. A comparative experimental study of hypoeutectic Sn–Zn solder alloys // International Journal of Mechanical Engineering and Technology (IJMET). Vol. 9, Is. 6, June 2018. – P. 909–915.
2. Sukanuma, K. Sn–Zn low temperature solder / K. Sukanuma, K. S. Kim // J Mater Sci: Mater Electron. – 2007. – № 18. – P. 121–127.
3. Huang, M. L. Microstructure and interfacial reaction of Sn–Zn–x(Al,Ag) near-eutectic solders on Al and Cu substrates / M. L. Huang, X. L. Hou, N. Kang, Y. C. Yang // J Mater Sci: Mater Electron. – 2014. – Vol. 25. – P. 2311–2319.
4. Kamal, M. Effect of copper addition on some properties of rapidly solidified leadfree Sn – 10 wt % Zn alloys / M. Kamal, S. A. Mazen, M. G. El-Naggar // Radiation Effects and Defects in Solids: Incorporating Plasma Science and Plasma Technology. – 2004. – May. – Vol. 159. – P. 335–344.
5. Зерница, Д. А. Формирование структуры быстрозатвердевшей фольги эвтектического сплава Sn-8,8 мас. % Zn / Д. А. Зерница, В. Г. Шепелевич // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов : межвуз. сб. науч. тр. – 2020. – Вып. 12. – С. 601–608.
6. Шепелевич, В. Г. Быстрозатвердевшие легкоплавкие сплавы / В. Г. Шепелевич. – Минск : БГУ, 2015. – 192 с.
7. Мирошниченко, И. С. Закалка из жидкого состояния / И. С. Мирошниченко. – М. : Металлургия, 1982. – 168 с.
8. Русаков, А. А. Рентгенография металлов / А. А. Русаков. – М. : Атомиздат, 1977. – 488 с.
9. Лозенко, В. В. Зёрненная и субзёрненная структура быстрозатвердевших фольг цинка и его бинарных сплавов с Cd, Sn и Sb / В. В. Лозенко, В. Г. Шепелевич // Неорганические материалы. – 2007. – Т. 43, № 1. – С. 22–26.
10. Shepelevich, V. G. Structure and properties of rapidly solidified Sn-Zn foils / V. G. Shepelevich // Inorganic Materials. – 2008. – V. 44, Is. 5. – P. 485–489.

This work presents the results of studying the texture of rapidly solidified foils of Sn-x wt. % Zn (x = 50; 75) obtained at different speeds of rotation of the mold. The results of calculating the pole densities of diffraction lines and the crystal lattice parameter of the studied rapidly solidified alloys are presented.

Зерница Денис Александрович, аспирант кафедры физики и математики физико-инженерного факультета Мозырского государственного педагогического университета имени И. П. Шамякина, Мозырь, Беларусь, dzernitsa@mail.ru.

Научный руководитель – *Шепелевич Василий Григорьевич*, профессор кафедры физики твердого тела физического факультета Белорусского государственного университета, доктор физико-математических наук, Минск, Беларусь, shepelevich@bsu.by.

П. А. КАНОЙКО

**ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИ УПРАВЛЯЕМЫЕ ЖК ЭЛЕМЕНТЫ
ДЛЯ ФАЗОВО-ПОЛЯРИЗАЦИОННОГО ПРЕОБРАЗОВАНИЯ СВЕТОВЫХ ПУЧКОВ**

На основе метода фотоориентации азокрасителя AtA-2 созданы электрически управляемые жидкокристаллические q -пластинки с топологическим зарядом $q = 1,5$ для генерации трех оптических вихревых пучков с единичным топологическим зарядом ($l = 1$). Особенности фазово-поляризационного преобразования света на основе созданного ЖК-элемента исследованы на основе схемы интерферометра Маха-Цендера. Такие устройства могут быть перспективными в приложениях фотоники и оптической передачи информации.

В последнее время большое внимание уделяется разработке и использованию Q – пластинок, которые находят широкое применение для фазово-поляризационного преобразования световых пучков [1; 2]. Азимутально анизотропные ЖК элементы при значениях набег фазы между обыкновенным и необыкновенным лучами равным $\Delta\hat{O} = \pi(2n+1)$ функционируют как полуволновая пластинка и формируют оптические вихри с величиной топологического заряда $l = -2q\mathcal{B}$, определяемым зарядом Q – пластинки – q и спиновым угловым моментом \mathcal{B} циркулярно-поляризованного света.

В работе методом фотоориентации на основе азокрасителя AtA-2 [3] созданы жидкокристаллические Q -пластинки с топологическим зарядом $q = 1,5$ в схеме несцентрированной записи. Продемонстрирована возможность создания Q -пластинок для генерации контролируемого количества оптических вихревых пучков с зарядом $l = 1$.

На рисунке 1 представлена топология распределения директора ЖК (а) и фотография созданной q -пластинки в скрещенных поляризаторах (б).

Для образования заданной топологии анизотропной структуры была создана установка, которая состоит из синего светодиода, двух управляемых вращателей (с поляризатором и образцом) и щели в виде сектора в два градуса. ЖК ячейка разбивается на 180 секторов, каждый сектор экспонировался в течение 20 секунд. Полное время экспонирования ЖК ячейки составляет 1 час 20 минут. Используемый в работе фотоориентант работает в синей области спектра и позволяет значительно сократить время экспонирования одного сектора до $t = 20$ с при удельной мощности излучения 15 мВт / см².

Для анализа фазово-поляризационного преобразования световых полей после прохождения созданного ЖК элемента была собрана установка на основе интерферометра Маха – Цендера.

На рисунке 1 представлены фотографии сечений светового пучка, прошедшего через Q -пластинку, при входной линейной (вертикальной) поляризации (а), анализатор скрещен относительно входящей поляризации (б), анализатор параллелен вектору напряженности входящего излучения (в).

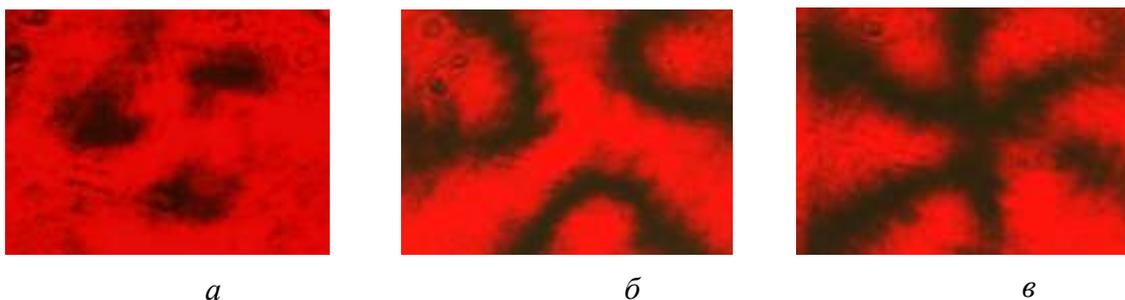


Рисунок 1 – Фотографии сечений светового пучка, прошедшего через Q - пластинку, при входной линейной (вертикальной) поляризации (а), анализатор скрещен относительно входящей поляризации (б), анализатор параллелен вектору напряженности входящего излучения (в)

Как видно из данных, представленных на рисунке 1, на фронте преобразованного пучка наблюдаются провалы интенсивности, и сложным образом меняется поляризационное его состояние.

Наличие провалов интенсивности в профиле пучка свидетельствует либо об образовании поляризационной сингулярности, либо винтовой дислокации на его волновом фронте. Формирование сингулярных световых полей (вортексов) является чисто фазовым эффектом. Азимутально либо радиально поляризованный световой пучок проявляет поляризационную сингулярность, но при этом не является

оптическим вихрем. Для более детального изучения состояния преобразованного светового поля были проведен его фазово-поляризационный анализ в схеме интерферометра Маха – Цендера, в одно из плеч которого помещался исследуемый ЖК элемент. Картины интерференционного сложения преобразованного пучка с линейно поляризованным светом представлены на рисунке 2.

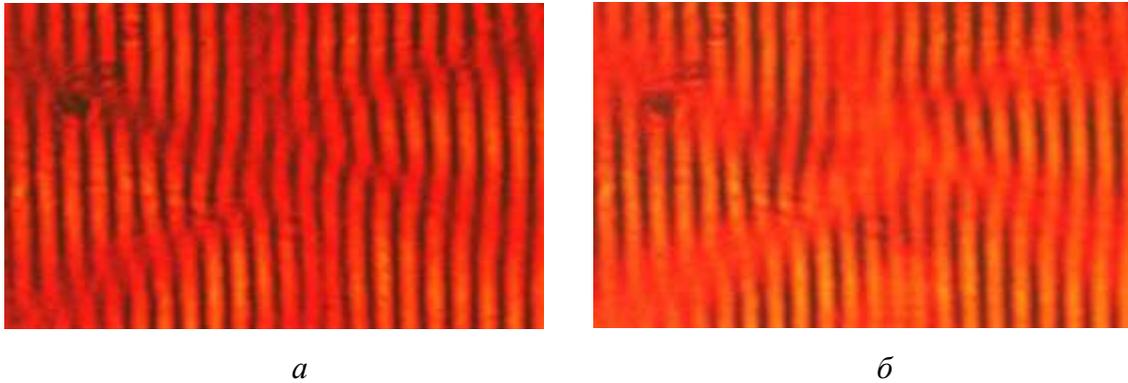


Рисунок 2 – Фотографии результата интерференции сечений светового пучка, прошедшего через Q-пластинку, при входной линейной (вертикальной) поляризации, анализатор параллелен (а), анализатор скрещен (б)

Как видно из полученных результатов (рис. 2) при взаимодействии линейно поляризованного света с нашим ЖК элементом мы имеем чисто векторную сингулярность, о чем говорит отсутствие характерных разветвлений полос интерференции.

Для возбуждения оптического вихря в сигнальное плечо интерферометра помещалась пластинка в четверть длины волны ($\lambda/4$), для формирования циркулярно-поляризованного излучения.

На рисунке 3 представлены результаты исследования фазовой сингулярности светового поля, сформированной исследуемой Q-пластинкой: распределение интенсивности света с круговой поляризацией, преобразованного q-plates (3а) и результат когерентного сложения света, преобразованного ЖК элементом, с циркулярно-поляризованным светом (левая) (б) и правая (в). На выходе интерферометра использовался линейный анализатор. Состояние поляризации пучка перед q-пластинкой контролировалось ориентацией оси фазовой пластинки $\lambda/4$.

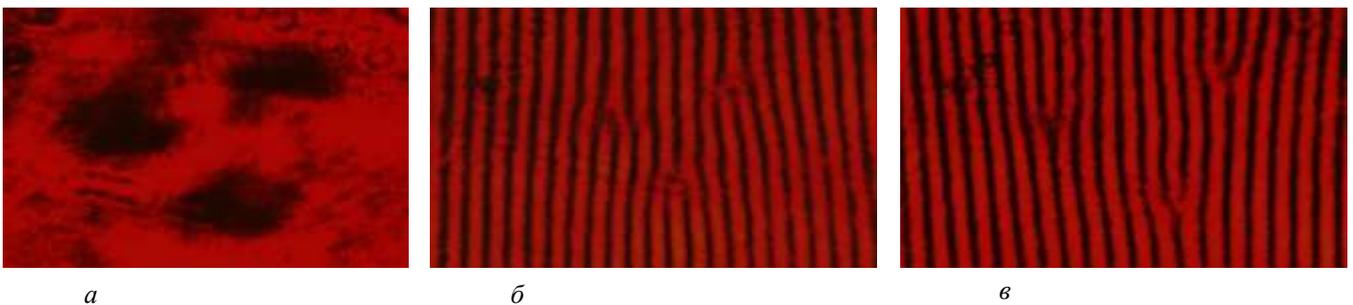


Рисунок 3 – Исследования фазовой сингулярности светового поля, сформированной исследуемой Q-пластинкой: распределения интенсивности света с круговой поляризацией, преобразованного q-пластинкой (а) и результат когерентного сложения света, преобразованного ЖК элементом, с циркулярно-поляризованным светом (левая) (б) и правая (в)

Как видно из представленных результатов исследования, на выходе созданного ЖК элемента возбуждается пучок, на волновом фронте которого имеется три фазовых сингулярности с единичным топологическим зарядом $l = 1$. В интерференционном поле наблюдаются три «вилки». При изменении направления вращения вектора поляризации возбуждающей волны (правая циркулярная – левая циркулярная) направление «вилки» меняется на противоположное.

Таким образом, разработанные электрически управляемые топологические ЖК элементы позволяют проводить поляризационно-фазовые преобразования световых пучков и преобразовывать гауссовы световые пучки в пучки с заданным количеством фазовых и поляризационных сингулярностей на волновом фронте.

Список литературы

1. Tunable liquid crystal q-plates with arbitrary topological charge / S. Slussarenko [et al.] // Optics express. – 2011. – Vol. 19, № 5. – P. 4085–4090.
2. Marrucci, L. Spin-to-Orbital Optical Angular Momentum Conversion in Liquid Crystal «q-Plates»: Classical and Quantum Applications / L. Marrucci // Mol. Cryst. Liq. Cryst. – 2012. – Vol. 561. – P. 48–56.
3. Influence of Methyl Substituents on Azo-Dye Photoalignment in Thin Films / V. S. Mikulich [et al.] // Journal of Applied Spectroscopy. – 2016. – Vol. 83. – P. 115–120.

Based on the photoorientation method of the AtA-2 azo dye, electrically controlled liquid crystal q-plates with a topological charge of $q = 1.5$ were created to generate three optical vortex beams with a single topological charge ($l = 1$). The features of the phase-polarization transformation of light based on the created LCD element are studied based on the Mach-Zehnder interferometer scheme. Such devices can be promising in applications of photonics and optical information transmission.

Канойко Павел Александрович, студент физического факультета Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь, fiz.kanoyko@bsu.by.

Научный руководитель – *Мельникова Елена Александровна*, физический факультет Белорусского государственного университета, кандидат физико-математических наук, доцент, Минск, Беларусь, Melnikova@bsu.by.

УДК 539.1.044:535.683

П. В. КАРПАЧ

ФОТОИНДУЦИРОВАННАЯ МОДУЛЯЦИЯ ПАРАМЕТРОВ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ КОМПЛЕКСОВ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК С ДИАРИЛЭТЕНАМИ⁴

Обнаружено обратимое изменение (модуляция) параметров излучения квантовых точек CdSe/ZnS в присутствии молекул фотохромных диарилэтен (ДАЭ) в толуоле, которое коррелирует с изменением интенсивности полосы поглощения фотоиндуцированной формы диарилэтен в процессе их фотохромных превращений.

Фотохромные соединения, обратимо изменяющие спектральные свойства под действием света, являются привлекательными для разработки устройств молекулярной электроники и фотоники и могут использоваться в качестве фотопереклюателей различного типа [1]. Фотоиндуцированные изменения спектров поглощения могут быть использованы в адаптивных и фотоуправляемых светофильтрах, для записи и хранения информации, а также для полностью оптической модуляции интенсивности света.

В бихромных молекулярных системах или комплексах, содержащих флуорофор и фотохромную группу, фототрансформация фотохромной группы может приводить к модуляции интенсивности флуоресценции путем изменения квантового выхода флуорофора (при индуктивно-резонансном переносе энергии (FRET) с флуорофора на фотохром) либо путем перепоглощения света флуоресценции фотохромным соединением (эффект внутреннего фильтра) [2].

В качестве флуорофора нами были использованы полупроводниковые квантовые точки (КТ) CdSe/ZnS с фотофизическими свойствами, важными для практических применений [3–5]: широкой спектральной областью возбуждения флуоресценции, узкой полосой испускания, высокой яркостью и квантовым выходом свечения, фотостабильностью, возможностью подстройки оптических характеристик (положения длины волны поглощения и флуоресценции) при изменении размера наночастиц.

В настоящей работе в развитие ранее выполненных исследований по созданию нанофотопереклюателей на основе КТ и фотохромных соединений из класса диарилэтен (ДАЭ) [6, 7]) изучались растворы двух типов КТ CdSe/ZnS в толуоле в присутствии ДАЭ, которые характеризуются фотоиндуцированными полосами поглощения, имеющими хорошее перекрытие со спектрами флуоресценции КТ, что является одним из условий эффективного FRET.

Объектами исследования в данной работе являлись КТ CdSe/ZnS (предоставленные проф. Артемьевым М.В. (НИИ ФХП БГУ)), а также фотохромные соединения класса диарилэтен (ДАЭ). Оптические характеристики объектов контролировались методами спектрофотометрии и флуоресцентной спектроскопии.

В качестве фотохромных молекул использованы соединения ДАЭ1 и ДАЭ2 (рисунок 1).

⁴Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект № Ф18Р-074) и Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-33-00010 Бел_а).

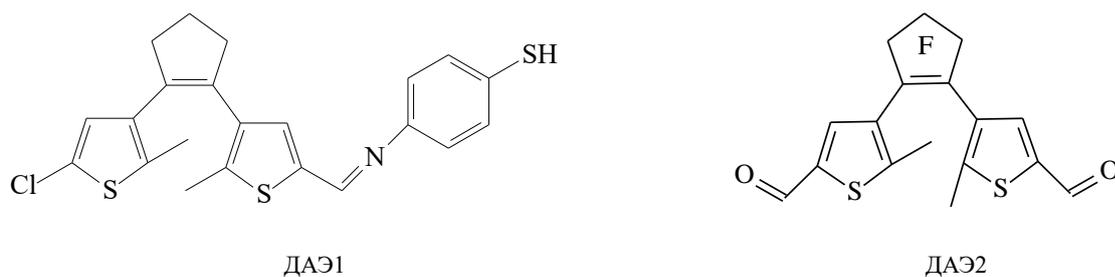


Рисунок 1 – Структурные формулы фотохромных диарилэтенов ДАЭ1 и ДАЭ2

Фотохромизм ДАЭ состоит в обратимой валентной изомеризации, т. е. в фотоиндуцированном переходе из открытой формы А в циклическую форму В. Открытый бесцветный изомер ДАЭ (А), поглощая УФ излучение, превращается в окрашенный (циклический) изомер ДАЭ (В), который под действием видимого излучения, поглощаемого им, снова превращается в исходный открытый изомер.

Для моделирования безызлучательного индуктивно-резонансного переноса энергии возбуждения между КТ CdSe/ZnS и фотохромными молекулами ДАЭ и оценивания критических радиусов Фёрстера R_0 разработано специализированное программное обеспечение. В программу вносились данные о спектрах флуоресценции КТ, спектрах поглощения ДАЭ (для расчета интеграла перекрытия), а также оценка квантового выхода флуоресценции КТ. Радиус Фёрстера оценивался в ангстремах (Å) в соответствии с выражением:

$$R_0 = 0,211(\kappa^2 n^{-4} Q_D J(\lambda))^{1/6}, \quad (1)$$

где κ^2 – фактор, описывающий взаимную ориентацию в пространстве дипольных моментов переходов донора и акцептора, и считавшийся равным 2/3; n – показатель преломления среды; Q_D – квантовый выход донора в отсутствие акцептора, $J(\lambda)$ – интеграл перекрытия, отражающий степень спектрального перекрытия между испусканием донора и поглощением акцептора:

$$J(\lambda) = \int_0^{\infty} F_d(\lambda) \varepsilon_a(\lambda) \lambda^4 d\lambda, \quad (2)$$

где $F_d(\lambda)$ – нормированная по площади интенсивность флуоресценции донора; $\varepsilon_a(\lambda)$ – коэффициент молярной экстинкции акцептора.

Из представленных на рисунке 2 экспериментальных данных видно, что спектр поглощения циклической формы В соединения ДАЭ1 перекрывается со спектром флуоресценции КТ525, а спектр поглощения циклической формы В соединения ДАЭ2 – со спектром флуоресценции КТ600. Таким образом, имеются две донорно-акцепторные пары ФХМ и КТ: КТ525-ДАЭ1 и КТ600-ДАЭ2, спектрально удобные для индуктивно-резонансного переноса энергии (FRET) электронного возбуждения. В исходном состоянии молекулы ДАЭ находятся в открытой форме А (без полосы поглощения в области 450–650 нм) и флуоресценция КТ не может тушиться по механизму FRET. После ультрафиолетового облучения раствора образуется циклическая форма В молекул ДАЭ и появляется вероятность тушения флуоресценции КТ молекулами ДАЭ, зависящая от расстояния между донором и акцептором.

На основании спектральных данных (рисунок 2) рассчитаны значения критических радиусов Фёрстера $R_{10} = 4,65$ нм (для пары КТ525-ДАЭ1) и $R_{20} = 4,85$ нм (для пары КТ600-ДАЭ2).

После УФ облучения, приводящего к образованию в растворе циклической окрашенной формы В молекул ДАЭ, интенсивность флуоресценции КТ уменьшается, а последующее облучение видимым светом, восстанавливающее открытую бесцветную форму А ДАЭ, приводит к увеличению интенсивности флуоресценции КТ. Наблюдаемую модуляцию излучения КТ можно объяснить как эффектом внутреннего фильтра (перепоглощением свечения КТ фотохромом), так и изменением квантового выхода флуоресценции КТ вследствие индуктивно-резонансного переноса энергии возбуждения (FRET) от КТ к фотоиндуцированной циклической окрашенной форме В ДАЭ.

Для выяснения механизма модуляции флуоресценции и особенностей взаимодействия молекул фотохромных ДАЭ с поверхностью КТ была исследована зависимость времени затухания флуоресценции КТ в присутствии исходных ДАЭ (А) и фотоиндуцированных форм ДАЭ (В).

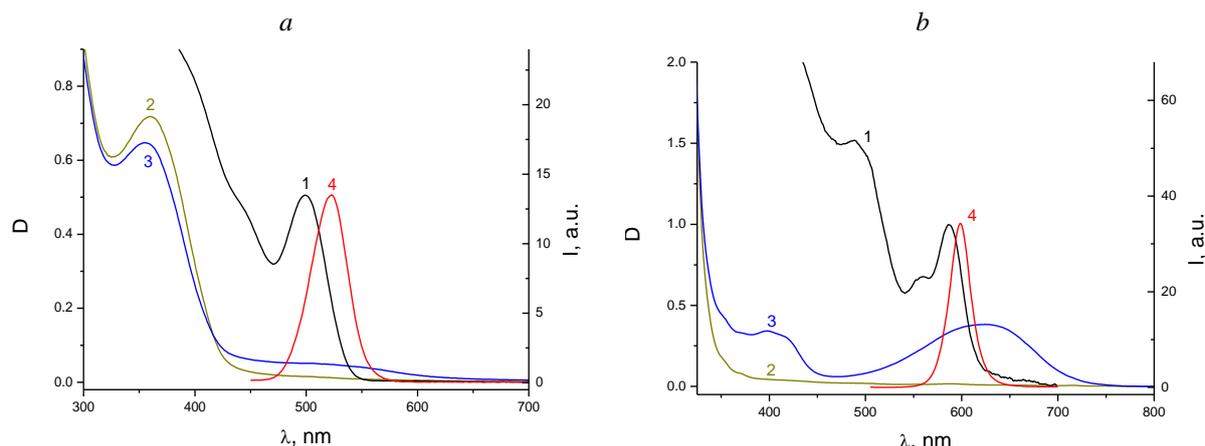


Рисунок 2 – Спектры поглощения КТ (1), ДАЭ в открытой (2) и циклической (3) формах, спектры флуоресценции КТ (4) в толуоле для донорно-акцепторных пар ДАЭ1-КТ525(а) и ДАЭ2-КТ600 (b)

Из рисунка 3 видно, что кинетика затухания флуоресценции исследованных КТ имеет существенно немонотонный характер. Так, для описания кинетики КТ525 необходимо использовать не менее 3 экспоненциальных компонент с временами жизни $\tau_1 \sim 1$ нс, $\tau_2 \sim 6$ нс и $\tau_3 \sim 20$ нс.

Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы. Для растворов толуола, содержащих КТ двух размеров с различным положением спектров излучения ($\lambda = 525$ нм и 600 нм) и молекулы ДАЭ, продемонстрирована модуляция интенсивности флуоресценции КТ симбатно изменению фотоиндуцированной интенсивности поглощения (на длинах волн излучения КТ) молекул ДАЭ в процессе их фотохромных превращений. Наблюдаемая модуляция интенсивности флуоресценции может связываться как с индуктивно-резонансным переносом энергии от КТ к фотоиндуцированной циклической форме молекул ДАЭ (FRET), так и с эффектом перепоглощения флуоресценции фотохромными молекулами. По оценкам, ослабление интенсивности флуоресценции за счет эффекта перепоглощения составляет 4 % и 37 % для систем КТ525-ДАЭ1 и КТ600-ДАЭ2, соответственно. Были определены критические радиусы Фёрстера для пар КТ-ДАЭ, равные 4,65 нм (для пары КТ525-ДАЭ1) и 4,85 нм (для пары КТ600-ДАЭ2).

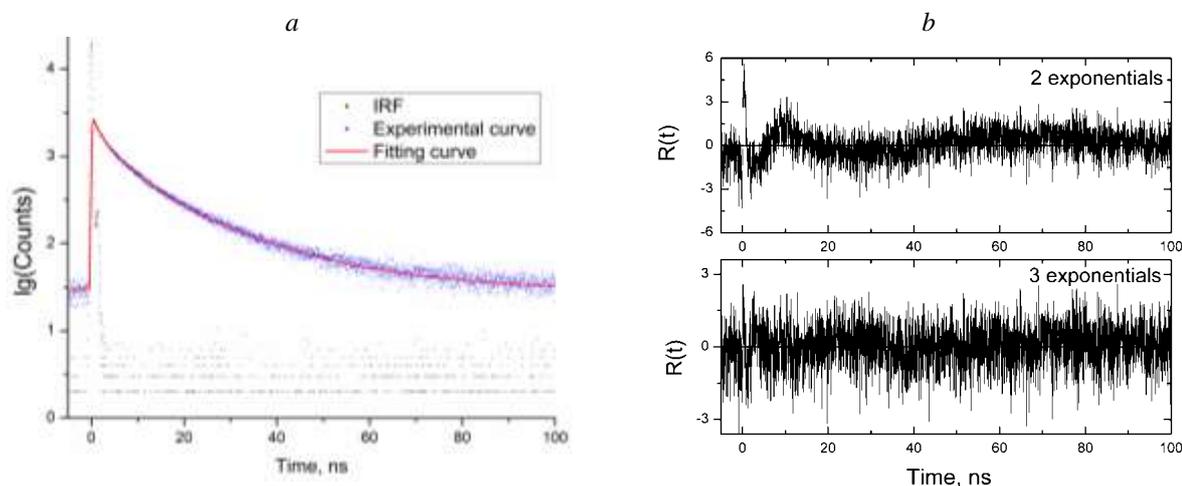


Рисунок 3 – Кривые затухания флуоресценции КТ 525 (а). График взвешенных остатков $R(t)$ для 2-х и 3-х экспоненциальной подгонки (b)

Обнаружено, что время жизни флуоресценции КТ чувствительно к химическим свойствам и концентрации ДАЭ. Снижение времени затухания флуоресценции КТ интерпретировано как свидетельство специфических взаимодействий молекул фотохромных соединений с поверхностью КТ. На основе измерений кинетики флуоресценции оценены эффективные константы диссоциации ~ 40 мкМ для обоих типов комплексов КТ-ДАЭ. Учитывая различную величину площади поверхности (в ~ 2 раза) для КТ525 и КТ600, более высокую аффинность ДАЭ1 к поверхности КТ мы связываем с наличием химически активных тиольных групп у молекул ДАЭ 1.

Список литературы

1. Feringa, Ed. B. L. Molecular switches / Ed. B. L. Feringa. – Weinheim : Wiley, 2001.
2. Klajn, R. Nanoparticles functionalized with reversible molecular and supramolecular switches / R. Klajn, J. F. Stoddart, B. A. Grzybowski // Chem. Soc. Rev. – 2010. – Vol. 39. – P. 2203–2237.
3. Yildiz, I. Fluorescence modulation with photochromic switches in nanostructured constructs / I. Yildiz, E. Deniz, F. M. Raymo // Chem. Soc. Rev. – 2009. – Vol. 38. – P. 1859–1867.
4. Tomasulo, M. Luminescence Modulation with Semiconductor Quantum Dots and Photochromic Ligands / M. Tomasulo, I. Yildiz, F. M. Raymo // Aust. J. Chem. – 2006. – Vol. 59. – P. 175–178.
5. Light-Controlled Molecular Switches Modulate Nanocrystal Fluorescence / L.Y. Zhu [et al.] // J. Am. Chem. Soc. – 2005. – Vol. 127. – P. 8968–8970.
6. Optical polymer materials with photocontrolled fluorescence / V. A. Barachevsky [et al.] // Opt. Mater. – 2013. – Vol. 35. – P. 1805–1809.
7. Фотоиндуцированная модуляция излучения квантовых точек CdSe/ZnS фотохромными превращениями диарилэтиленов / В. А. Барачевский [и др.] // Кристаллография. – 2019. – № 4.

A reversible change (modulation) of the emission parameters of CdSe / ZnS quantum dots in the presence of photochromic diarylethene (DAE) molecules in toluene was found, which correlates with a change in the intensity of the absorption band of the photoinduced form of diarylethenes during their photochromic transformations.

Карпач Павел Викторович, аспирант 2-го курса физико-технического факультета Гродненского государственного университета имени Янки Купалы, Гродно, Беларусь, pavel_karpach@mail.ru.

Научный руководитель – **Васильюк Геннадий Тимофеевич**, доцент кафедры общей физики Гродненского государственного университета имени Янки Купалы, кандидат физико-математических наук, Гродно, Беларусь, vasilyuk@grsu.by.

УДК 535.34+543.421/.422

П. Г. КЛИМОВИЧ, Н. Н. КРУК

**ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ РАВНОВЕСИЯ
В ОСНОВНОМ И НИЖНЕМ ВОЗБУЖДЁННОМ СИНГЛЕТНОМ СОСТОЯНИИ
5,10,15,20-ТЕТРАКИС-(4-СУЛЬФОНАТОФЕНИЛ)-ПОРФИРИНА**

Исследована температурная зависимость спектров поглощения и флуоресценции 5,10,15,20-тетраakis-(4-сульфонатофенил)-порфирина в слабобликих водных растворах в интервале температур 288–333 К. Обнаружено, что увеличение температуры приводит к возрастанию доли молекул в форме свободного основания в основном S_0 и нижнем возбужденном синглетном S_1 состояниях за счет снижения доли молекул в дважды протонированной форме.

Изучение влияния температуры на электронные спектры поглощения и люминесцентные свойства органических соединений представляет собой актуальное направление молекулярной спектроскопии, нацеленное на создание люминесцентных молекулярных термометров, оптических переключателей, управляемых тепловым воздействием, и температурных датчиков. В настоящей работе методами абсорбционной и флуоресцентной спектроскопии исследованы температурные зависимости кислотно-основных равновесий в ядре тетрапиррольного макроцикла водорастворимого 5,10,15,20-тетраakis-(4-сульфонатофенил)-порфирина в основном S_0 и нижнем возбужденном синглетном S_1 состояниях. Изучено поведение $pK_a(S_0)$ и $pK_a(S_1)$ при изменении температуры раствора в диапазоне 288–333 К. Проанализированы роль специфической сольватации ядра тетрапиррольного макроцикла и изменения полярности водного раствора в кислотно-основных равновесиях.

Для наблюдения термохромных явлений, обусловленных влиянием температуры на кислотно-основное равновесие, рабочие растворы должны содержать молекулы исследуемого соединения в двух формах, находящихся в равновесии [1]. Для приготовления рабочего раствора к 3 мл дистиллированной воды добавляли 5 мкл разбавленного раствора монофторуксусной кислоты. В приготовленном таким образом растворе ($pH = 4,68$) при $T = 293$ К доля молекул H_2TSP в основном электронном состоянии S_0 составляла 0,38. Долю молекул H_2TSP в основном электронном состоянии рассчитывали на основании известных значений коэффициентов экстинкции в максимумах полосы $Sore$ для свободного основания (414 нм) и дважды протонированной формы (434 нм). При увеличении/уменьшении температуры раствора наблюдается увеличение/уменьшение доли молекул свободного основания H_2TSP за счет уменьшения/увеличения доли молекул в дважды протонированной форме H_4TSP^{2+} (таблица 1).

Таблица 1 – Доля свободного основания 5,10,15,20-тетракис-(4-сульфатофенил)-порфирина, квантовый выход флуоресценции и значения pK_a в основном S_0 и нижнем возбужденном синглетном S_1 состоянии в водном растворе при различных температурах

Т, К	[H ₂ ТСФП]		$\Phi_{\text{фл}}$	$pK_a(S_0)$	$pK_a(S_1)$	$\bar{\alpha}$
	S_0	S_1				
288	0.28	0.25	0.112	4.88	4.92	81.7
293	0.38	0.38	0.102	4.78	4.78	80.0
303	0.59	0.69	0.080	4.64	4.59	76.2
313	0.70	0.81	0.070	4.49	4.31	72.8
323	0.78	0.91	0.064	4.40	4.17	69.8
333	0.81	0.95	0.062	4.36	4.06	66.5

Спектры флуоресценции растворов измеряли при возбуждении на длине волны 424 нм. Доли молекул свободного основания [H₂ТСФП] и дважды протонированной формы [H₄ТСФП²⁺] = 1 – [H₂ТСФП] в нижнем возбужденном синглетном S_1 состоянии рассчитывали из балансного уравнения:

$$\Phi_{\text{фл}} = [\text{H}_2\text{ТСФП}] \Phi_{0\text{фл}}(\text{H}_2\text{ТСФП}) + (1 - [\text{H}_2\text{ТСФП}]) \Phi_{0\text{фл}}(\text{H}_4\text{ТСФП}^{2+}), \quad (1)$$

где $\Phi_{0\text{фл}}(\text{H}_2\text{ТСФП}) = 0.058$ и $\Phi_{0\text{фл}}(\text{H}_4\text{ТСФП}^{2+}) = 0.13$ – квантовые выходы флуоресценции соответствующих форм.

Анализ представленных в таблице 1 данных показывает, что температурные зависимости для основного и нижнего возбужденного синглетного состояния в целом аналогичны – рост температуры сопровождается депротонированием порфирина и увеличением доли молекул свободного основания в растворе. Увеличение доли молекул свободного основания с ростом температуры указывает на сдвиги кислотно-основного равновесия, обусловленные уменьшением величин $pK_a(S_0)$ и $pK_a(S_1)$. Для их определения вначале по уравнению Хендерсона-Хассельбалха (2) рассчитаны теоретические сигмоидные кривые титрования для каждой температуры [2], а затем при помощи сигмоидных кривых были определены величины $pK_a(S_0)$ и $pK_a(S_1)$.

$$\bar{\alpha} = \bar{\alpha}_{i\text{ei}} + (\bar{\alpha}_{i\text{aen}} + \bar{\alpha}_{i\text{ei}}) \frac{10^{n(\text{pH} - pK_a)}}{1 + 10^{n(\text{pH} - pK_a)}}, \quad (2)$$

где x , $x_{\text{мин}}$ и $x_{\text{макс}}$ – текущее (при данном pH), минимальное и максимальное значения доли молекул свободного основания; n – индекс Хилла, описывающий кооперативность депротонирования.

Более выраженное изменение $pK_a(S_1)$ по сравнению с $pK_a(S_0)$ в одинаковом температурном диапазоне указывает на сильные отличия в сольватации основного и нижнего возбужденного синглетного состояния. Основываясь на значительном увеличении величины сдвига Стокса дважды протонированной формы по сравнению со свободным основанием предполагается наличие конформационной релаксации в S_1 состоянии. Амплитуда отклонения макроциклических атомов от средней плоскости макроцикла в S_1 состоянии возрастает, что приводит к увеличению доступности пиррольных протонов для молекул воды. Число молекул растворителя в первой координационной сфере определяет стехиометрию сольватации и соотносится с диэлектрической проницаемостью растворителя. Анализ представленной на рисунке 1 зависимости показывает, что она описывается линейной функцией диэлектрической проницаемости. Очевидно, что как для S_0 , так и для S_1 состояний усиление сольватации ядра макроцикла с увеличением диэлектрической проницаемости препятствует диссоциации протонов и стабилизирует дважды протонированную форму.

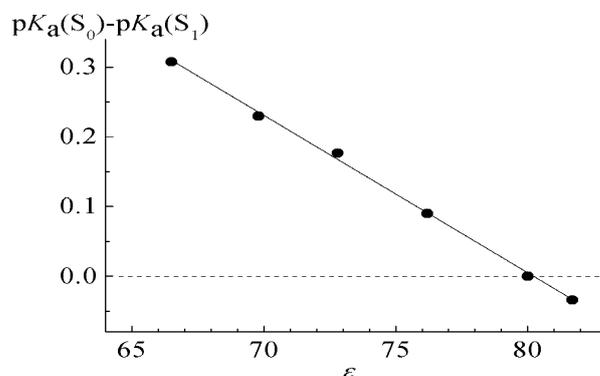


Рисунок 1 – Зависимость ($pK_a(S_0) - pK_a(S_1)$) от диэлектрической проницаемости раствора

Различный наклон зависимостей величин $pK_a(S_0)$ и $pK_a(S_1)$ от диэлектрической проницаемости приводит к их пересечению при значении $\bar{a} = 80$ (при 293 К). Это означает, что при температурах, превышающих 293 К, основность нижнего возбужденного синглетного состояния ниже, чем у основного состояния, и наоборот, при температурах, превышающих 293 К, основность основного состояния ниже, чем у нижнего возбужденного синглетного состояния. Скорее всего, это обусловлено зависимостью межмолекулярных взаимодействий и характера сольватных оболочек от температуры. Для проверки этого предположения были определены термодинамические характеристики процесса депротонирования при помощи уравнения Вант-Гоффа. Анализ полученных данных показал, что во всем исследованном температурном диапазоне зависимости не линеаризуются, приобретают вид выпуклых кривых по отношению к оси абсцисс. Такой вид графика Вант-Гоффа обусловлен тем, что кроме неспецифической сольватации (которая обусловлена только изменением диэлектрической проницаемости) наблюдается специфическая сольватация, действующая при изменении температуры аналогично действию неспецифической, а значит усиливающая ее. При более низких температурах наблюдается смещение равновесия в направлении стабилизации дважды протонированной формы, а при более высоких в направлении стабилизации свободного основания.

Таблица 2 – Энергия активации E_a процесса депротонирования макроцикла порфирина в основном S_0 и нижнем возбужденном синглетном S_1 состояниях в водном растворе при различных температурах

Т, К	$E_a, \text{ см}^{-1}$ (кДж/моль)	
	S_0	S_1
313–333	420 ± 100 (5.0)	280 ± 100 (3.4)
< 293	1700 ± 200 (20.3)	4700 ± 200 (56.2)

Так как макроскопические характеристики воды в данном температурном диапазоне изменяются монотонно, причина таких превращений заключается в специфических межмолекулярных взаимодействиях в сольватной оболочке растворенной молекулы. Известно, что в воде формируется разветвленная сеть водородных связей, структура которой в исследуемом температурном диапазоне описывается сосуществованием двух форм воды А и В. Форма А с разупорядоченными водородными связями доминирует при высоких температурах и форма В, с структурированными водородными связями доминирует при низких температурах. Предполагается что наблюдаемые изменения кислотно-основных свойств являются следствием формирования различных по структуре и свойствам сольватных оболочек молекулы порфирина из-за различного вклада форм воды А и В в изменение диэлектрической проницаемости. Доминирование формы А или В не меняет направленности протекающих процессов протонирования или депротонирования, а лишь усиливают уже имеющийся эффект неспецифической сольватации.

При более высоких температурах, и доминировании формы А, происходит формирование «рыхлой» сольватной оболочки с небольшой энергией сольватации, что обеспечивает эффективную сольватацию диссоциированных протонов. В результате свободное основание порфирина стабилизируется. Понижение температуры вызывает возрастание доли формы В в растворе. Для сольватации протона после диссоциации требуются значительные энергетические затраты, что является невыгодным процессом в «жесткой» структурированной сети водородных связей, и приводит к стабилизации дважды протонированной формы [3].

Таким образом, в работе показано, что термохромизм 5,10,15,20-тетракис-(4-сульфатофенил)-порфирина в водном растворе обусловлен смещением кислотно-основного равновесия между свободным основанием и дважды протонированной формой. Установлено, что увеличение доли молекул в форме свободного основания при увеличении температуры раствора обусловлено результатом одновременного протекания универсальных взаимодействий, вызванных уменьшением полярности микроокружения молекулы порфирина при увеличении температуры, и процессов специфической сольватации, вызванных существованием двух форм воды, которые различным образом сольватируют молекулы в растворе. Энергия активации E_a процесса депротонирования макроцикла порфирина при понижении температуры, когда значительная часть молекул порфирина сольватируется водой в форме В, значительно больше, чем при высокой температуре, когда молекулы порфирина преимущественно сольватируются водой в форме А. При этом характер изменения величины $pK_a(S_1)$ нижнего возбужденного синглетного S_1 состояния по отношению к величине $pK_a(S_0)$ в основном S_0 состоянии определяется различным соотношением величин энергии активации E_a : при температурах < 293 К энергия активации бóльшая в S_1 состоянии, а при более высоких температурах бóльшей оказалась энергия активации в основном S_0 состоянии.

Список литературы

1. Термохромизм растворов корролов в этаноле / Ю. Х. Аджиб [и др.] // Журн. прикл. спектр. – 2019. – № 86. – С. 697–704.
2. Берштейн, И. Я. Спектрофотометрический анализ в органической химии / И. Я. Берштейн, Ю. Л. Каминский. – М. : Химия, 1986. – 200 с.

3. Климович, П. Г. Спектральные проявления специфической сольватации 5,10,15,20-тетракис-(4-сульфонатофенил)-порфирина и его дважды протонированной формы в водных растворах / П. Г. Климович, А. Б. Крылов, Н. Н. Крук // Журн. прикл. спектр. – 2021. – № 88. – С. 25–33.

The temperature dependence of the electronic absorption and fluorescence spectra of 5,10,15,20-tetrakis-(4-sulfonatophenyl)-porphyrin in weak acid aqueous solutions was studied in the temperature range of 288–333 K. It was found that the fraction of molecules in the form of a free base in the ground S_0 and lowest excited singlet S_1 states increases with the temperature increase, due to a decrease in the fraction of molecules in the doubly protonated form.

Климович Павел Геннадьевич, студент факультета технологии органических веществ Белорусского государственного технологического университета, Минск, Беларусь, darkkarkasson@gmail.com.

Крук Николай Николаевич, заведующий кафедрой физики Белорусского государственного технологического университета, доктор физико-математических наук, Минск, Беларусь, m.kruk@belstu.by.

Научный руководитель – *Крук Николай Николаевич*, заведующий кафедрой физики Белорусского государственного технологического университета, доктор физико-математических наук, Минск, Беларусь, m.kruk@belstu.by.

УДК 539.2

И. В. КОБЛОВ, Ю. КУЗИВ, С. МУХАММЕД

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ АРИЛЗАМЕЩЁННЫХ ПОРФИРИНОВЫХ ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРОВ С СОПОЛИМЕРАМИ ДЕКСТРАНА⁵

Проведено спектральное исследование процессов формирования комплексов арилзамещённых порфиринов с сополимерами декстрана. Полученные результаты позволяют сделать вывод, что процесс комплексообразования с полимерами на основе конъюгатов декстрана и поли-N-изопропилакриламида сильно зависит от физико-химических свойств арильных заместителей в арилзамещённых порфиринах.

Фотодинамическая терапия (ФДТ) является одним из эффективных методов лечения онкологических и ряда других заболеваний. В основе данного метода лежит комбинированное воздействие на патологически изменённые клетки и ткани квантов света и особых веществ – фотосенсибилизаторов (ФС). Основным направлением развития ФДТ является поиск и изучение новых оптимальных ФС, использование которых позволит обеспечить оптимальную результативность лечения [1]. Арилзамещённые порфирины (АП) относятся к группе перспективных ФС, обладающих подходящими фотофизическими свойствами, и которые могут быть достаточно просто синтезированы. Одним из основных сдерживающих факторов использования АП в ФДТ является их низкая растворимость в воде, а также относительно невысокая селективность накопления в трансформированных тканях. Эти факторы снижают их фотосенсибилизирующую эффективность при использовании в клинической практике ФДТ.

Ввиду этого были предложено использовать специальную систему введения ФС, на основе сополимеров декстрана и поли-N-изопропилакриламида, в качестве средства для увеличения растворимости, а также для повышения селективности доставки АП к различным мишеням [2]. Ранее было продемонстрировано, что образование комплексов неполярных порфиринов с данным типом сополимером позволяет сохранить их мономерное состояние даже после добавления сыворотки крови человека. Также было показано, что структурное состояние таких сополимеров зависит от температуры [3]. Следовательно, такие полимеры могут быть использованы для контролируемой доставки ФС при проведении ФДТ.

Основной целью работы явилось спектральное исследование процессов формирования комплексов АП с сополимерами на основе декстран70-поли(N-изопропилакриламида) [Д70П].

В работе использовали АП: 5-(4-гидроксифенил)-10,15,20-трифенил-порфирин (г-ТФП), мезо-тетра(4-метоксифенил)-порфин (м-ТМФП), мезо-тетрафенилпорфирин (м-ТФП), мезо-тетра(м-гидроксифенил)-порфин (м-ТГФП). Разветвлённые сополимеры декстран70-поли(N-изопропилакриламида) были синтезированы методом радикальной полимеризации с использованием окислительно-восстановительной системы Ce(IV)/HNO_3 : полиакриламид прививался на декстран, производство «Serva», с молекулярной массой $M_w = 7 \times 10^4$ г/моль [4]. Спектрально-флуоресцентные характеристики АП в растворах и в комплексах с сополимером исследовались на спектрофлуориметре Solar CM-2203 (Беларусь), оборудованном термостатируемой ячейкой с магнитной мешалкой.

⁵Работа выполнена при поддержке БРФФИ, грант № M19UKRG-002; совместного ГКНТ РБ и МОН Украины, грант № M110-2019.

В ходе работы были изучены механизмы влияния физико-химических свойств ФС на процессы образования комплексов арилзамещённых порфиринов с сополимерами на основе декстран70-поли(N-изопропилакриламида). Сополимеры Д70П при температурах выше критической точки находятся в конденсированном состоянии. При температурах в 34–35 °С наблюдается фазовый переход, который ведет к значительным изменениям структуры полимерной молекулы. Добавление м-ТГФП в раствор полимера при температурах выше критической приводит к значительным изменениям спектральных и поляризационных характеристик флуоресценции ФС: увеличивается интенсивность флуоресценции, происходит рост степени поляризации до 0,26 (рисунок 1). При охлаждении до температур ниже критической наблюдается быстрое падение интенсивности флуоресценции, снижение степени поляризации (рисунок 1). Можно заключить, что при температурах выше 34–35 °С м-ТГФП находится в мономерном состоянии и образует устойчивые комплексы с полимером, а при падении температуры ниже критической точки происходит быстрая диссоциация комплексов с последующим образованием агрегатов молекул м-ТГФП.

Для г-ТФП, м-ТМФП и м-ТФП характерна другая картина поведения: их спектрально-флуоресцентные характеристики в водных растворах и в присутствии полимера при температурах до и выше критической практически совпадают. Исходя из этого можно заключить, что присутствие полимера не влияет на степень агрегированности АП, что свидетельствует об отсутствии комплексов полимер-АП.

Из литературных данных известно, что механизмы накопления ФС в изменённой ткани тесно связаны с природой их транспортеров в крови [5]. Природа транспортных белков сыворотки крови способна существенно влиять на фармакокинетику ФС [6]. При использовании для введения ФС специальных наноносителей представляет значительный интерес анализ процессов перераспределения лекарственного препарата с них на транспортные белки плазмы крови.

Неполярные молекулы м-ТГФП транспортируются в крови в составе комплексов с липопротеинами сыворотки крови. Спектры возбуждения м-ТГФП в сыворотке крови и в комплексах с Д70-РNIPAM различаются (рисунок 2а). Это позволяет нам на основании результатов анализа спектральных характеристик флуоресценции после введения комплексов полимера с м-ТГФП в сыворотку крови отслеживать кинетику перераспределения м-ТГФП из комплексов с Д70П на белки сыворотки крови, а также влияние на этот процесс различных факторов среды (рисунок 2б). Сравнительный анализ показал, что наиболее информативным показателем для решения данных задач является величина отношения интенсивностей флуоресценции при возбуждении светом 414 нм и 430 нм. Анализ изменений величины данного параметра для м-ТГФП, введенного в сыворотку в составе комплексов с полимером позволяет сделать вывод о высокой стабильности данных комплексов при температурах выше точки фазового перехода. Снижение температуры образца ниже точки фазового перехода сопровождается быстрой диссоциацией ФС из комплекса с полимером и связыванием с белками сыворотки. На основании измерений характеристик спектра возбуждения можно анализировать влияние на скорость перераспределения ФС и других параметров среды.

Отсутствие комплексообразования с полимером для других исследованных АП, вероятно, связано с особенностями их физико-химических свойств. Менее полярные боковые заместители обеспечивают преимущество процессов агрегации их молекул перед процессами образования комплексов с полимером независимо от его структурного состояния.

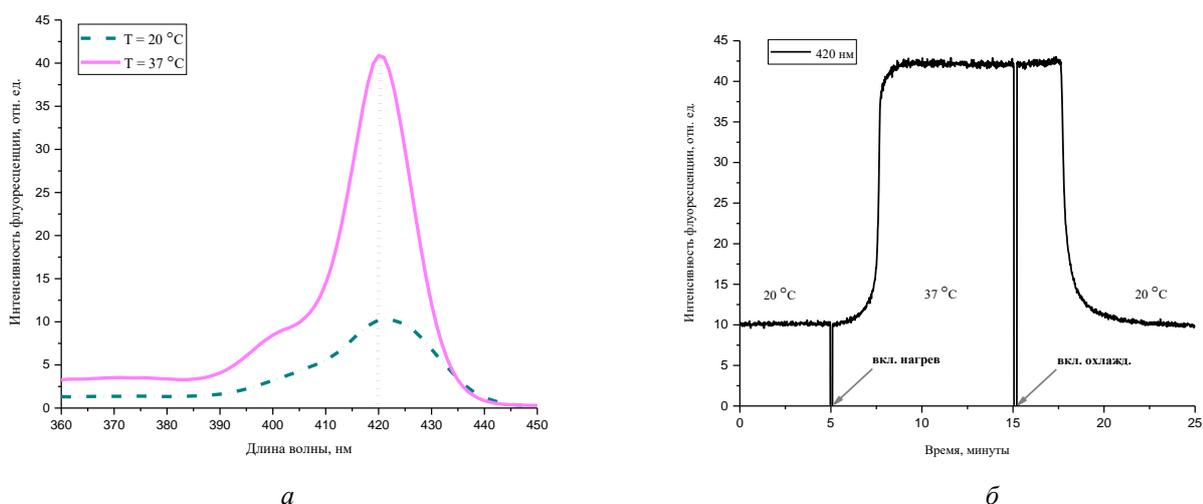


Рисунок 1 – а) спектры возбуждения флуоресценции м-ТГФП (0,3 мкМ) с сополимерами Д70П (3 мкМ); б) зависимость параметра I_{420} полосы Сорс м-ТГФП (0,3 мкМ) в присутствии сополимера Д70П (3 мкМ) при изменении температуры

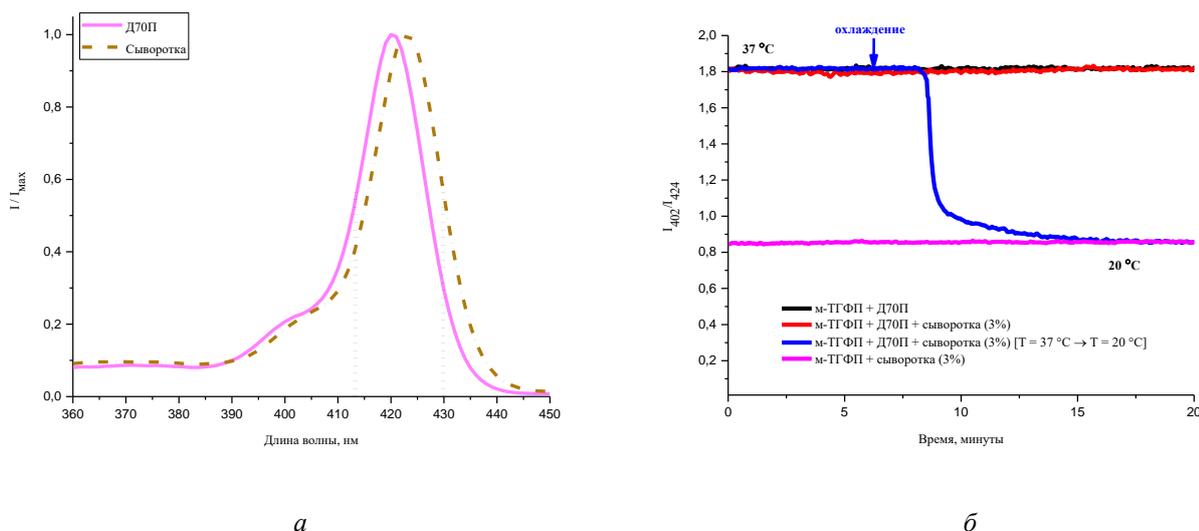


Рисунок 2 – *а*) нормированные спектры м-ТГФП (0,3 мкМ) с сополимерами Д70П (3 мкМ) в сыворотке крови; *б*) перераспределение м-ТГФП (0,3 мкМ) с Д70П (3 мкМ) на сыворотку крови при изменении температуры

Список литературы

1. New photosensitizers for photodynamic therapy / H. Abrahamse [et al.] // Biochem Journal. – 2016. – Vol. 473, № 4. – P. 347–364.
2. Thermosensitive phase behavior and drug release of in situ N-isopropylacrylamide copolymer / S. Chen [et al.] // Materials Science and Engineering. – 2012. – Vol. 32. – P. 2199–2204.
3. Evaluation of a Dextran-Poly(N-Isopropylacrylamide) Copolymer as a Potential Temperature-Dependent Nanocarrier for Photosensitizers with Different Properties / N. Kutsevol [et al.] // Ukrainian Journal of Physics. – 2020. – Vol. 65, № 7. – P. 638.
4. Синтез и структурные особенности разветвлённых декстран-поли-N-изопропилакриламид сополимеров / Н. В. Куцевол [и др.] // Вестник технологического университета – 2016. – Т. 19, № 6. – С. 27–31.
5. The role of lipoproteins in the delivery of tumour-targeting photosensitizers / G. Jori [et al.] // Int. J. Biochem. – 1993. – Vol. 25, № 10. – P. 1369–1375.
6. Reddi, E. Role of delivery vehicles for photosensitizers in the photodynamic therapy for tumours / E. Reddi // J. Photochem. Photobiol. – 1997. – Vol. 37. – P. 189–195.

In this work the possibility to study the complexation of aryl substituted porphyrins with dextran polymers using fluorescence techniques has been shown. The dependence of the process of complexation with polymers based on conjugates of dextran70-poly(N-isopropylacrylamide) on the physicochemical properties of aryl substituents in aryl-substituted porphyrins have been demonstrated.

Коблов Иван Владимирович, студент физического факультета Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь. iv.kablov@gmail.com.

Юлия Кузив, Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев, Украина. kutsevol@ukr.net.

Мухаммед Салим, Международный государственный институт имени А. Д. Сахарова БГУ, Минск, Беларусь. medosalim1651995@gmail.com.

Научный руководитель – **Зорин Владимир Петрович**, доцент кафедры биофизики Белорусского государственного университета, кандидат биологических наук, Минск, Беларусь. vprzorin@mail.ru.

УДК 532.783;535.555

К. Г. КОМЯК

ЭЛЕКТРИЧЕСКИ УПРАВЛЯЕМЫЕ ДИФРАКЦИОННЫЕ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Рассмотрена технология получения электрически управляемой дифракционной структуры, созданной на основе эффекта фотоориентации нематического жидкого кристалла. Описана возможность создания в жидкокристаллическом слое электрически управляемой пространственно модулированной анизотропии показателя преломления.

Одно из перспективных и интенсивно развивающихся направлений оптики – это разработка и создание управляемых дифракционных элементов на основе жидких кристаллов (ЖК), формирующих световое поле с заданными свойствами. Такой повышенный интерес объясняется уникальными свойствами ЖК-элементов: тонкий оптический слой, низкое рабочее напряжение, высокая анизотропия и дешевизна изготовления [1]. Цель работы – проанализировать оптические свойства двумерных дифракционных структур, созданных на основе нематических жидких кристаллов с различной ориентацией директора.

Рассматриваемые в данной работе ЖК-элементы были созданы путем фотоориентации. Важную роль в данной технологии играет фотоориентант, который задает на поверхности подложки граничные условия ориентации директора жидкого кристалла. Исследовались два типа ЖК дифракционных элементов: «твист-планар» и «елочка». В первом случае фотоориентант на обеих подложках ЖК ячейки первоначально засвечивался линейно поляризованным пространственно однородным излучением. Затем вторая подложка засвечивалась через маску-транспарант дополнительным ортогонально поляризованным пространственно модулированным излучением. В результате в местах засветки фотополимера пространственно модулированным излучением формировалась твист-структура, которая чередовалась с планарной ориентацией директора ЖК (рис. 1а) [2].

Во втором случае первая подложка, как и ранее, засвечивалась линейно поляризованным пространственно однородным излучением, а вторая подложка засвечивалась сначала однородным линейно поляризованным излучением под углом 45° , к первоначальной поляризации, а затем через маску-транспарант линейно поляризованным излучением под углом 45° , но в противоположную сторону к первоначальной поляризации. В итоге на второй подложке будет образовываться структура «елочка», а на первой подложке будет планарная ориентация директора ЖК (рис. 1б).

Заметим, что в обоих случаях будет наблюдаться твист-эффект, т. е. эффект плавного перехода от ориентации, заданной на одной пластинке, к ориентации заданной на другой. Однако переориентация директора ЖК будет происходить по-разному в ячейках «твист-планар» и «елочка» (рис. 2).

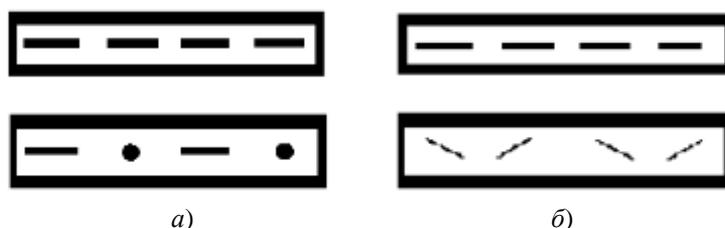


Рисунок 1 – Направление ориентации директора молекул жидкого кристалла на двух подложках: а) твист-планар; б) ёлочка

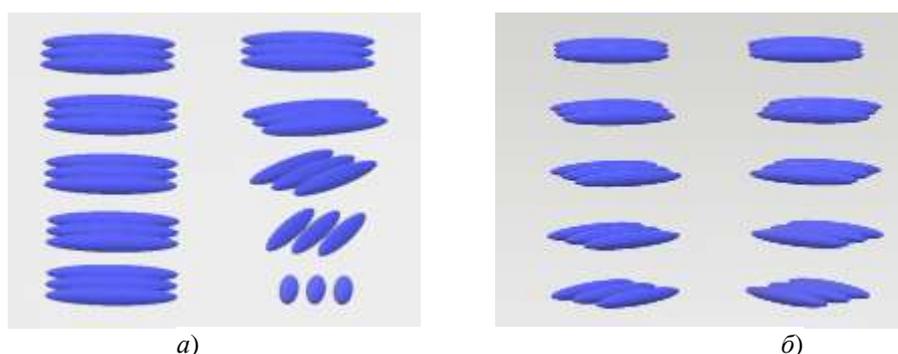


Рисунок 2 – Переориентация молекул жидкого кристалла: а) твист-планар; б) ёлочка

Особенностью используемых в работе жидкокристаллических элементов является возможность наблюдения электрооптических эффектов при низких электрических напряжениях (порядка нескольких вольт), что обусловлено малой толщиной ЖК ячейки (~ 20 мкм) и большой лабильностью структуры [3]. При подаче напряжения происходит переориентация молекул жидкого кристалла. Существует пороговое напряжение, при превышении которого внешние электрические поля приводят к существенным искажениям поля директора и, следовательно, к изменению оптических свойств ЖК-слоя. Для исследованных структур данное значение остается одинаковым в пределах погрешности и имеет значение порядка 1 В. Сказанное иллюстрируется на рисунке 3, на котором представлена дифракционная эффективность нулевого (прошедшее излучение) и первого порядка дифракции от напряжения для структуры типа «елочка». Увеличение напряжения приводит к

первоначальному увеличению дифракционной эффективности, что можно связать с изменением профиля модуляции показателя преломления и приближению его к синусоидальному. Дальнейшая переориентация директора ЖК приводит к сглаживанию пространственной модуляции показателя преломления и дифракционная эффективность заметно снижается. Стоит также отметить, что зависимости дифракционной эффективности от напряжения в нулевой и первый порядки дополняют друг друга. Как видно из рис. 3, на месте максимума дифракции в первый порядок имеет место минимум прошедшей интенсивности.

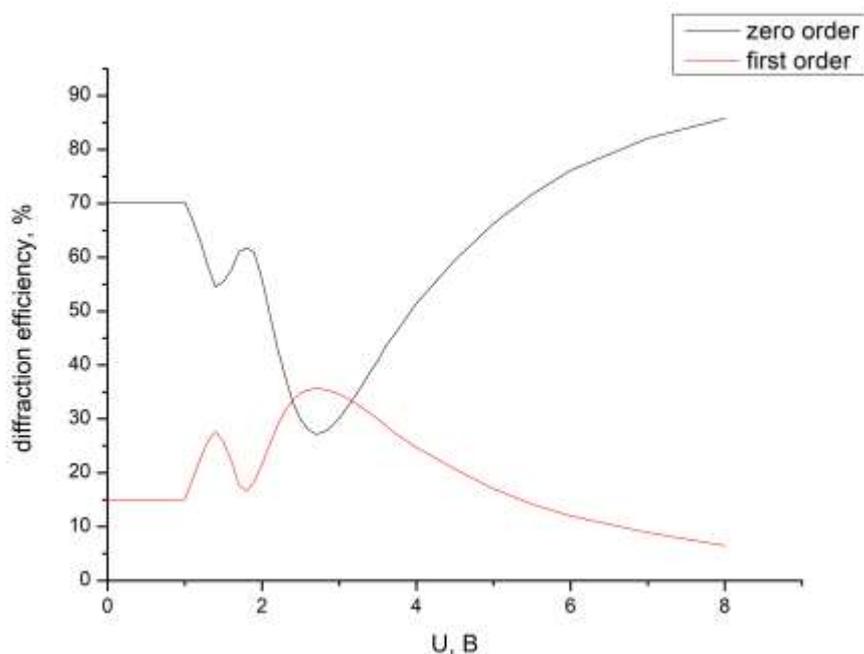


Рисунок 3 – График зависимости дифракционной эффективности в нулевом и первом порядке дифракции от напряжения для ячейки «Ёлочка» (падающее излучение имело линейную поляризацию под углом 45°)

Таким образом, в представленной работе рассмотрены различные варианты создания электрически управляемых дифракционных ЖК элементов и проанализированы зависимости дифракционной эффективности от ориентации молекул жидкого кристалла и поляризации падающего излучения. Проведенные эксперименты подтвердили возможность реализации дифракционной эффективности на уровне, близком к предельному значению для тонких фазовых голограмм, причем для ячейки типа «елочка» значение дифракционной эффективности выше, чем для ячейки «твист-планар».

Список литературы

1. Казак, А. А. Управляемые жидкокристаллические элементы на основе компьютерно-синтезированных голограмм элементов / А. А. Казак, А. Л. Толстик, Е. А. Мельникова // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2015. – Т. 58, № 11/3. – С. 51–53.
2. Казак, А. А. Управление световыми полями с помощью дифракционных жидкокристаллических элементов / А. А. Казак, А. Л. Толстик, Е. А. Мельникова // Оптический журнал. – 2010. – Т. 77, № 7. – С. 72–74.
3. Сонин, А. С. Введение в физику жидких кристаллов / А. С. Сонин. – М. : Наука. Глав. ред. физ.-матем. лит., 1983. – 320 с.

This paper shows the technology of obtaining an electrically controlled diffraction structure based on the photoorientation effect of a nematic liquid crystal. The possibility of creating electrically controlled spatially modulated anisotropy of the refractive index in a liquid crystal layer is described.

Комяк Клавдия Георгиевна, студентка физического факультета Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь, klavelka@gmail.com.

Научный руководитель – **Толстик Алексей Леонидович**, доктор физико-математических наук, профессор, Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь, Tolstik@bsu.by.

Ю. Д. КОРОЛЬ, А. А. РОМАНЕНКО, Т. А. ПАВИЧ, А. С. СТАРУХИН

ВЛИЯНИЕ ВОДНО-МИЦЕЛЛЯРНЫХ СРЕД НА ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ГИДРОФОБНЫХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ ФТАЛОЦИАНИНОВ И ПОРФИРИНОВ⁶

Предложен метод введения гидрофобных фталоцианинов и порфиринов в водно-мицеллярные растворы, что позволило зарегистрировать спектры высокого качества для исследованных соединений при комнатной и низких температурах. Установлено, что при переходе от органических растворителей к водно-мицеллярным средам слабо изменяются квантовые выходы люминесценции и времена жизни синглетных состояний исследованных соединений.

Биологически важные порфирины и фталоцианины широко применяются в различных областях электроники, химических технологиях, а также в качестве фотосенсибилизаторов в фотодинамической терапии онкологических заболеваний [1]. Данные соединения, как правило, обладают гидрофобными свойствами и не способны растворяться в воде. Для ряда применений различных порфиринов и фталоцианинов в биофизике и медицине необходимо разработать методики растворения указанных соединений в водных средах.

В представленной работе предложено использовать вещества с набором гидрофобных, а также гидрофильных фрагментов, что позволяет растворять гидрофобные соединения (порфирины, фталоцианины и т. д.).

На рисунке 1 представлены структурные формулы веществ, используемых в работе: Mg-фталоцианин (далее Mg-Pc), Zn-фталоцианин (далее Zn-Pc), тетрафенилпорфирин (далее TPP), Тритон X-100 (далее TrX-100), а также плороник F-127 (далее Pl F-127). TrX-100 – поверхностно активное вещество, в структуре которого присутствует гидрофильная и гидрофобная часть, что позволяет его использовать в качестве мицеллы, введенной в водные растворы. В структуре Pl-127 [2] также выделяют гидрофильные и гидрофобную части, причем гидрофобный фрагмент находится в середине цепи.

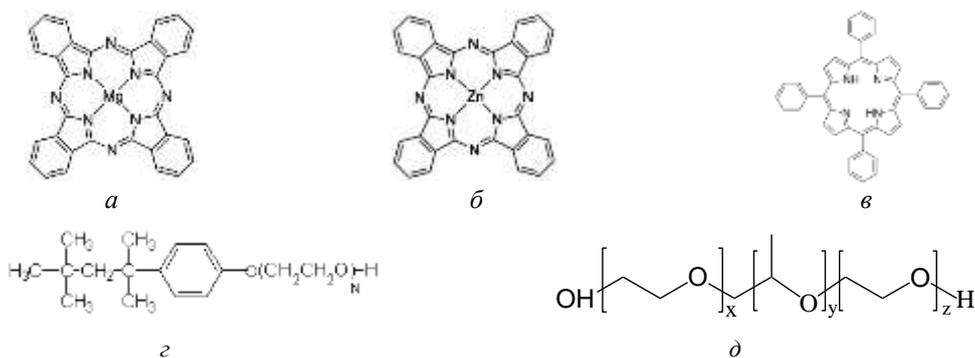


Рисунок 1 – Структурные формулы Mg-Pc (а), Zn-Pc (б), TPP (в), TrX-100 (г), Pl F-127 (д)

Mg-Pc и Zn-Pc являются гидрофобными соединениями, которые зачастую плохо растворяются (образуют комплексы) в органических растворителях и не растворяются в воде. Отметим, что Mg-Pc и Zn-Pc хорошо растворяются в тетрагидрофуране (THF), поэтому спектральные и фотофизические параметры указанных соединений в водно-мицеллярной среде (H₂O:TrX-100) сопоставляются со свойствами этого же вещества в THF. Для приготовления водно-мицеллярного раствора был использован TrX-100. Mg-Pc и Zn-Pc в кристаллической форме вносился в жидкий TrX-100, и затем полученный окрашенный раствор в TrX-100 растворялся в воде.

На рисунке 2 представлены спектры поглощения Mg-Pc в различных средах. При переходе от органического растворителя к H₂O:TrX-100 происходит сдвиг спектра в длинноволновую область (до 5-9 нм, в зависимости от полосы), не происходит уширения полос и не изменяются относительные интенсивности полос.

Спектры флуоресценции Mg-Pc (рисунок 3) приведены к одной оптической плотности в области длинноволновой полосы спектра поглощения, что позволяет выполнить их сравнительный анализ. Спектры люминесценции также демонстрируют батохромный сдвиг при переходе от органического растворителя к водно-мицеллярной среде. В среде H₂O:TrX-100 наблюдается уменьшение интенсивности люминесценции по отношению к спектрам в THF. Например, интенсивность флуоресценции Mg-Pc в THF (оптическая плотность 0,1 в области полосы 0-0 перехода в спектре поглощения) в 1,7 раз больше, чем для Mg-Pc в H₂O:TrX-100 с

⁶Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (белорусско-украинский проект № Ф20УКА-018).

такой же оптической плотностью. Рисунок 3а наглядно демонстрирует эффект перепоглощения флуоресценции (эффект фильтра) в области 0-0 перехода при увеличении оптической плотности длинноволновой полосы в спектре поглощения (рисунок 2). Так при увеличении оптической плотности от 0,05 до 1,5 в спектре флуоресценции наблюдается значительное уменьшение интенсивности в области спектра от 660 нм до 685 нм. Примечательно, что электронно-колебательная часть спектра практически не изменяется при указанном варьировании оптических плотностей. Приведенные данные указывают, что эффект фильтра начинает играть существенную роль при оптической плотности полосы выше 0,1 в области длинноволнового 0-0 перехода спектра поглощения для металлокомплексов фталоцианинов. Значения оптической плотности должны быть не выше указанной величины для корректного измерения квантового выхода люминесценции металлокомплексов фталоцианинов.

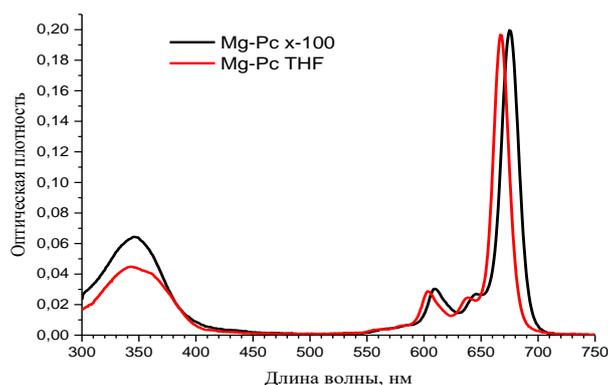


Рисунок 2 – Спектры поглощения Mg-Pc THF и в среде H₂O:TrX-100

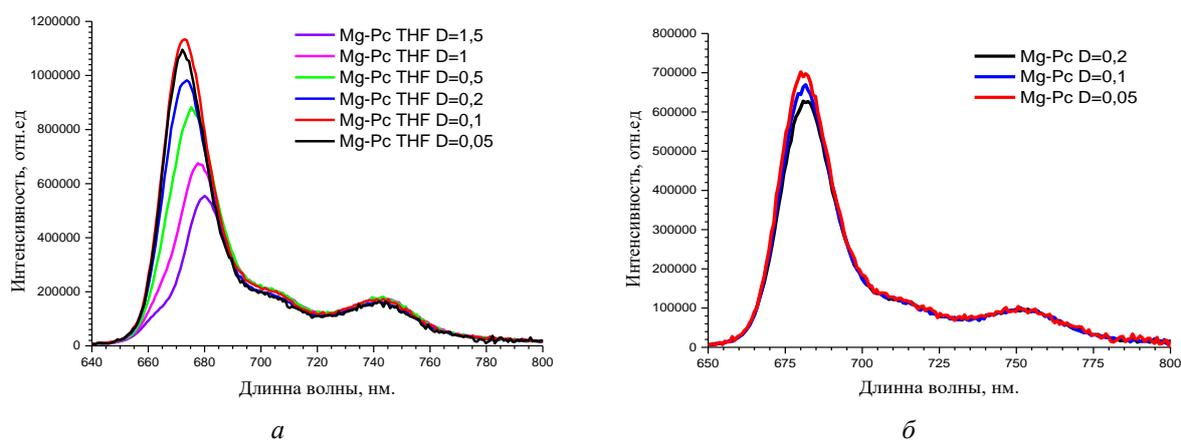


Рисунок 3 – Спектры люминесценции Mg-Pc:
а – THF; б – H₂O:TrX-100

Для Zn-Pc характерны те же спектральные закономерности, которые описаны выше для Mg-Pc.

Квантовые выходы флуоресценции для Mg-Pc и Zn-Pc в различных растворителях были определены (таблица 1) относительным методом при использовании в качестве стандарта раствора Zn-тетрафенилпорфирина (Zn-TPP) в толуоле, квантовый выход которого равен 3 % [3]. Квантовые выходы для Mg-Pc в тетрагидрофуране в таблице 1 показывают, что оптимальная оптическая плотность составляет 0,05-0,1. За счет эффекта фильтра квантовый выход падает примерно на 26 % при увеличении оптической плотности полосы 0-0 перехода в спектре поглощения до 1,5. В среде H₂O:TrX-100 квантовый выход Mg-Pc уменьшается в 1,7 раз по отношению к его величине в растворе THF.

Для Zn-Pc в THF так же наблюдается уменьшение квантового выхода при увеличении оптической плотности в 0-0 полосе в спектре поглощения. Оптимальная оптическая плотность раствора с Zn-Pc такая же, как и для Mg-Pc: 0,05-0,1. При переходе от органического растворителя к H₂O:TrX-100 происходит уменьшение квантового выхода всего в 1,04 раза.

Кроме использования для создания водно-мицеллярных сред TrX-100 были выполнены эксперименты по приготовлению растворов Mg-Pc и Zn-Pc в водно-мицеллярных средах с использованием плуроника F-127

(далее PIF-127). Получить спектры поглощения и флуоресценции для указанных веществ в среде H₂O:PIF-127 не удалось, что, по-видимому, обусловлено их низкой растворимостью и комплексованием в указанной среде.

Таблица 1 – Квантовые выходы для Mg-Pc и Zn-Pc в тетрагидрофуране и в водно-мицеллярной среде

Вещество	Растворитель	Оптическая плотность в 0-0	Квантовый выход, %
Mg-Pc	THF	1,5	50,2 ± 5,0
		1	57,3 ± 3,5
		0,5	66,7 ± 5,7
		0,2	68,4 ± 3,2
		0,1	76,0 ± 7,0
		0,05	70,7 ± 2,0
Mg-Pc	H ₂ O:TrX-100	0,2	47,8 ± 3,0
		0,1	49,6 ± 3,6
		0,05	50,9 ± 2,2
Zn-Pc	THF	0,5	33,6 ± 1,2
		0,3	37,2 ± 1,2
		0,05	39,2 ± 1,4
Zn-Pc	H ₂ O:TrX-100	0,05	37,7 ± 1,4

В плюроник F-127 был введен тетрафенилпорфирин (TPP). При приготовлении образцов PIF-127 и TPP растворялся в этаноле, затем полученные растворы перемешивались и этанол упаривался. На следующем этапе твердый образец растворялся в воде, и регистрировались спектры TPP.

Спектры поглощения и флуоресценции TPP в среде H₂O:PIF-127 и в THF приведены на рисунке 4. Видно, что спектр поглощения TPP при переходе от THF к H₂O:PIF-127 практически не изменяется, спектр флуоресценции (рисунок 4б) изменяется незначительно, что приводит к уменьшению значений квантовых выходов флуоресценции (таблица 2) для TPP в водном растворе в 1,1 раза.

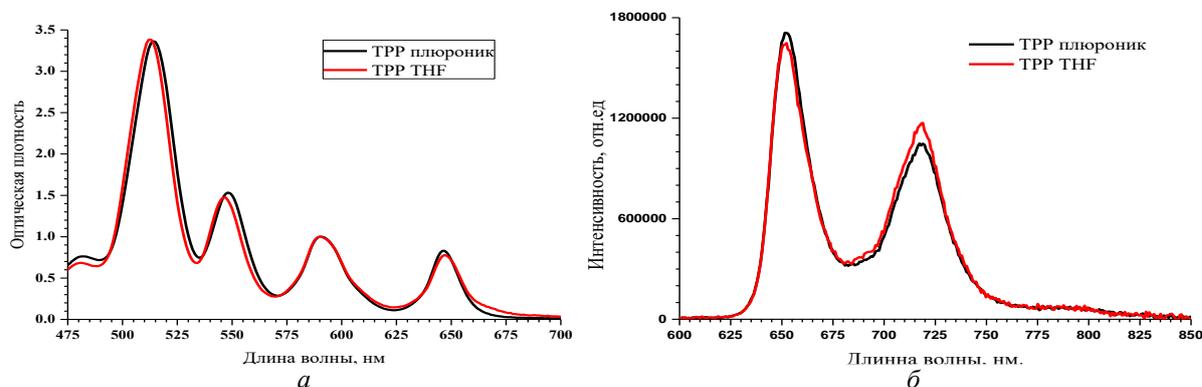


Рисунок 4 – Спектры TPP в различных средах:
а – спектры поглощения TPP; б – спектры флуоресценции TPP

Таблица 2 – Квантовые выходы TPP в различных средах

Вещество	Растворитель	Квантовый выход, %
TPP	THF	9,0 ± 0,5
	Плюроник + H ₂ O	8,1 ± 0,2

Выполненное исследование представляет собой начальный этап в изучении особенностей создания различных водно-мицеллярных сред для биологически важных соединений и их влияния на фотофизические параметры используемых амфифильных веществ.

Список литературы

1. Zinc (II) phthalocyanines as photosensitizer for antitumor photodynamic therapy / L. P. Roguin [et al] // The International Journal of Biochemistry & Cell Biology. – 2019. – Vol. 114. – P. 105575.
2. Будкина, О. А. Структурно функциональные закономерности воздействия амфифильных блок-сополимеров на раковые клетки : дис. ... канд. хим. наук : 03.01.04 / О. А. Будкина. – М., 2015. – 135 л.
3. Деактивация S1- и T1-состояний порфиринов и хлоринов при их взаимодействии с молекулярным кислородом в растворах / Э. И. Зенькевич [и др.] // Журнал прикладной спектроскопии – 1996. – Т. 63, № 4. – С. 599–612.

The method of the embedding of hydrophobic phthalocyanines and porphyrins into aqueous micellar solutions has been proposed. High-quality absorption and fluorescence spectra were recorded for the compounds of interest at room and low temperatures. It was found that, upon exchanging the solvents from organic solutions to aqueous micellar solutions the quantum yields of luminescence and the lifetimes of the singlet states of the compounds shows weakly changing.

Король Юлия Дмитриевна, студентка физического факультета Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь, kyd250899@gmail.com.

Романенко Андрей Алексеевич, научный сотрудник Института физики НАН Беларуси, Минск, Беларусь, a.ramanenka@ifanbel.bas-net.by.

Павич Татьяна Александровна, кандидат химических наук, старший научный сотрудник Института физики НАН Беларуси, Минск, Беларусь, pavich@ifanbel.bas-net.by.

Старухин Александр Степанович, главный научный сотрудник Института физики НАН Беларуси, Минск, Беларусь, astar@ifanbel.bas-net.by, starukhin@mail.ru.

Научный руководитель – **Старухин Александр Степанович**, главный научный сотрудник Института физики НАН Беларуси, Минск, Беларусь, astar@ifanbel.bas-net.by, starukhin@mail.ru.

УДК 535.33;544.174.2/3

Ю. Д. КОРОЛЬ, А. А. РОМАНЕНКО, Т. А. ПАВИЧ, А. С. СТАРУХИН

СПЕКТРАЛЬНЫЕ И ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОРФИРИНОВЫХ МАКРОЦИКЛОВ С РАЗЛИЧНЫМИ АКТИВНЫМИ ГРУППАМИ⁷

Синтезированы свободные основания порфиринов и их металлокомплексов с активными функциональными карбокси-, amino- и гидроксигруппами. Выполнены измерения спектров поглощения, флуоресценции, возбуждения флуоресценции и фосфоресценции для указанных соединений. Измерены времена жизни синглетных и триплетных состояний для синтезированных соединений в различных органических растворителях при 293 и 77К.

В настоящее время ведется активная работа по созданию эффективных фотосенсибилизаторов для применения в фотодинамической терапии, а также для использования в антибактериальной фотодеструкции. Особенно актуальными представляются разработки по созданию новых супрамолекулярных комплексов на основе разнообразных фотосенсибилизаторов, сопряженных с различными полисахаридами в качестве лигандов [1; 2]. Указанные сопряженные системы будут растворимы в воде и в физиологических растворах, что является необходимым условием для создания фотосенсибилизаторов третьего поколения.

В настоящем сообщении приведены структуры новых синтезированных фотосенсибилизаторов для создания супрамолекулярных комплексов, а также результаты исследований их спектральных и фотофизических параметров при низкой и комнатных температурах. Синтезированы свободные основания порфиринов и их металлокомплексов с активными функциональными карбокси-, amino- и гидроксигруппами для их дальнейшего использования в синтезе супрамолекулярных соединений с полисахаридами.

Выполнены синтезы для следующих соединений: 5,10,15,20-тетраakis (4-карбоксифенил)порфирина (H₂-ТСРР); 5,10,15,20-Тетраakis (4-гидроксифенил) порфирина (H₂-ТНРР); 5,10,15,20-тетраakis (4-аминофенил) порфирин (H₂-ТАРР); 5,10,15,20-тетраakis (4-бромфенил) порфирина (H₂-ТВгРР и их металлокомплексов с ионами Zn(II) Pd (II). Синтез указанных веществ проводился по модифицированным методикам [3; 4]. На рисунке 1 представлены структурные формулы синтезированных соединений.

Порфирины и их металлокомплексы с активными функциональными карбокси-, amino- и гидроксигруппами будут использованы в качестве хромофоров при создании супрамолекулярных комплексов с циклическими полисахаридами.

На рисунке 2 представлены спектры поглощения и флуоресценции для свободного основания H₂-ТСРР.

⁷Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (белорусско-румынский проект № Ф20РА-013).

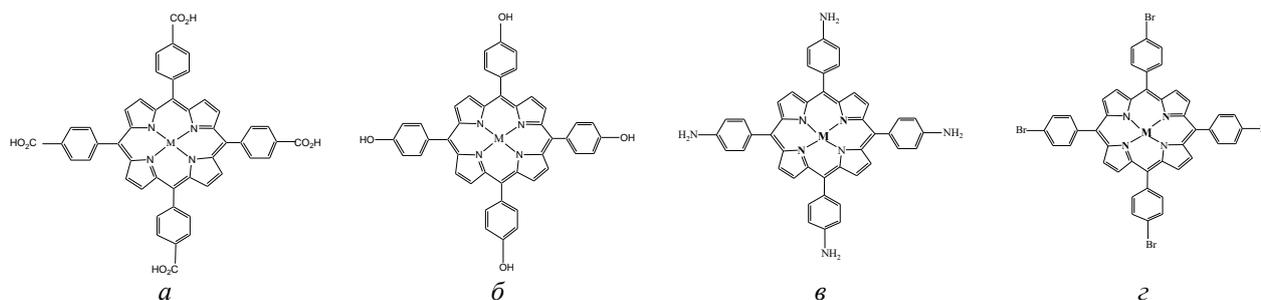


Рисунок 1 – Структурные формулы M-TCPP (а) и M-THPP (б), Zn-TAPP (в) и Zn-TBrPP (г), где M – H₂-, Zn(II), Pd(II)

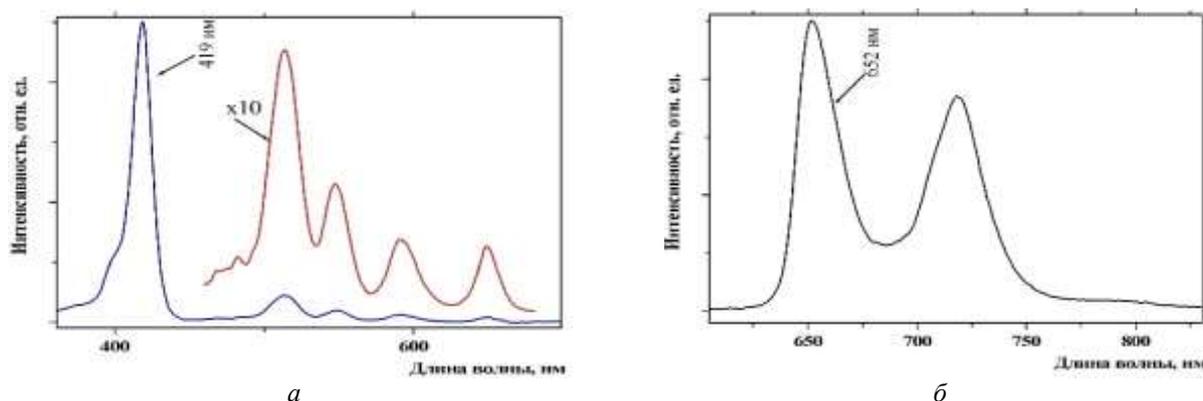


Рисунок 2 – Спектры поглощения и флуоресценции в ацетонитриле при 293 К:
а – спектр поглощения; б – спектр флуоресценции при $\lambda_{\text{возб.}} = 419$ нм

Аналогичные спектры Zn-TCPP приведены на рисунке 3.

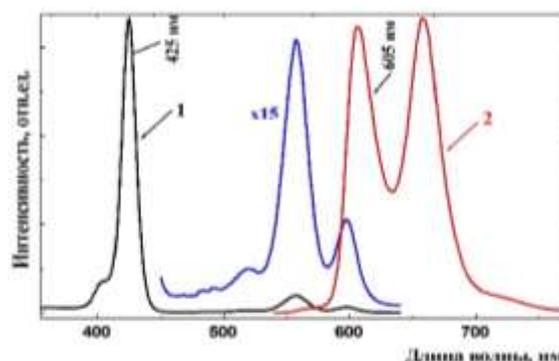


Рисунок 3 – Спектры возбуждения флуоресценции и флуоресценции Zn-TCPP в этаноле при 293 К:
1 – спектр возбуждения флуоресценции ($\lambda_{\text{рег.}} = 660$ нм); 2 – спектр флуоресценции при $\lambda_{\text{возб.}} = 425$ нм

Для Pd-TCPP зарегистрированы спектры не только флуоресценции, но и фосфоресценции при 293 и 77 К. На рисунке 4 приведены спектры флуоресценции и фосфоресценции для Pd-TCPP тетрагидрофуране (THF) при 77 К.

Максимумы полос в спектре флуоресценции H₂-TCPP расположены при 652 и 720 нм. Измерены основные фотофизические параметры для H₂-TCPP: время жизни флуоресценции составляет 10,0 нс, а квантовый выход составляет 0,085. Аналогичные параметры для Zn-TCPP имеет следующие значения: время жизни флуоресценции составляет 2,2 нс, а квантовый выход флуоресценции – 0,033, а квантовый выход фосфоресценции – 0,0028 при длительности фосфоресценции – $26,8 \times 10^{-3}$ секунды. Нужно отметить, что спектральные данные для H₂-TCPP и H₂-THPP практически одинаковы и поэтому все спектры будут приведены для только для H₂-TCPP. Положение максимума полосы в области полосы Соре в спектре поглощения H₂-TCPP

близки к спектральной картине в спектрах порфиринов с арильными заместителями по *мезо*-положениям, например, тетрафенилпорфирина.

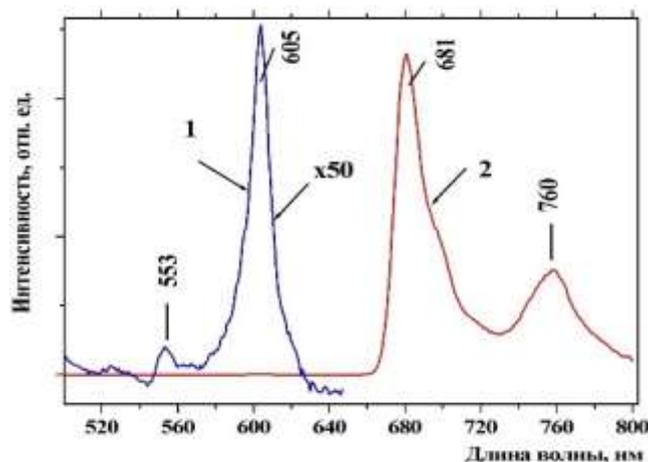


Рисунок 4 – Спектры люминесценции Pd-TCPP в THF ($\lambda_{\text{возб.}} = 417$ нм) при 77 К:
1 – спектр флуоресценции; 2 – спектр фосфоресценции

Спектры для соединений с четырьмя амино-группами в составе порфиринового макроцикла (структура на рисунке 1в) подобны по форме для приведенных на рисунках 2 и 3, но спектры поглощения и люминесценции $\text{H}_2\text{-TAPP}$ и Zn-TAPP испытывают существенный сдвиг в длинноволновую область по сравнению со спектрами соединений с карбокси- и гидроксо-группами в *мезо*-положениях.

Для набора синтезированных соединений были изучены скорости дезактивации энергии электронного возбуждения, выполнены измерения квантовых выходов флуоресценции и фосфоресценции, а также измерены времена жизни в синглетных и триплетных состояниях при 293 и 77К.

Измерения квантовых выходов были выполнены относительным методом. В качестве стандарта для определения квантового выхода флуоресценции и фосфоресценции использовался раствор Zn-тетрафенилпорфирина в толуоле, для которого квантовый выход флуоресценции равен 0.03. Использовался раствор образца с оптической плотностью 0,1 при $\lambda_{\text{возб.}} = 550$ нм.

Спектральные и фотофизические параметры для свободных оснований синтезированных свободных оснований порфиринов при 293 К приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Спектральные характеристики для свободных оснований синтезированных соединений

Соединение	Растворитель	Погл., $\lambda_{0.0}$, нм 293 К	Флуор., $\lambda_{0.0}$, нм 293 К	$\tau_{\text{флуор.}}$, нс 293 К
$\text{H}_2\text{-TAPP}$	2-мтгф	675	680	8,1
$\text{H}_2\text{-TCPP}$	2-мтгф	646	651	10,0
$\text{H}_2\text{-THPP}$	дмсо	652	654	9,5
$\text{H}_2\text{-TVP}$	тол	649	654	4,1
$\text{H}_2\text{-TVPP}$	дмсо	646	655	5,2

Примечание: эт – этанол; 2-мтгф – 2-метил-тетрагидрофуран; дмсо – диметилсульфоксид; тол – толуол.

Для металлокомплексов перечисленных соединений (таблица 2) характерно существенное различие во временах жизни триплетных состояний и квантовых выходах фосфоресценции. При этом основные характеристики флуоресценции имеют близкие величины.

Последовательное усложнение структуры (увеличение количества разветвленных заместителей, присоединенных к арильным группам в разных положениях порфиринового макроцикла) приводит к батохромному сдвигу спектров и увеличению полуширин полос в спектрах. Причиной батохромного сдвига спектров при увеличении дополнительных заместителей является увеличение энергии молекулярной орбитали a_{2u} и тогда ${}^1E(a_{2u}, e_g) < {}^1E(a_{1u}, e_g)$. При этом изменяются фотофизические свойства исследованных соединений. Например, при переходе от соединения Zn-TCPP к Zn-TAPP спектры поглощения и флуоресценции смещаются более чем на 20 нм.

Таблица 2 – Спектральные и фотофизические характеристики металлокомплексов ряда порфиринов с различными функциональными заместителями

Соединение	Растворитель	Флуор., λ_{0-0} , нм 293 К	$\tau_{\text{флуор.}}$, нс 293 К	Флуор., λ_{0-0} , нм 77 К	Фосф., λ_{0-0} , нм 77 К	Φ_{Fl} 293 К	Φ_{Ph} 77 К	τ_{Ph} , мсек. 77 К
Zn-TAPP	эт	624	1,7	621	814	0,048	$2,4 \cdot 10^{-3}$	16,0
Zn-TAPP	2-мтгф	625	-	628	828	-	-	10,9
Zn-TCPP	эт	607	2,2	600	776	0,033	$2,8 \cdot 10^{-3}$	26,8
Pd-TCPP	эт	550	1,2	553	683	$3 \cdot 10^{-4}$	0,28	1,4

Примечание: эт – этанол; 2-мтгф – 2-метил-тетрагидрофуран.

Список литературы

1. Some activities of PorphyrinChem illustrated by the applications of porphyrinoids in PDT, PIT and PDI / B. Habermeyer [et al.] // Photochem. Photobiol. Sci. – 2018. – Vol. 17. – P. 1675–1690.
2. A next-generation bifunctional photosensitizer with improved water-solubility for photodynamic therapy and diagnosis / H. Nishie [et al.] // Oncotarget. – 2016. – Vol. 7, № 45. – P. 74259–74268.
3. 5,10,15,20-tetrakis(4-carboxyphenyl)porphyrin Covalently Bound to Nano-silica Surface: Preparation, Characterization and Chemosensor Application to Detect TNT / E. A. Ahmadi [et al.] // Silicon. – 2015. – Vol. 7. – P. 323–332.
4. Synthesis of Tetra(4-aminophenyl)porphyrin and Tetra(4-nitrophenyl)porphyrin / W. Xiaomin [et al.] // Fine Chemical Intermediates. – 2013. – Vol. 4. – P. 57–62.

Free bases of porphyrins and their metallocomplexes with active functional carboxy-, amino- and hydroxy- groups have been synthesized. Measurements of absorption, fluorescence, fluorescence excitation and phosphorescence spectra for the indicated compounds were carried out. The lifetimes of singlet and triplet states for the synthesized compounds in various organic solvents have been recorded at 293 and 77 K.

Король Юлия Дмитриевна, студентка физического факультета Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь, kyd250899@gmail.com.

Романенко Андрей Алексеевич, научный сотрудник Института физики НАН Беларуси, Минск, Беларусь, a.ramanenka@ifanbel.bas-net.by.

Павич Татьяна Александровна, старший научный сотрудник Института физики НАН Беларуси, кандидат химических наук, Минск, Беларусь, pavich@ifanbel.bas-net.by.

Старухин Александр Степанович, главный научный сотрудник Института физики НАН Беларуси, Минск, Беларусь, astar@ifanbel.bas-net.by, starukhin@mail.ru.

Научный руководитель – **Старухин Александр Степанович**, главный научный сотрудник Института физики НАН Беларуси, Минск, Беларусь, astar@ifanbel.bas-net.by, starukhin@mail.ru.

УДК 633.491

Н. Н. КУРЬЯН

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСНОВНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЧВ ГРОДНЕНСКОГО РАЙОНА

Выполнено исследование элементного химического состава, гигроскопической влажности, кислотности (рН в H₂O и KCl), полифенолоксидазной и пероксидазной активности наиболее распространенных почв, взятых из Гродненского района. Экспериментально показано, что различные типы почв (песчаные, дерново-подзолистые, чернозем) отличаются элементным химическим составом, гигроскопической влажностью, полифенолоксидазной и пероксидазной активностью.

Почва – это поверхностный слой земной коры, сформированный в процессе преобразования горных пород под воздействием климата, растений и животного мира [1]. К основным факторам почвообразования можно отнести: состав почвообразующих горных пород; рельефный; климатрон; растительность; деятельность микроорганизмов. Над территории Республики Беларусь (РБ) почвообразующие (материнские) породы по своему механическому составу делятся [2]: глинистые; суглинистые; супесчаные; песчаные; торфяные. В основном почвы формируются под воздействием подзолистого, дернового и болотного почвообразовательных процессов. Наиболее распространенные типы почв, на территории РБ, такие как: дерново-подзолистые

(занимают около 37 % сельскохозяйственных земель), торфяно-болотные (занимают около 13 % сельскохозяйственных земель) и песчаные (занимают около 11 % сельскохозяйственных земель) [3].

Огромное значение для сельского хозяйства имеют исследования направления на изучение основных характеристик почвы (элементный химический состав, кислотность, влажность, содержание гумуса). Знание данных основных характеристик почв позволяет определить тип выращиваемой сельскохозяйственной культуры и скорректировать технологические процессы посадки, обработки и возделывания данной культуры.

В качестве анализируемых проб были выбраны образцы почв различных типов (образец № 1 – песчаная; образец № 2 – дернова-подзолистая; образец № 3 – торфяно-болотная) неизвестного элементного состава. В дальнейшем данные образцы почв будут применяться для проведения стендовых исследований. В качестве посадочного материала будут использоваться сорта картофеля: «Журавинка», «Скарб», «Янка».

Вначале проводили исследования элементного химического состава отобранных образцов почв методом РФА, в частности рентгенофлуоресцентным анализатором СЕР-01. Пробоподготовка, получение спектров и их обработка осуществлялась согласно утвержденной методике МВИ.МН. 4092-2011 [4]. Полученные данные обрабатывались программами МК_RE_06 и MO Excel. Результаты исследования количественного элементного состава отобранных образцов почвы представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Количественное содержание химических элементов в образцах почв, мг/кг

химический элемент	Образец почвы					
	Образец № 1		Образец № 2		Образец № 3	
	концентрация	средняя статистическая погрешность	концентрация	средняя статистическая погрешность	концентрация	средняя статистическая погрешность
K	16021,48	690,74	13528,15	614,28	12955,10	631,81
Cl	12134,60	2834,00	18641,88	3403,50	11431,32	2800,10
S	10070,24	3316,10	6287,57	2520,60	15164,55	4135,80
Fe	7164,51	89,00	7805,21	89,90	7388,64	91,94
Ca	6985,56	425,92	4075,04	314,81	17898,73	693,50
Ti	2266,25	123,57	1554,20	99,03	1263,21	93,84
Ba	1604,03	235,65	1443,92	216,32	1106,45	199,08
V	452,05	102,22	22,81	21,64	155,91	60,89
Mn	351,41	27,84	407,46	29,02	644,14	38,37
Zr	300,58	5,77	256,11	5,15	268,27	5,54
Cr	186,11	32,34	117,73	24,91	96,15	23,63
Sr	62,18	3,03	57,14	2,81	75,72	3,40
Nb	21,79	3,05	0,00	0,00	28,25	3,53
Sn	17,46	3,20	18,93	3,23	30,37	4,30
Cu	15,36	3,69	14,65	3,48	25,43	4,82
Zn	13,21	2,09	9,82	1,75	117,03	6,34
Ni	41,32	10,71	26,77	8,33	49,35	11,89
Cd	20,91	4,01	20,71	3,88	17,50	3,68
Pb	7,78	1,07	4,32	0,77	7,03	1,04
As	0,37	0,24	0,09	0,08	0,92	0,42

Анализ результатов исследований, представленных в таблице 1, позволил установить, что почвенные образцы различны по элементному химическому составу. Для всех почвенных образцах наблюдаются высокие концентрации эссенциальнозначимых элементов (K, Ca, Cl, S, Fe). Также в результате оценки количественного элементного состава почвы было установлено, что в данных образцах наблюдается избыточное содержание тяжелых металлов (Cd, Cu, Ni, Zn и Pb).

Далее производилось исследование гигроскопической влаги. Гигроскопической называется влага, которая поглощается почвой из атмосферы и выделяется из нее при высушивании почвы при 105 °С до постоянного веса [5]. Анализ выполнялся в воздушно-сухих образцах, с последующим пересчетом результатов анализа на сухую почву, используя коэффициент гигроскопичности ($K_{гв}$). Результаты исследования гигроскопической влажности почвенных образцов представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Гигроскопическая влажность почвенных образцов

Образец почвы	Вес навесок, г				Гигроскопическая влага, %	К _{гв}
	А	В	с			
			1	2		
Образец № 1	28,66	38,68	38,5926	38,6601	0,20	1,002
Образец № 2	26,85	36,89	36,8190	36,8611	0,29	1,003
Образец № 3	26,85	36,88	37,5281	36,5812	3,08	1,030

Анализ результатов, представленных в таблице 2, указывает на то, что гигроскопическая влажность образца № 1 и образца № 2 практически идентичная. Наибольшая гигроскопическая влажность наблюдается у образца № 3 (3,08 %).

Актуальная реакция – это реакция почвенного раствора, она характеризуется символом рН_{Н₂О}. Наиболее благоприятной для роста и развития растений является близкая к нейтральной реакция рН_{Н₂О}. Реакцию почвенного раствора в водной вытяжке определяли потенциометрически. Результаты исследования кислотности образцов почв (рН в Н₂О и рН в КСl) представлены в таблицах 3, 4.

Таблица 3 – Кислотность почвенных образцов (рН в Н₂О)

Образец почвы	Сорт картофеля		
	«Журавинка»	«Скарб»	«Янка»
Образец № 1	7,04	7,13	7,58
Образец № 2	7,93	8,21	8,38
Образец № 3	8,43	8,45	8,49

Анализ результатов, представленных в таблице 3, показал, что исследуемые почвенные образцы имеют слабощелочную и щелочную реакции среды, средний показатель для образца № 1 составляет 7,25, для образца № 2 – 8,17 и для образца № 3 – 8,46. Значения рН_{КСl} дает более полное представление о степени кислотности почвы, в сравнении с рН_{Н₂О}, так как раствор КСl вытесняет обменные катионы водорода, которые в водную вытяжку не переходят.

Таблица 4 – Кислотность почвенных образцов (рН в КСl)

Образец почвы	Сорт картофеля		
	«Журавинка»	«Скарб»	«Янка»
Образец № 1	5,38	5,51	5,59
Образец № 2	7,49	7,54	7,60
Образец № 3	7,40	7,49	7,56

Анализ результатов, представленных в таблице 4, указывает на то, что почвенный образец № 1 имеет кислую реакцию среды (рН_{КСl} = 5,49), что характеризуется средней степенью нуждаемости в известковании. В результате чего затормаживаются процессы аммонификации, нитрификации, азотфиксации, что приводит к ухудшению азотного режима почвы. Для образцов №2 и №3 обнаружена слабощелочная реакция среды (рН_{КСl} = 7,54 и рН_{КСl} = 7,48 соответственно). Результаты анализов почвенных образцов показали, что при возделывании различных сортов картофеля получены сходные уровни изменения реакции почвенной среды в рамках гранулометрического состава почвы.

Также следует отметить, что для каждой культуры существует оптимальное значение кислотности почвы, при котором она развивается наилучшим образом, поэтому «рН» является одним из наиболее важных показателей качества плодородия земли. Как правило, повышенная кислотность почвы угнетает рост и развитие растений. Происходит это по причине того, что в кислых грунтах преобладает содержание растворимого алюминия и его солей, а также марганца, которые связывают щелочные минералы: кальций, магний, калий, селен и прочие, препятствуя их нормальному усвоению растениями. Кроме того, в кислой почве быстрее и активнее размножаются болезнетворные бактерии, микроорганизмы и вредители, а удобрения, вносимые в грунт, не разлагаются. Это приводит дисбалансу в почве.

Далее производилось исследование оксиредуктазы в почвах. Оксиредуктазы (полифенолоксидазы и пероксидазы) в почвах играют важную роль в процессах гумусообразования. Полифенолоксидаза катализирует реакции окисления полифенолов за счет кислорода воздуха до хинонов. Результаты исследования полифенолоксидазной и пероксидазной активности в почвенных образцах представлены в таблице 5.

Результаты исследований (таблица 5) указывают на то, что наибольшая активность полифенолоксидазы была обнаружена в почвенном образце № 3 (31,60 мг 1,4-бензохинона/кг почвы), а наименьший показатель – в образце почвы №1 (5,05 мг 1,4-бензохинона/кг почвы). Различия в полифенолоксидазной активности изученных почвенных образцов связаны, по-видимому, с разным содержанием органического вещества и

реакцией почвенной среды. Наряду с полифенолоксидазной активностью была определена и пероксидазная активность почвенных образцов. Пероксидаза катализирует реакции окисления фенольных производных различной природы за счет кислорода, пероксида водорода и других органических перекисей.

Таблица 5 – Полифенолоксидазная и пероксидазная активность в почвенных образцах

Образец почвы	Активность фермента, мг 1,4-бензохинона/кг почвы	
	полифенолоксидаза	пероксидаза
Образец № 1	5,05	12,29
Образец № 2	6,80	9,37
Образец № 3	31,60	29,00

Следует отметить, что для почвенных образцов № 1 и № 2 отмечено преобладание активности пероксидазы над активностью полифенолоксидазы, что свидетельствует об увеличении скорости разложения органического вещества и активном его потреблении при снижении потенциальной способности к гумусонакоплению. Однако для почвенного образца № 3 характерны наиболее благоприятные условия для накопления гумуса.

Результаты проведенных исследований позволили установить, что наибольшее содержание эссенциальнозначимых элементов и наименьшее содержание тяжелых металлов наблюдается для почвы «Образец 3». Также следует отметить, что данный тип почвы обладает достаточно высоким уровнем гигроскопической влаги и полифенолоксидазной и пероксидазной активности. Главный недостаток данного типа почвы – высокая кислотность (рН в H₂O – ≈8,45; рН в KCl – ≈7,47).

Список литературы

1. Reyes, L. Antioxidant capacity, anthocyanins and total phenolics in purple-and red-fleshed potato genotypes / L. Reyes, J. Miller, L. Cisneros-Zevallos // American Journal of Potato Research. – 2005. – № 82. – С. 271–277.
2. Клебанович, Н. В. Почвоведение и земельные ресурсы : учеб. пособие / Н. В. Клебанович. – Минск : БГУ, 2013. – 343 с.
3. Технология хранения картофеля / К. А. Пшеченков [и др.]. – М. : Изд-во «Картофелевод», 2007. – 192 с.
4. Методика проведения исследований элементного состава почвы с помощью рентгенофлуоресцентного спектрометра : МВИ.МН 4092-2011 10.04.11 – Гродно, 2011.
5. Практикум по агрохимии : учеб. пособие / В. Г. Минеев [и др.] ; под ред. В. Г. Минеева. – М. : Изд-во МГУ, 1989. – 304 с.

The study of the elemental chemical composition, hygroscopic humidity, acidity (pH in H₂O and KCl), polyphenol oxidase and peroxidase activity of the most common soils taken from the Grodno region was carried out. It has been shown experimentally that different types of soils (sandy, soddy-podzolic, chernozem) differ in elemental chemical composition, hygroscopic moisture, polyphenol oxidase and peroxidase activity.

Курьян Николай Николаевич, старший преподаватель кафедры современных технологий программирования Гродненского государственного университета имени Янки Купалы, Гродно, Беларусь, kurian90@mail.ru.

Научный руководитель – **Ануфрик Славмир Степанович**, профессор кафедры теоретической физики и теплотехники физико-технического факультета Гродненского государственного университета имени Янки Купалы, доктор физико-математических наук, Гродно, Беларусь, anufriick@grsu.by

УДК 54-31+665.654

Р. С. ЛАТЫПОВ, Я. Ю. ЖУРАВЛЁВА

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ СЛОИСТОГО КОБАЛЬТИТА КАЛЬЦИЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО ЧАСТИЦАМИ МЕДИ⁸

Получена керамика на основе слоистого кобальтита кальция, содержащего 3, 6 и 9 мас. % частиц металлической меди. Изучено влияние термической предыстории на плотность, электрофизические и термоэлектрические свойства. Установлено,

⁸Работа выполнена в рамках подпрограммы «Материаловедение и технологии материалов» ГПНИ «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии» (задание 1.55).

что введение в керамику на основе слоистого кобальтита кальция 3 мас. % частиц металлической меди в сочетании с двухстадийным спеканием при 1273 К позволяет получить материалы с улучшенными термоэлектрическими характеристиками.

Выделяющаяся в окружающую среду при работе промышленных предприятий, транспорта, различных устройств и агрегатов теплота может быть непосредственно преобразована в электрическую энергию при помощи термоэлектродвигателей, для изготовления которых необходимы материалы (термоэлектрики), обладающие одновременно высокой электропроводностью (σ) и термоэлектродвижущей силой (термо-ЭДС) (S) и низкой теплопроводностью [1]. Слоистый кобальтит кальция ($\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$) является хорошей альтернативой традиционным термоэлектрикам, поскольку не содержит высокотоксичных компонентов, устойчив на воздухе, в том числе и при высоких температурах. Поэтому $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ рассматривают как перспективную основу для разработки материалов p -ветвей высокотемпературных термоэлектродвигателей.

Функциональные свойства термоэлектрической керамики могут быть улучшены как за счет замещения ионов кальция или кобальта [2], так и за счет создания в образцах фазовой, структурной или химической неоднородности [3]. Эффективным способом управления физико-химическими и функциональными свойствами керамики на основе слоистого кобальтита кальция является создание в ней химической неоднородности путем введения в нее микро- и наночастиц благородных металлов (серебро, золото) [4]. Такая модификация керамики приводит к образованию композиционных материалов, обладающих повышенной электропроводностью, и, как следствие, улучшенными термоэлектрическими (функциональными) характеристиками. Данный подход представляется весьма продуктивным для разработки новых термоэлектрических материалов, однако использование при их синтезе благородных металлов приводит к существенному удорожанию образующейся при этом керамики. В связи с этим интересным является выяснение возможности улучшения термоэлектрических свойств керамики на основе слоистого кобальтита кальция путем введения в нее частиц переходных металлов [5; 6], стоимость которых значительно ниже, чем благородных металлов.

Целью данной работы было изучение возможности улучшения функциональных характеристик керамики на основе $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ путем модификации ее частицами меди.

Исходный слоистый кобальтит кальция $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ получали по стандартной керамической методике из CaCO_3 (ч. д. а.) и Co_3O_4 (ч. д. а) при температуре 1173 К на воздухе в течение 12 ч. После обжига полученную керамику измельчали и подвергали повторному помолу, а затем к готовому кобальтиту кальция добавляли 3, 6, 9 мас. % порошка металлической меди. После помола и прессования образцы спекали на воздухе при температурах 1173 в течение 24 ч; 1273 К, 1373 К или 1473 К в течение 6 ч. Для восстановления ожидаемого в соответствии с диаграммой состояния [7] фазового состава керамики после спекания при температурах выше температуры перитектоидного распада (1199 К [7]) ее дополнительно отжигали на воздухе при 1173 К в течение 71 ч. Образцы, содержавшие 9 мас. % Cu при температуре 1473 К получить не удалось, поскольку их температура плавления оказалась ниже температуры отжига.

На дифрактограммах композитов $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} + x$ мол. % Cu (дифрактометр Bruker D8 XRD Advance, $\text{CuK}\alpha$ -излучение) наблюдались отчетливые рефлексы фазы $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ и слабовыраженные рефлексы примесных фаз, принадлежащих, вероятнее всего, меди и ее оксидам, образовавшимся в результате окислительного отжига образцов. Кажущаяся плотность керамики ($\rho_{\text{каж}}$), найденная по массе и геометрическим размерам образцов, варьировалась в пределах 3,03–4,52 г/см³ (таблица), в целом, увеличиваясь с ростом содержания в образцах металлической меди и температуры спекания (за исключением образцов, отожженных при 1473 К, для которых кажущаяся плотность была на уровне низкоплотной керамики, спеченной при 1173 К).

Удельная электропроводность (σ) образцов, отожженных при 1173 К, 1273 К и 1473 К, измеренная на воздухе четырехконтактным методом перпендикулярно оси прессования была на 5–15 См/см выше, чем проводимость, измеренная параллельно оси прессования. Это связано с текстурованием образцов, выраженном в ориентации «чешуек» слоистого кобальтита кальция преимущественно перпендикулярно оси прессования. С ростом температуры спекания наблюдалось уменьшение разницы в удельной электропроводности, измеренной в различных направлениях, вплоть до ее обращения для образцов, отожженных при 1373 К. Таким образом, при увеличении температуры спекания снижается анизотропия образцов. Наибольшее значение удельной электропроводности наблюдалось для керамики, содержащей 3 мас.% меди, спеченной при 1273 К. Наименьшими значениями удельной электропроводности характеризовалась керамика, спеченная при 1373 К. Снижение температуры спекания и рост содержания меди приводило к снижению электропроводности как за счет снижения плотности образцов, так и за счет увеличения содержания в образцах низкопроводящих фаз (оксидов меди). Энергия активации электропроводности, измеренной перпендикулярно оси прессования, найденная из линейных участков зависимостей $\ln(\sigma \cdot T) = f(1/T)$, приведена в таблице.

Коэффициент термо-ЭДС (S) во всем изученном интервале температур для всех образцов был положительным, т. е. изученные материалы являлись полупроводниками p -типа. Значения коэффициента термо-ЭДС при 1100 К менялись в пределах 170–219 мкВ/К, увеличиваясь с ростом температуры спекания и уменьшаясь с

увеличением содержания меди в образцах. Наибольшее значение коэффициента термо-ЭДС наблюдалось для керамики, содержащей 3 мас.% Cu, спеченной при температуре 1373 К.

Фактор мощности (P), рассчитанный по формуле $P = S^2 \cdot \sigma$ по значениям электропроводности, измеренной перпендикулярно оси прессования, при 1100 К менялся в пределах 34,7–335 мкВт/(м·К²). Наилучшие термоэлектрические характеристики демонстрировала керамика $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} + 3 \text{ мас.}\% \text{ Cu}$, спеченная при 1273 К. Фактор мощности этой керамики при 1100 К в 3,4 раза выше фактора мощности немодифицированного $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, получаемого обычным твердофазным способом ($P_{1100} = 100 \text{ мкВт}/(\text{м}\cdot\text{К}^2)$) [2], и несколько уступает таковому для композита $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} + 2 \text{ мас.}\% \text{ Cu}$, полученного методом горячего прессования [6].

Таким образом, введение в керамику на основе слоистого кобальтита кальция частиц меди в сочетании с двухстадийным спеканием при температуре 1273К может рассматриваться в качестве перспективного метода улучшения ее термоэлектрических характеристик.

Таблица – Электротранспортные и термоэлектрические характеристики керамики состава $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} + x \text{ мас.}\% \text{ Cu}$, спеченной при различных температурах (T)

x	$T, \text{ К}$	$\rho_{\text{каж}}, \text{ Г}/\text{см}^3$	$\sigma_{1100\perp}, \text{ См}/\text{см}$	$\sigma_{1100\parallel}, \text{ См}/\text{см}$	$E_{A\perp}, \text{ эВ}$	$S_{1100}, \text{ мРВ}/\text{К}$	$P_{1100\perp}, \text{ мРВ}/(\text{м}\cdot\text{К}^2)$
3	1173	3,03	45,6	34,5	0,094	179	146
6		3,20	54,6	39,6	0,086	186	189
9		3,39	52,7	37,0	0,103	175	161
3	1273	3,81	82,2	73,0	0,098	202	335
6		4,14	41,1	35,8	0,095	188	145
9		4,26	53,1	55,3	0,096	175	163
3	1373	4,33	12,2	17,7	0,159	219	58,5
6		4,46	16,7	16,8	0,308	202	49,8
9		4,52	12,0	11,0	0,334	170	34,7
3	1473	3,48	55,1	44,1	0,145	200	220
6		3,51	62,2	62,2	0,106	197	241

Список литературы

1. Oxide Thermoelectrics. Research Signpost / ed. by K. Koumoto, I. Terasaki, N. Murayama. – Trivandrum, India, 2002. – 255 p.
2. Клындюк, А. И. Синтез, структура и свойства слоистых термоэлектриков $\text{Ca}_3\text{Co}_{3.85}\text{M}_{0.15}\text{O}_{9+\delta}$ ($M - \text{Ti-Zn, Mo, W, Pb, Bi}$) / А. И. Клындюк, И. В. Мацукевич // Неорган. материалы. – 2015. – Т. 51, № 9. – С. 1025–1031.
3. Синтез и свойства материалов на основе слоистых кобальтитов кальция и висмута / И. В. Мацукевич [и др.] // Журн. прикл. хим. – 2015. – Т. 88, вып. 8. – С. 1117–1123.
4. Enhancement of Mechanical and Thermoelectric Properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ by Ag Addition / F. Kahraman [et all.] // J. Eur. Ceram. Soc. – 2015. – Vol. 35, № 14. – P. 3835–3841.
5. Redox-Promoted Tailoring of the High-Temperature Electrical Performance in $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$. Thermoelectric Materials by Metallic Cobalt Addition / G. Constantinescu [et all.] // Materials. – 2020. – Vol. 13. – P. 1060.
6. Влияние добавки меди на термоэлектрические свойства слоистого кобальтита кальция, полученного горячим прессованием / А. И. Клындюк [и др.] // Неорган. материалы. – 2020. – Т. 56, № 11. – С. 1263–1270.
7. Woermann, E. Phase Equilibria in the system CaO-cobalt oxide in air / E. Woermann, A. Muan // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1970. – Vol. 32. – P. 1455–1459.

Ceramics based on layered calcium cobaltite containing 3, 6, and 9 wt. % of metallic copper particles have been obtained. The influence of thermal prehistory on density, electrophysical and thermoelectric properties has been studied. It has been established that the introduction of 3 wt. % metallic copper particles into ceramics based on layered calcium cobaltite in combination with two-stage sintering at 1273 K makes it possible to obtain materials with improved thermoelectric characteristics.

Латыпов Роман Салаватович, студент 4-го курса факультета химической технологии и техники Белорусского государственного технологического университета, Минск, Беларусь, korbon91@gmail.com.

Журавлёва Яна Юрьевна, магистрант Белорусского государственного технологического университета, Минск, Беларусь, Yana.guravleva@mail.ru.

Научные руководители – **Клындюк Андрей Иванович**, доцент кафедры физической, коллоидной и аналитической химии Белорусского государственного технологического университета, кандидат химических наук, Минск, Беларусь, klyndyuk@belstu.by.

Чижова Екатерина Анатольевна, доцент кафедры физической, коллоидной и аналитической химии Белорусского государственного технологического университета, кандидат химических наук, Минск, Беларусь, kato_@rambler.ru.

Н. В. ЛАХМИЦКИЙ

КИНЕТИКА ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ АЛМАЗОВ ДЕТОНАЦИОННОГО СИНТЕЗА ПРИ ОТЖИГЕ НА ВОЗДУХЕ

Исследовано влияние температуры отжига на структуру и функциональный состав поверхности ультрадисперсных алмазов детонационного синтеза (УДА). Установлено, что в процессе окисления УДА можно выделить 3 температурных интервала, в которых преобладает один из процессов окисления УДА.

Благодаря своим уникальным свойствам, таким как малые размеры (единицы нм), развитая поверхность ($200\text{--}400\text{ м}^2/\text{г}$) и возможность её направленной функционализации, УДА нашли широкое применение в нанотехнологиях, биологии и медицине [1]. В работе [2] собраны последние достижения в применении УДА для диагностики заболеваний и адресной доставки лекарств в организм человека. Данное направление считается наиболее перспективным. В мире уже налажено промышленное производство ультрадисперсных алмазов методом детонационного синтеза. Тем не менее, на пути дальнейшего расширения областей практического приложения наноалмазов имеется ряд нерешенных проблем. Поскольку характеристики материала у разных производителей заметно различаются, основная проблема в использовании УДА – унификация технологии очистки исходных порошков и монофункционализации их поверхности. На сегодняшний день уже разработаны различные методы очистки поверхности наноалмазов. К примерам таких методов относятся: отжиг с окислением на воздухе, очистка кислотами и т. д. Наиболее распространенным методом является отжиг с окислением на воздухе. В научной литературе вне зависимости от характеристик исходного материала указывается, что оптимальный температурный интервал отжига УДА на воздухе составляет $425\text{--}450\text{ °C}$ при длительности в 5 часов, при этом данные о кинетике окисления наноалмазов, как правило, отсутствуют. Однако поскольку у разных производителей структура и функциональный состав поверхности УДА отличаются, должны различаться и кинетики окисления наноалмазов. Отсюда следует, что для каждой марки наноалмазов должны быть свои оптимальные параметры отжига.

Методика эксперимента. В качестве исходного материала использовался порошок марки УДА-ГО-ВК [3]. Материал хранился в виде водной суспензии и был выпарен и высушен перед отжигом при температуре. Отжиг производился в муфельной печи СНОЛ1,6 (Литва) в температурном интервале $400\text{--}475\text{ °C}$. Длительность обработки варьировалась от 10 минут до 15 часов. Температура сушки составляла 170 °C . Потеря массы УДА определялись методом термогравиметрического анализа. Изменения функционального состава поверхности наноалмазов определялся методом ИК-спектроскопии. Спектры ИК поглощения регистрировались с помощью Фурье-спектрометра Vertex 70 (Bruker, Германия). Аппроксимация уравнений и нахождение коэффициентов производилась нелинейным методом наименьших квадратов.

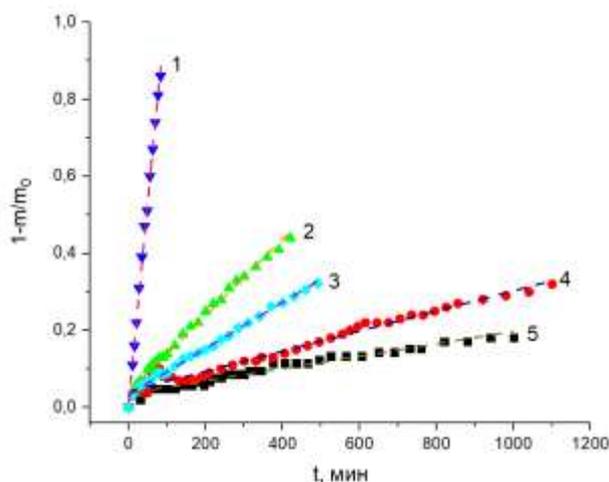


Рисунок 1 – Характерные кинетики окисления УДА при различных температурах отжига с температурой сушки 170 °C :
1 – $T = 475\text{ °C}$, 2 – $T = 450\text{ °C}$, 3 – $T = 437\text{ °C}$,
4 – $T = 425\text{ °C}$, 5 – $T = 400\text{ °C}$

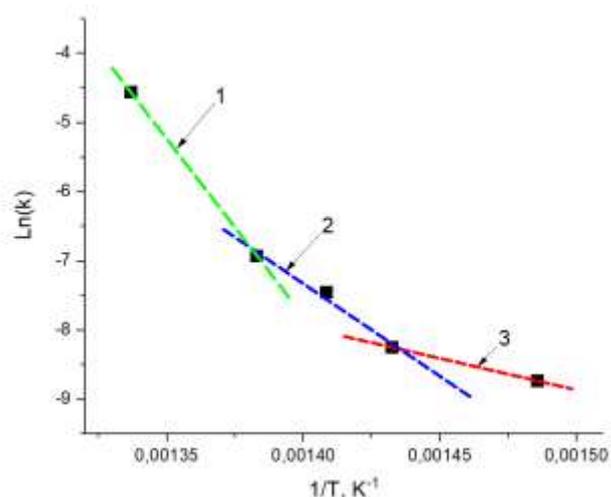


Рисунок 2 – Зависимость логарифма скорости реакции от обратной температуры:
1, 2, 3 – аппроксимирующие прямые с различной энергией активации

Результаты и обсуждение. На рисунке 1 представлены экспериментальные кинетики окисления наноалмазов при различных температурах. Видно, что приведенные кинетики можно аппроксимировать линейной зависимостью.

Для описания процесса окисления наноалмазов наиболее общим является уравнение Ерофеева-Колмогорова (1) [4]. В нем предполагается, что в процессе реакции нет каких-либо специфических механизмов, влияющих на вид кинетики окисления.

$$\alpha = 1 - e^{-kt^n}, \quad (1)$$

где α – доля прореагировавшего вещества, k – константа скорости реакции, n – порядок реакции. Константа скорости реакции зависит от температуры. Эта зависимость описывается уравнением Аррениуса (2)

$$k = A e^{-\frac{E}{RT}}, \quad (2)$$

где A – предэкспоненциальный фактор, не зависящий от температуры, E – энергия активации вещества, T – температура реакции, R – универсальная газовая постоянная. В случае, когда константа скорости реакции мала, а порядок реакции равен 1, уравнение (1) сводится к линейному виду. По-видимому, в эксперименте, результаты которого приведены на рис. 1, реализуется именно этот случай.

Из уравнений (1) и (2) можно получить данные о таком важном параметре, как энергия активации реакции. Энергию активации получают из зависимости $\ln(k)$ от $1/T$, в которой угловым коэффициентом $-E/R$. Полученная на основании экспериментальных данных, представленных на рис. 1, зависимость $\ln(k)$ от $1/T$ приведена на рис. 2. Видно, что полученная зависимость может быть разделена на 3 участка с различными углами наклона. Данный факт свидетельствует о том, что скорость окисления наноалмазов определяется тремя различными процессами, каждый из которых преобладает в своем температурном интервале. Согласно данным, приведенным на рис. 2, в температурном интервале 400–425 °С энергия активации окисления УДА составляет **75,7** кДж/моль, в температурном интервале 425–450 °С – **222,6** кДж/моль, а в температурном интервале 450–475 °С – **425,2** кДж/моль.

В других исследованиях процесс окисления также разделяют на несколько стадий с различными энергиями активации [5; 6]. Авторы [5] выделяют 2 стадии с энергиями активации **142** и **189** кДж/моль, которые связывают с окислением поверхностного неалмазного углерода и алмазного ядра, соответственно. В [6] показано, что процесс окисления УДА сильно зависит от технологии предварительной очистки наноалмазов. В целом, авторы выделяют 3 процесса с энергиями активации **88,5**, **190,5** и **223,0** кДж/моль. По мнению авторов, первый и последний процессы соответствуют окислению поверхностного неалмазного углерода и алмазного ядра. Процесс с энергией активации **190,5** кДж/моль может соответствовать каталитическому окислению алмазного ядра за счет присутствия в УДА технологической примеси железа. Полученные в настоящей работе значения энергии активации **75,7** и **222,6** кДж/моль хорошо согласуются с результатами [6], что позволяет говорить о схожей структуре и химическом составе поверхности исследованных наноалмазов. Вместе с тем, зафиксированная в температурном интервале 450–475 °С энергия активации **425,2** кДж/моль значительно превосходит все имеющиеся в литературе значения. Это значение близко к величине энергии межатомных связей, которая для алмаза составляет 356,7 кДж/моль. Таким образом, можно предположить, что при высоких температурах отжига потеря массы УДА определяется процессом деструкции наноалмазов. Кроме того, необходимо учитывать, что поверхность УДА покрыта слоем преимущественно кислородсодержащих функциональных групп [1; 2], которые образовались как на стадии производства, так и на начальном этапе окисления наноалмазов. По данным [7], активное термическое разложение этих групп начинается при $T \geq 450$ °С. Этот процесс может ингибировать окисление поверхности наноалмазов.

Таким образом, из приведенных выше экспериментальных данных следует, что кинетика потери массы УДА при отжиге на воздухе сложна и определяется совокупностью нескольких одновременно протекающих процессов. В температурном интервале 400–425 °С определяющим, скорее всего, является процесс окисления поверхностного слоя графитоподобного углерода. В температурном интервале 425–450 °С доминирует процесс окисления алмазного ядра. При $T \geq 450$ °С потеря массы наноалмазов, по-видимому, определяется разрывом поверхностных С-С связей. Нельзя полностью исключать и влияния на кинетику окисления наноалмазов поверхностных кислородсодержащих функциональных групп, поскольку в исследованном температурном интервале может существенно изменяться их термическая стабильность. Для окончательного ответа на эти вопросы необходимы детальные исследования влияния параметров отжига (температура и длительность) на воздухе на структуру и функциональный состав поверхности наноалмазов.

Список литературы

1. Долматов, В. Ю. Детонационные наноалмазы: синтез, строение, свойства и применение / В. Ю. Долматов // Успехи химии. – 2007. – № 76 (4). – С. 386–395.

2. Turcheniuk K., Vadym N. Mochalin. Biomedical applications of nanodiamonds (Review). 2017 IOP Publishing.
3. [Electronic resource]. – Mode of access: <http://sinta.biz/nanoalmazy>.
4. Ерофеев, Б. В. Обобщенное уравнение химической кинетики и его применение к реакциям с участием твердых веществ / Б. В. Ерофеев // Доклады Академии наук СССР. – 1946. – Т. LII, № 6.
5. Pichot, V. An efficient purification method for detonation nanodiamonds / V. Pichot // Diamond and Related Materials. – 2008. – Vol. 17. – P. 13–22.
6. Sebastian Osswald, Yury Gogotsi. In Situ Raman Spectroscopy of Oxidation of Carbon Nanomaterials. – DOI 10.1007/978-3-642-20620-7_12, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2012.
7. Кошечев, А. П. Термодесорбционная масс-спектрометрия в свете решения проблемы паспортизации и унификации поверхностных свойств детонационных наноалмазов / А. П. Кошечев // Рос. хим. журн. – 2008. – Т. LI, № 5. – С 88–96.

The effect of the annealing temperature on the structure and functional composition of the surface has been studied. ultrafine detonation synthesis diamonds (UDD). It has been established that in the process of UDD oxidation, 3 temperature ranges can be distinguished in which one of the UDD oxidation processes prevails.

Лахмицкий Никита Васильевич, магистрант физического факультета Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь, nikita7828@gmail.com.

Научный руководитель – *Самцов Михаил Петрович*, заведующий лабораторией Института прикладных физических проблем имени А. Н. Севченко Белорусского государственного университета, доктор физико-математических наук, Минск, samtsov@mail.ru.

УДК 577.346:577.352.333

Ю. А. ЛЫЧАГИНА

СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА НОВОГО ПЭГ-МОДИФИЦИРОВАННОГО ДИКАРБОЦИАНИНОВОГО КРАСИТЕЛЯ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ pH

Исследованы спектры поглощения и флуоресценции нового производного тиофлавина Т, дикарбоцианинового красителя, модифицированного полиэтиленгликолем (Th-C8), в растворителях при различных концентрациях красителя и при различных pH. Установлено, что краситель в водном растворе существует в мономерной форме, не образуя димеров и иных агрегатов.

Для диагностики возникновения амилоидных фибрилл *in vivo* и *in vitro* давно и эффективно используется бензтиазольный краситель тиофлавин Т (ThT). Это обусловлено высокой специфичностью взаимодействия ThT с амилоидными фибриллами. Исследование спектральных свойств красителя имеют существенное прикладное значение в виду широкого распространения заболеваний, вызванных или сопровождающихся образованием амилоидных фибрилл. Образованием амилоидных бляшек сопровождаются все нейродегенеративные заболевания, такие как болезнь Альцгеймера, Паркинсона, Гентингтона, Пика. Изучение взаимодействия флуоресцентных красителей с амилоидными фибриллами может рассматриваться как перспективный подход для создания биосенсорных систем для ранней диагностики заболеваний, сопровождаемых различного рода амилоидозами. В связи с эффективным применением ThT в качестве флуоресцентного зонда и перспективами его использования для изучения структуры амилоидных фибрилл, а его аналогов – в качестве терапевтических агентов, выяснение специфических особенностей этого красителя и формирование представлений о его фотофизических свойствах имеет существенное теоретическое и практическое значение.

В настоящей работе исследованы спектры поглощения и флуоресценции нового дикарбоцианинового красителя, модифицированного полиэтиленгликолем (Th-C8, рисунок 1), при различных концентрациях и pH. С этой целью измерены спектры поглощения растворов красителя в широком диапазоне концентраций красителя (рисунок 2). Проведенные исследования показали, что в диапазоне концентраций от 1 ммоль/л до 1 мкмоль/л форма спектра поглощения практически не изменяется. Дальнейшее увеличение концентрации приводит к заметному коротковолновому сдвигу спектра. Это означает, что в указанном диапазоне концентраций агрегация красителя не происходит, т. е. в водном растворе он существует в мономерной форме. Также измерена интенсивность флуоресценции Th-C8 в водных растворах при различной концентрации красителя. Увеличение интенсивности свечения не сопровождается изменением формы спектра, что также указывает на отсутствие или незначительность процессов агрегации молекул красителя при использованных его концентрациях.

При практическом использовании новых красителей очень важно знать, при каких условиях они сохраняют свои свойства. Для водорастворимых красителей большой интерес представляет знание диапазона pH, при которых сохраняется их полезная ионная форма.

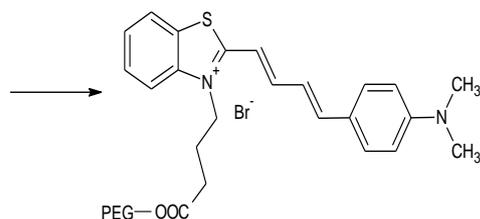


Рисунок 1 – Структурная схема дикарбоцианинового красителя, модифицированного полиэтиленгликолем (Th-C8)

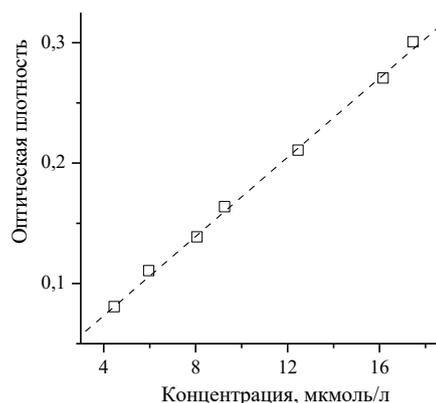


Рисунок 2 – Зависимость оптической плотности Th-C8, измеренной в максимуме спектра поглощения, от концентрации красителя

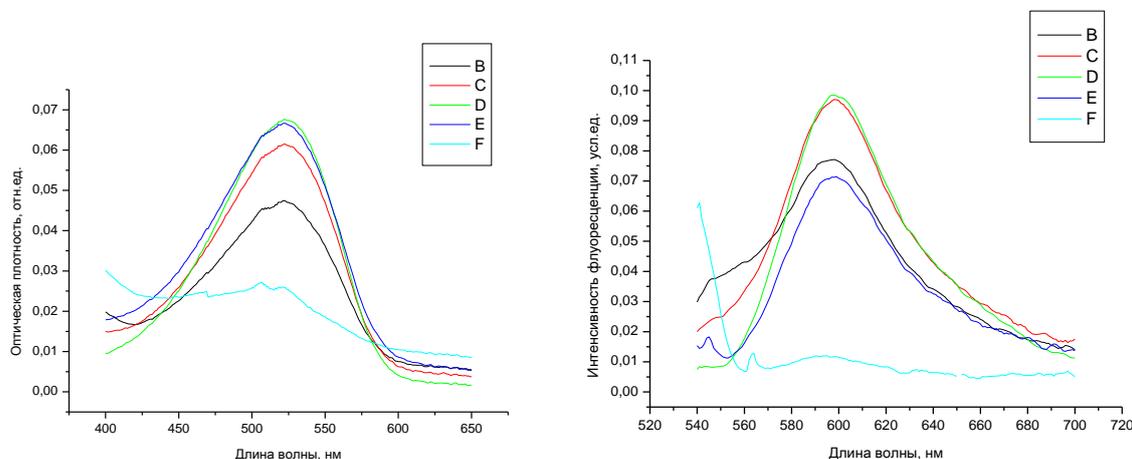


Рисунок 3 – Спектры поглощения (а) и флуоресценции (б) водных растворов Th-C8 при различных рН:
В – 1,95; С – 2,60; D – 5,35; E – 10,8; F – 12,6

Установлено, что в области значений рН от 2 до 11 положение спектра и его форма не изменяется (рисунок 3). Наблюдается небольшое увеличение оптической плотности, вызванное на наш взгляд возрастанием рэлеевского рассеяния раствора, вследствие добавления щелочи или кислоты при титровании, что подтверждается увеличением фонового поглощения в области 600–650 нм. При увеличении рН свыше 11 отмечается резкое уменьшение оптической плотности в области длинноволновой полосы поглощения (520 нм). Поскольку при этих рН имеет место также увеличение фонового поглощения, что видно по увеличению оптической плотности в длинноволновой области, то можно предположить, что при высоких значениях рН имеет место уменьшение растворимости красителя. С другой стороны одновременно отмечается увеличение поглощения в коротковолновой области (400 нм), что указывает на переход красителя при высоких рН в другую ионную форму, которая имеет более коротковолновый спектр поглощения.

Ранее [1, 2] нами было показано, что квантовый выход флуоресценции красителя в водном растворе при нейтральных рН является чрезвычайно низким и не превосходит 0,001. Измерение спектров флуоресценции при различных рН показывает также, что наибольшая интенсивность флуоресценции имеет место при средних рН (2,5–5,35). При рН 1,95 и 9,8 интенсивность свечения несколько уменьшается, что также коррелирует с изменением оптической плотности раствора и может быть вызвано изменением (уменьшением растворимости красителя при $1,95 < \text{pH}$ и $\text{pH} > 9,8$). Резкое уменьшение интенсивности свечения имеет место при рН 12,6 мы связываем с переходом красителя в другую ионную форму, которая имеет более коротковолновый спектр поглощения.

Таким образом, проведенные исследования показали, что в области pH 2–10 краситель существует в одной ионной (катионной) форме. Именно наличие этой формы обеспечивает высокую растворимость красителя в водных растворах.

Список литературы

1. Лычагина, Ю. А. Спектральные свойства нового дикарбоцианинового красителя, модифицированного полиэтиленгликолем / Ю. А. Лычагина // Физика конденсированного состояния [Электрон. ресурс] : материалы XXVIII междунар. науч.-практ. конф. аспирантов, магистрантов и студентов (Гродно, 17 апр. 2020 г.) / ГрГУ им. Янки Купалы, физ.-техн. фак. ; редкол.: А. Е. Герман (гл. ред.) [и др.]. – Объём электрон. дан. 68,0 Мбайт. – 32,0 уч.-изд. л. – Гродно : ГрГУ, 2020. – С. 68–69.
2. Спектральные свойства новых производных тиофлавина Т, модифицированных полиэтиленгликолем / А. А. Маскевич [и др.] // Молекулярные, мембранные и клеточные основы функционирования биосистем : тез. докл. Междунар. науч. конф. и 13-го съезда Белорусского общественного объединения фотобиологов и биофизиков, Минск, 27–29 июня 2018 г. / редкол.: И. Д. Вологовский [и др.]. – Минск : Изд. центр БГУ, 2018. – С. 30.

The absorption and fluorescence spectra of a new dicarbocyanine dye modified with the polyethylene glycol have been studied at different pH values. It is shown that at pH 2–10 the dye exists in cationic form and is characterized by high sensitivity to the viscosity of the microenvironment.

Лычагина Юлия Александровна, магистрант 2-го года обучения физико-технического факультета Гродненского государственного университета имени Янки Купалы, Гродно, Беларусь, julia.gaponik@mail.ru.

Научный руководитель – *Маскевич Александр Александрович*, заведующий кафедрой общей физики физико-технического факультета Гродненского государственного университета имени Янки Купалы, доктор физико-математических наук, доцент, Гродно, Беларусь, amaskevich@grsu.by.

УДК 669.1

Н. И. МОРОЗ, P. GALASZKIEWICZ

ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА ТВЁРДОСТЬ ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКИХ СТАЛЕЙ

Представлены результаты исследования влияния термической обработки в интервале температур от 25 °С до 800 °С без последующей закалки на твердость электротехнических сталей. Обнаружено, что твердость стали уменьшается с увеличением температуры. Уменьшение твердости стали при термической обработке связано с изменением структуры стали.

Целью работы было изучение влияния термической обработки в интервале температур от 25 °С до 800 °С без последующей закалки на твердость электротехнической стали, применяемой при производстве тороидальных магнитопроводов трансформаторов.

Несмотря на продолжительную историю непрерывного улучшения свойств, дальнейшее развитие способов производства электротехнической стали до сих пор остается интересной сферой промышленных и прикладных научных исследований. В первую очередь это связано с отсутствием полного понимания процессов, протекающих в сталях, за счет которых формируется ребровая текстура. Существующие теории формирования текстуры в сталях достаточно спорны [1; 2], поскольку отсутствуют количественные модели процессов, протекающих в материале. Поэтому актуальным является исследование влияния внешних воздействий, в частности термической обработки, на свойства электротехнических сталей, для выявления закономерностей и зависимостей, которые могли бы помочь производителям избежать дорогостоящих испытаний в производственных условиях для оптимизации технологических процессов.

Для исследования влияния термической обработки на твердость электротехнической стали использовались образцы электротехнических сталей марок 3406 и 27JGSD090 толщинами 0,3 мм и 0,23 мм, размером 20×30 мм. Термическая обработка производилась в электрической печи SNOL, снабженной микроконтроллером omron E5CC. Скорость нагрева в печи составляет 10 °С/ч. Термическая обработка в печи происходила следующим образом, образцы электротехнической стали помещали в печь и нагревались поэтапно до заданной температуры (200 °С, 400 °С, 600 °С, 800 °С).

Общая продолжительность нагрева, т. е. общее время $t_{\text{общ}}$ пребывания образцов в нагревающей среде, состояло из времени t_{H} нагрева до заданной температуры и времени t_{B} выдержки при этой температуре:

$$t_{\text{общ}} = t_{\text{B}} + t_{\text{H}}.$$

Охлаждение образцов проходило на воздухе при температуре воздуха 25 °С. Термически обработанные образцы подвергали испытаниям на твердость.

Твердость образцов измерялась с помощью твердомера KASON 59-HV по методу Виккерса (HV) при нагрузке 0,1 кгс и времени выдержки 10 с.

Результаты испытаний приведены на рисунке 1. Показано, что твердость стали марки 27JGSD090 без лакового покрытия составляет 237 МПа. Твердость стали марки 3406 без лакового покрытия составляет 252 МПа.

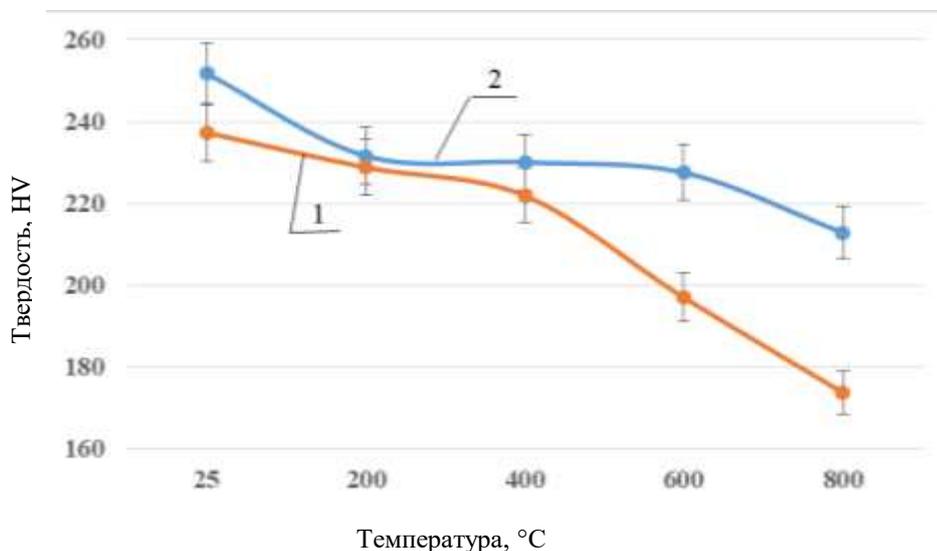


Рисунок 1 – Влияние температуры на твёрдость электротехнической анизотропной стали:
1 – сталь марки 27JGSD090; 2 – сталь марки 3406

Обнаружено, что нагрев электротехнических сталей до 200 °C без последующей закалки приводит к снижению твердости вследствие термического отжига дефектов и выхода дислокаций на поверхность образцов [3]. Показано, что увеличение температуры приводит к существенному снижению твердости электротехнических сталей. Так твердость стали марки 27JGSD090 составляет 174 МПа после выдержки при температуре 800 °C в течение 20 минут, а твердость стали марки 3406 составляет 213 МПа. Установлено, что скорость изменения твердости стали марки 27JGSD090 выше, чем стали марки 3406, что объясняется различием в элементном и фазовом составах образцов.

Таким образом, приведенные результаты исследования влияния термической обработки в интервале температур от 25 °C до 800 °C без последующей закалки на твердость электротехнических сталей марок 3406 и 27JGSD090 показали снижение их твердости, вызванное изменением структуры сталей вследствие изменения фазового состава и дислокационной структуры.

Список литературы

1. Xia, Z. Developments in the production of grain-oriented electrical steel / Z. Xia, Y. Kang, Q. Wang // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2008. – P. 307–314.
2. Günther, K. Recent Technology Developments in the Production of Grainoriented Electrical Steel / K. Günther, G. Abbruzzese, S. Fortunati, G. Ligi // Steel research int. 2005. – Vol. 76. № 6. – P. 413–421.
3. Счастливецва, И. К. О регулировании размера и формы зерен в трансформаторной стали / И. К. Счастливецва, Б. К. Соколов, Д. Б. Титоров, В. В. Губернаторов // Институт физики металлов УрО АН СССР. – 1977. – Вып. 33. – С. 20–25.

The results of the study of the effect of heat treatment on the hardness of electrical steels are presented. It was found that the hardness of the steel decreases with increasing temperature. A decrease in the hardness of steel during heat treatment in the temperature range from 25 °C to 800 °C is associated with a change in the structure of the steel.

Мороз Наталия Ивановна, аспирант физико-технического факультета Гродненского государственного университета имени Янки Купалы, Гродно, Беларусь, natali84@tut.by.

Galaszkiwicz Piotr, Lublin University of Technology; 38d, Nadbystrzycka Str. 20-618 Lublin, Poland.

Научные руководители – **Валько Наталья Георгиевна**, доцент кафедры общей физики физико-технического факультета Гродненского государственного университета имени Янки Купалы, кандидат физико-математических наук, Гродно, Беларусь, N.Valko@grsu.by.

Koltunowicz Tomasz, Associate Professor, Ph. D., D. Sc., Department of Electrical Devices and High Voltage Technology, Faculty of Electrical Engineering and Computer Science, Lublin University of Technology, t.koltunowicz@pollub.pl.

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЁНОК SiN_x, ВЫРАЩЕННЫХ РАЗЛИЧНЫМИ МЕТОДАМИ МОЛЕКУЛЯРНО-ПУЧКОВОЙ ЭПИТАКСИИ

Аммиачной и плазменной молекулярно-пучковой эпитаксией с использованием моносилана в качестве источника кремния были выращены пленки SiN_x и исследованы их оптические свойства. Продемонстрированы различия в спектрах фотолюминесценции, вызванные различием составов SiN_x, выращенных различными способами. Показано, что в спектрах ИК отражения присутствуют особенности, обусловленные колебаниями связей Si-N.

Пленки SiN_x имеют множество применений: интегральные схемы, тонкопленочные транзисторы; микропроцессорные блоки, флэш-память. Они обладают высокой механической прочностью и хорошей стойкостью к окислению. Использование SiN_x в качестве пассивирующего слоя позволяет улучшить характеристики устройств на основе нитридов [1; 2], и позволяет наносить более тонкие пленки из-за его высокой диэлектрической проницаемости и сохранять при этом высокое напряжение пробоя и низкие токи утечки [3]. Формирование тонких промежуточных слоев SiN_x применяют также для уменьшения упругих напряжений в слоях нитридов при росте на гетероэпитаксиальных подложках, подавления зарождения дислокаций и других структурных дефектов [1, 4].

Для контроля качества пленок SiN_x можно использовать различные оптические методы, такие как спектральная эллипсометрия или измерение фотолюминесценции (ФЛ). Люминесценция в пленках SiN_x может быть обусловлена как излучением из нанокристаллов Si [5], так и собственным излучением нитрида кремния, обусловленным переходами с участием глубоких дефектных уровней и состояний хвостов зон [6–7]. Оптические свойства SiN_x в значительной мере определяются его составом. Существует множество исследований, которые продемонстрировали изменение ширины запрещенной зоны, показателя преломления и коэффициента поглощения при изменении атомного соотношения N/Si ($0 < x < 1,7$) нестехиометрических пленок SiN_x [8–10].

В данной работе приведены результаты измерения фотолюминесценции и оптического отражения пленок SiN_x выращенных с помощью плазменной и аммиачной молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ) при различных температурах.

Детали эксперимента.

Для эпитаксии использовались подложки сапфира (0001) диаметром 2", на которых аммиачной МПЭ были выращены буферные слои AlN толщиной 305 нм. Пленки SiN_x росли на буферных слоях AlN при различных температурах аммиачной и плазменной МПЭ ($T = 850–1000$ °C и $T = 750–950$ °C соответственно). В качестве источника кремния использовался моносилан (SiH₄). Поток N₂ и SiH₄ при плазменной МПЭ составляли 3 и 6 см³/мин. (при стандартных условиях) соответственно. При аммиачной МПЭ потоки NH₃ и SiH₄ составляли 100 и 6 см³/мин. соответственно для образца, выращенного при температуре 900 °C, и 50 и 6 см³/мин. соответственно для образцов, выращенных при температурах 850 и 1000 °C. Номинальные значения толщины выращенных пленок SiN_x составили 130 нм. Спектры ФЛ регистрировались с помощью спектрометра SDH-IV, оснащенного детектором на основе ПЗС линейки Hamamatsu при комнатной температуре с использованием He-Cd-лазера (325 нм, ~2 Вт/см²) в качестве источника возбуждения. Спектры отражения регистрировались с помощью инфракрасного (ИК) Фурье-спектрометра NEXUS 470 в диапазоне 450–4000 см⁻¹ при комнатной температуре.

Результаты и обсуждения.

На рисунке 1а представлены спектры ФЛ пленки SiN_x выращенной аммиачной МПЭ при температурах 850–1000 °C. Как видно из рисунка, спектр ФЛ состоит из двух полос с максимумами, расположенными на длинах волн около 400 нм и 570–600 нм. При увеличении температуры роста длинноволновой пик ФЛ сдвигается сторону коротких волн, что свидетельствует об изменении состава пленки SiN_x, и соответствует увеличению соотношения N/Si, как показано в [6; 11]. С ростом температуры происходит также уменьшение интенсивности ФЛ обеих полос (рисунок 2а).

На рисунке 1б представлены спектры ФЛ пленок SiN_x, выращенных плазменной МПЭ при температурах 750–950 °C. Наличие единственной полосы ФЛ с максимумом около 410–420 нм в отличие от двух полос при росте аммиачной МПЭ, может говорить о том, что пленки, выращенные плазменной МПЭ, имеют состав SiN_x с более высоким соотношением N/Si ($1 < x < 1,4$) [6, 11]. Необходимо отметить, что интенсивность данной полосы ФЛ увеличивается с ростом температуры (рисунок 2б), в отличие от пленок SiN_x выращенных аммиачной МПЭ. То есть, как видно из рисунка 2, в зависимости от метода роста пленки SiN_x меняется зависимость интенсивности ФЛ от температуры. Можно предположить, что в пленках, выращенных аммиачной МПЭ, уменьшение интенсивности длинноволновой полосы ФЛ происходит из-за улучшения качества пленки SiN_x и, как следствие, уменьшение концентрации глубоких излучательных центров. А в образцах, выращенных

плазменной МПЭ, коротковолновая полоса ФЛ разгорается с увеличением температуры роста, по-видимому, вследствие увеличения концентрации высокотемпературных дефектов.

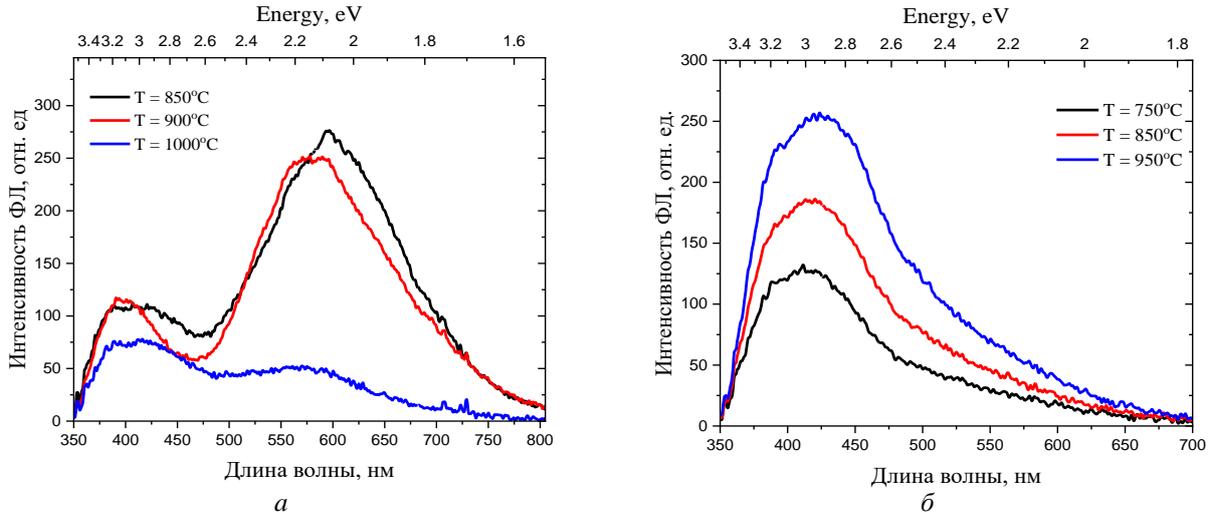


Рисунок 1 – Спектры ФЛ плёнок SiN_x, выращенных аммиачной (а) и плазменной (б) МПЭ

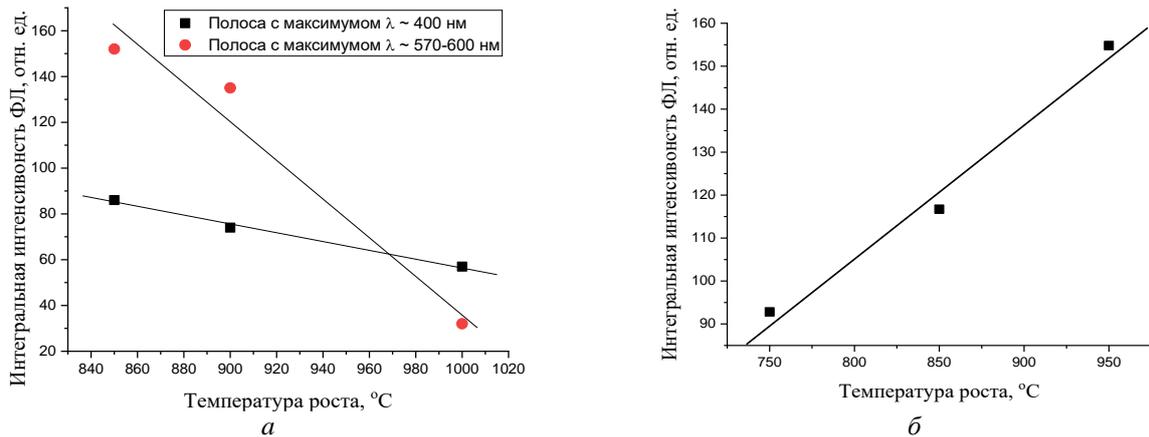


Рисунок 2 – Зависимость интегральной интенсивности ФЛ плёнок SiN_x от температуры роста, выращенных аммиачной (а) и плазменной (б) МПЭ

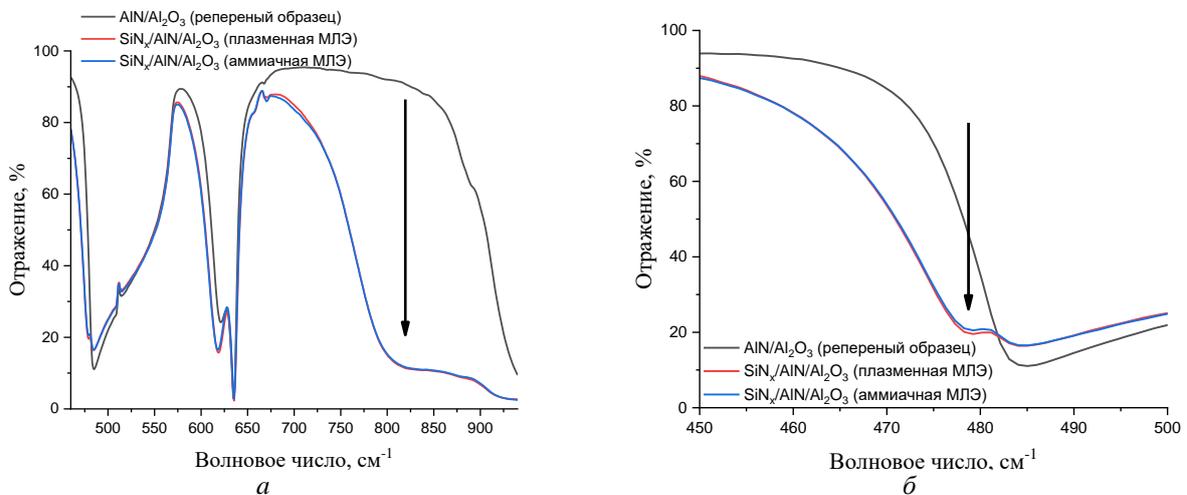


Рисунок 3 – Спектры ИК отражения исследуемых структур

На рисунке 3 представлены спектры ИК отражения выращенных структур. Для выявления особенностей отражения, обусловленных пленками SiN_x , использовалась реперная структура, представлявшая собой слой AlN , выращенный на подложке сапфира. Спектры отражения структур с пленками SiN_x демонстрируют отличия от спектра отражения реперной структуры в спектральных областях $460\text{--}480\text{ см}^{-1}$, $700\text{--}950\text{ см}^{-1}$. В то же время в работах [12: 13] утверждается, что пикам с частотами 490 см^{-1} и 864 см^{-1} в спектрах поглощения соответствуют колебания симметричной и асимметричной Si-N связи соответственно.

Таким образом, методами аммиачной и плазменной МПЭ с использованием моносилана в качестве источника кремния были выращены пленки SiN_x и исследованы их оптические свойства. Показано, что пленки, выращенные плазменной МПЭ, имеют спектры фотолюминесценции, отвечающие составу SiN_x с более высоким соотношением N/Si, что проявляется в отсутствии полосы ФЛ в красной области спектра. Изменение интенсивности фотолюминесценции от температуры роста образцов, выращенных различными методами, имеют противоположные тенденции. Природа и механизм этого явления нуждается в дополнительных исследованиях. В спектрах ИК отражения присутствуют особенности, обусловленные колебаниями связей Si-N.⁹

Список литературы

1. In situ growth of SiN_x as gate dielectric and surface passivation for AlN/GaN heterostructures by metalorganic chemical vapor deposition / J. Ma [et al.] // Appl. Phys. Express. – 2014. – Vol. 7, № 9. – P. 091002.
2. The Characterization and Optimization of GaN Cap Layers and SiN Cap Layers on AlGaIn/GaN HEMT Structures Grown on 200 mm GaN on Silicon / M. Charles [et al.] // Phys. Status Solidi B. – 2018. – Vol. 255, Iss. 5. – P. 1700406.
3. Yota, J. Effects of Deposition Method of PECVD Silicon Nitride as MIM Capacitor Dielectric for GaAs HBT Technology / J. Yota // ECS Transactions. – 2011. – Vol. 35, № 4. – P. 229–240.
4. The impact of ultra thin silicon nitride buffer layer on GaN growth on Si (1 1 1) by RF-MBE / M. Kumar [et al.] // Appl. Surf. Sci. – 2011. – № 257. – P. 2107–2110.
5. Emission Dependent on composition of Si-rich- SiN_x Films obtained by PECVD / A. Jaramillo Gómez [et al.] // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2017. – P. 169.
6. Photoluminescence from silicon nitride – no quantum effect / J. Kistner [et al.] // Journal of Applied Physics. – 2011. – Vol. 110, № 2. – P. 023520.
7. Absence of quantum confinement effects in the photoluminescence of Si_3N_4 -embedded Si nanocrystals / D. Hiller [et al.] // Journal of Applied Physics. – 2014. – Vol. 115, № 20. – P. 204301.
8. Light emission properties and mechanism of low-temperature prepared amorphous SiN_x films. I. Room-temperature band tail states photoluminescence / M. Wang [et al.] // Journal of Applied Physics. – 2008. – Vol. 104, № 8. – P. 083504.
9. Luminescence properties of silicon-rich silicon nitride films and light emitting devices / M. Xie [et al.] // ECS Transactions. – 2011. – Vol. 35, № 18. – P. 3–19.
10. A study of deposition conditions on charging properties of PECVD silicon nitride films for MEMS capacitive switches / M. Koutsourelis [et al.] // Microelectronics Reliability. – 2014. – Vol. 54, № 9–10. – P. 2159–2163.
11. Blue and red light-emitting non-stoichiometric silicon Nitride-based structures / I. A. Romanov [et al.] // Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus, Physics and Mathematics series. – 2018. – Vol. 54, № 3. – P. 360–368.
12. Optical, structural and electrical properties of device-quality hydrogenated amorphous silicon-nitrogen films deposited by plasma-enhanced chemical vapour deposition / F. Giorgis [et al.] // Philosophical magazine B. – 1998. – Vol. 77, № 4. – P. 925–944.
13. Characterization of silicon nitride layers deposited in three-electrode plasma-enhanced CVD chamber / T. Grigaitis [et al.] // Lithuanian Journal of Physics. – 2015. – Vol. 55, № 1. – P. 35–43.

SiN_x films were grown by ammonia and plasma MBE using monosilane as a silicon source and their optical properties were investigated. Differences in the photoluminescence spectra caused by differences in the compositions of SiN_x grown by different methods are demonstrated. In the IR reflection spectra, there are features caused by the vibrations of the Si-N bonds.

Нагорный Алексей Валерьевич, аспирант Института физики НАН Беларуси, Минск, Беларусь, a.nahorny@ifanbel.bas-net.by.

Научный руководитель – **Луценко Евгений Викторович**, Институт физики НАН Беларуси, кандидат физико-математических наук, доцент, Минск, Беларусь, e.lutsenko@ifanbel.bas-net.by

⁹Автор выражает благодарность сотрудникам центра «Полупроводниковые технологии и лазеры» Института физики НАН Беларуси Н. В. Ржеуцкому, А. Г. Войниловичу и И. Е. Свистенкову за представленные образцы пленок SiN_x .

УДК 535.555:535.515:535.394.5

Д. А. НИКИТИНА

ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ДИФРАКЦИОННЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛЯРИЗАЦИОННОЙ ГОЛОГРАФИЧЕСКОЙ ЗАПИСИ

Методом поляризационной голографической записи изготовлены жидкокристаллические дифракционные элементы на основе фотоориентации азокрасителя AtA-2. Проведен ряд экспериментов по оптимизации регламента записи решеток поляризации в слое азокрасителя для задания начальной ориентации директора ЖК для достижения максимальной дифракционной эффективности ЖК-элементов. Экспериментально исследованы дифракционные и поляризационные характеристики созданных элементов.

Поляризационно-голографическая запись [1] проводилась на установке, представленной на рисунке 1.

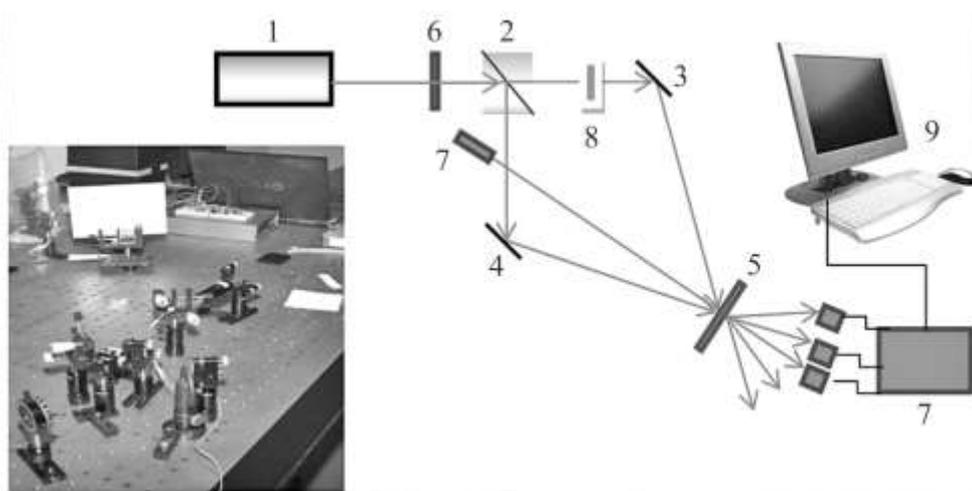


Рисунок 1 – Экспериментальная установка по записи тонких дифракционных решёток в тонких слоях азополимера

Линейно поляризованное излучение аргонового лазера 1 на длине волны генерации $\lambda = 488$ нм с помощью делительного кубика 2 амплитудно разделялось на два пучка, которые с помощью зеркал 3, 4 сводились в плоскости стеклянной подложки ЖК-ячейки со слоем азокрасителя 5 AtA-2. Контроль возможности проявления объемной анизотропии производился полупроводниковым лазером 7 и системой регистрации 9.

Фазовые пластинка 6,8 ($\lambda/2$) позволяли контролировать азимутальный угол ориентации вектора поляризации лазерного излучения.

Схема ЖК-ячейки представлена на рисунке 2. Толщина слоя ЖК задавалась спейсерами и составляла 7 мкм.

При записи поляризационной решетки использовались пучки с линейной взаимно ортогональной поляризацией (S и P поляризации взаимодействующих пучков). После экспонирования ячейка заполнялась нематическим жидким кристаллом ($n_0 = 1,49$, $n_e = 1,67$).

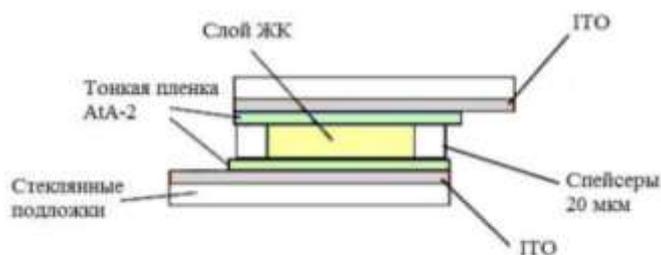


Рисунок 2 – Схема ЖК-ячейки

Молекулы ЖК ориентируются вдоль наведенной поляризационной решеткой поверхностной анизотропии ориентации молекул [2] азокрасителя AtA-2 и в ЖК-слое формируется анизотропная фазовая дифракционная структура. На рисунке 3 представлены фотографии созданных ЖК-решеток (а), общая картина дифракции (б) и поляризационные микрофотографии созданной в ЖК-слое анизотропной дифракционной структуры (в).

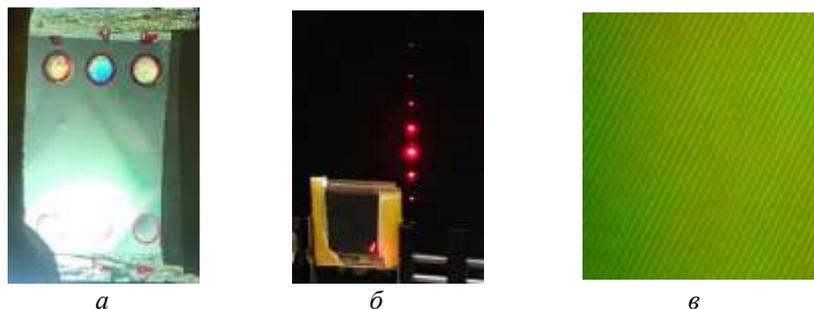


Рисунок 3 – ЖК-ячейка с анизотропными дифракционными решётками:
фотография экспериментального образца (а), картина дифракции излучения полупроводникового лазера на длине волны 650 нм (б), поляризационная микрофотография ЖК-решётки (в)

В работе проведен ряд экспериментов с целью оптимизации записи поляризационной голограммы для достижения максимальной дифракционной эффективности. При оптической мощности лазерного в каждом из пучков порядка $P = 5 \text{ мВт/см}^2$ максимальное значение дифракционной эффективности в первом порядке дифракции соответствовало $\eta_1 = 7\%$ при длительности экспонирования $t = 60 \text{ с}$.

Для возможности контроля дифракционной эффективности была изготовлена ЖК-ячейка с электродами. В работе проведено исследование зависимости дифракционной эффективности от амплитуды управляющего рабочего напряжения (рис. 4).

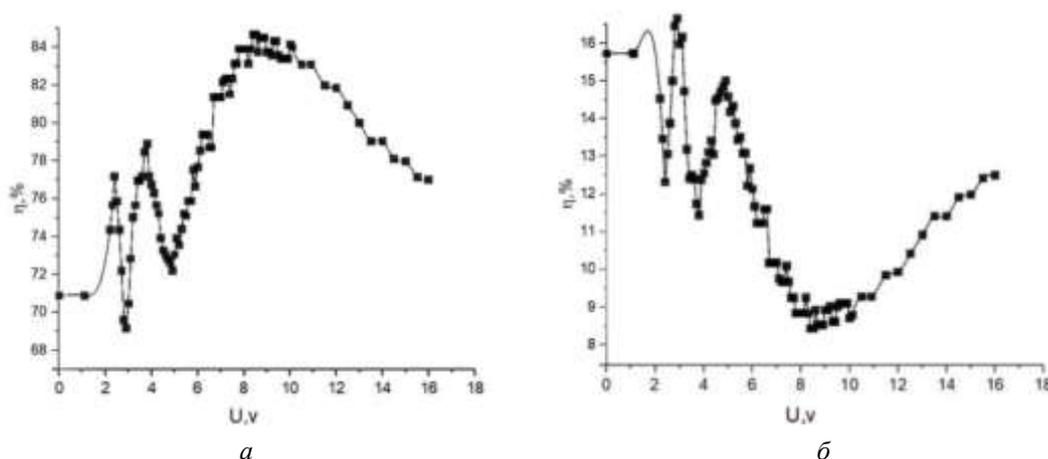


Рисунок 4 – Зависимости дифракционной эффективности от напряжения:
а – нулевой порядок дифракции, б – первый порядок дифракции

Проведенные в работе экспериментальные исследования демонстрируют перспективность использования поляризационной голографической записи анизотропных дифракционных решеток на основе метода фотоориентации азокрасителя с возможностью создания электрически управляемых оптических элементов фотоники.

Список литературы

1. Мельникова, Е. А. Поляризационно-чувствительные волноводные каналы в нематическом жидком кристалле / Е. А. Мельникова, О. С. Кабанова // Вестн. БГУ. Сер. 1. – 2016. – № 2. – С. 48–51.
2. Оптическая голография : пер. с англ. / под ред. Г. Колфилда. – М. : Мир, 1982. – Т. 1. – 376 с.
3. Блинов, Л. М. Жидкие кристаллы: структура и свойства / Л. М. Блинов. – М. : ЛИБРОКОМ, 2013. – 480 с.

In this work, liquid crystal diffraction elements based on the photo-orientation of the dye AtA-2 azo were obtained by the polarization holographic recording method. Experimental studies demonstrate the promising use of this method with the possibility of creating electrically controlled optical photonics elements.

Никитина Дарья Александровна, студентка физического факультета Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь, dashkanikitina1234@gmail.com.

Научный руководитель – **Мельникова Елена Александровна**, физический факультет Белорусского государственного университета, кандидат физико-математических наук, доцент, Минск, Беларусь, Melnikova@bsu.by.

ВОЛНОВОДНЫЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИ УПРАВЛЯЕМЫЕ ПЛАНАРНЫЕ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Анизотропные жидкокристаллические (ЖК) элементы широко используются в технологиях отображения оптической информации, а также для управления параметрами световых пучков, включая их фазовое и поляризационное преобразование.

В ходе выполнения работы изготовлен и исследован управляемый ЖК-элемент с электрически индуцированными волноводными каналами.

ЖК-элемент (рис. 1) представляет собой планарную ЖК-ячейку сэндвич-типа, содержащую на одной из стеклянных подложек непрозрачный электропроводящий слой встречных гребенчатых электродов. Электрическое питание каждой из проводящих «гребенок» осуществлялось через отдельные шины, что обеспечивает возможность их независимого включения. Вторая подложка ЖК-элемента содержала сплошной прозрачный электрод. Толщина НЖК-слоя определялась величиной зазора между подложками и составляла $d = 20$ мкм. Показатели преломления НЖК-материала, использованного в работе, для лазерного излучения на длине волны $\lambda = 632,8$ нм составляли: $n_e = 1,687$ для необыкновенной световой волны и $n_o = 1,531$ для обыкновенной световой волны.

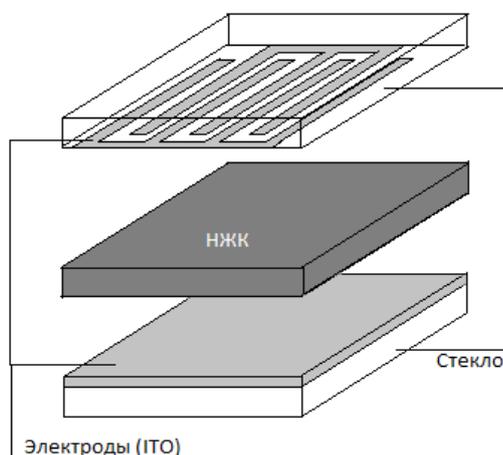


Рисунок 1 – Принципиальная схема одномерного волноводного массива в НЖК-слое с начальной планарной ориентацией директора

Начальная планарная ориентация директора НЖК задавалась вдоль направления электродов ЖК-элемента. При воздействии внешнего электрического поля (переход Фредерикса) имеется возможность реализовать периодическое изменение показателя преломления в ЖК-слое для определенной поляризационной моды световой волны. Периодическая модуляция оптической анизотропии обеспечивает возможность включения волноводного режима, основанного на выполнении эффекта ПВО [1]. Вариабельность включения электродов ЖК-элемента позволяет изменять топологию наведенных ЖК волноводных каналов.

Для управления величиной оптической анизотропии ЖК на элемент подавалось внешнее электрическое напряжение. В работе использовалось как переменное (частота $\nu = 1$ кГц), так и постоянное электрическое напряжение. Величина амплитуды управляющего сигнала изменялась от 0 до 5 В. На рисунке 2 представлены поляризационные микрофотографии, иллюстрирующие возможность возбуждения в ЖК-слое периодического чередования направления ориентации директора. Исследования проводились при различных величинах амплитуды и направления вектора напряженности E внешнего электрического поля. В экспериментах использовалось постоянное и переменное электрическое поле, которое подавалось в различных вариантах на проводящие покрытия ЖК-элемента.

Согласно экспериментальным данным, приведённым на рисунке 2, при подаче напряжения на электроды ячейки происходит переориентация ансамбля ЖК-молекул (переход Фредерикса). В результате наблюдается многодоменная ЖК-структура, представляющая собой совокупность чередующихся областей (доменов) с разными ориентациями директора: планарной (директор параллелен стеклянным подложкам) и гомеотропной (директор ортогонален стеклянным подложкам).

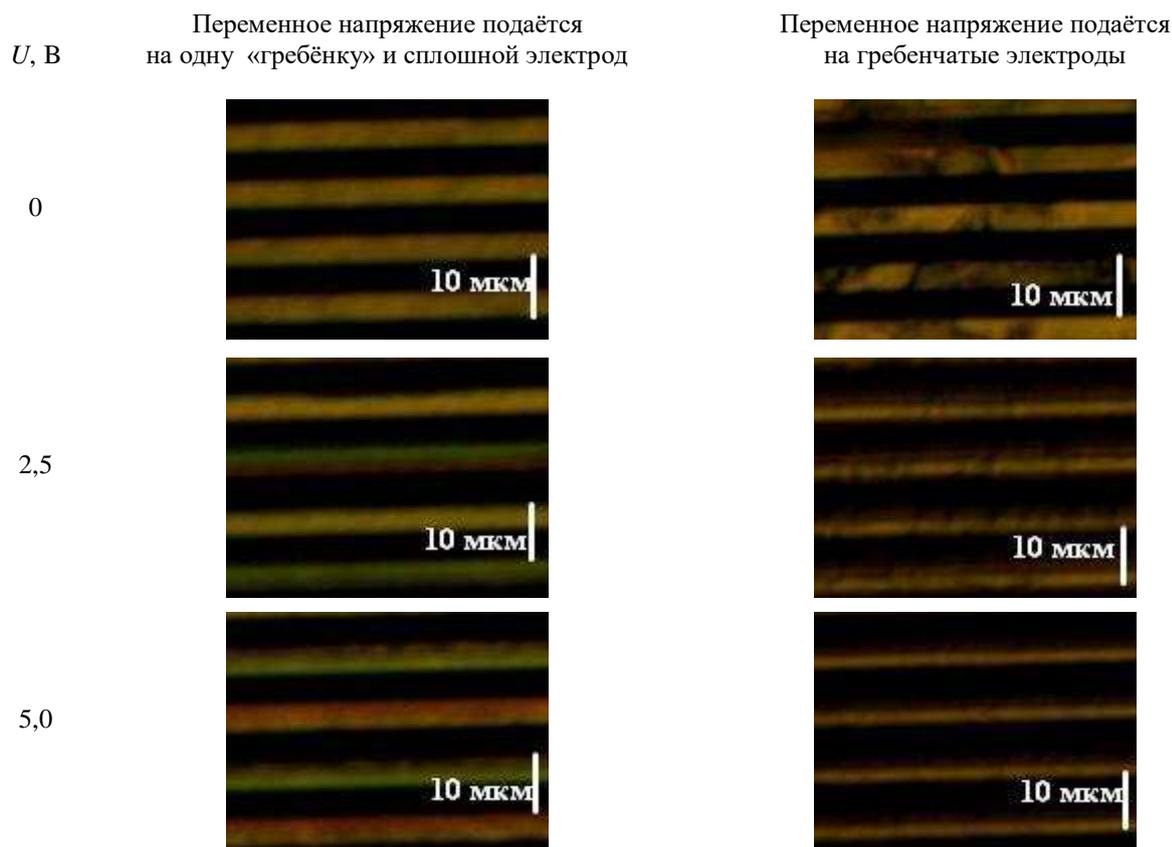


Рисунок 2 – Поляризационные микрофотографии ЖК-элемента при различных значениях управляющего электрического напряжения, которое подавалось в различных вариантах на проводящие покрытия

В работе разработан и экспериментально исследован электрически управляемый волноводный НЖК-элемент, созданный с использованием встречно-штыревых проводящих покрытий. Анализ оптической анизотропии ЖК-элементов, проведенный методом поляризационной микроскопии, показал возможность возбуждения в планарном ЖК-слое системы анизотропных волноводных каналов с различными конструктивными параметрами.

Список литературы

1. Пантелеева, Е. П. Электрически управляемые планарные кристаллические элементы / Е. П. Пантелеева // Физика конденсированного состояния : материалы XXVIII междунар. науч.-практ. конф. аспирантов, магистрантов и студентов, Гродно, 17 апр. 2020 г. / ГрГУ им. Янки Купалы ; редкол.: А. Е. Герман (гл. ред.) [и др.]. – Гродно, 2020. – С. 77–78.
2. Мельникова, Е. А. Поляризационно-чувствительные волноводные каналы в нематическом жидком кристалле / Е. А. Мельникова, О. С. Кабанова // Вестн. БГУ. Сер. 1. – 2016. – № 2. – С. 48–51.
3. Электрически управляемые волноводные жидкокристаллические элементы / Л. С. Кабанова [и др.] // Письма в Журнал технической физики. – 2014. – Т. 40, № 14. – С. 30–35.
4. Оленская, И. И. Жидкокристаллические волноводные элементы с различной топологией модуляции границы раздела рефрактивных областей / И. И. Оленская, О. С. Кабанова, Е. А. Мельникова // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. – 2015. – Т. 17, № 2. – С. 87–91.
5. A new electro-optic waveguide architecture and the unprecedented devices it enables / S. R. Davis [et al.] // Proc. SPIE. – 2008. – Vol. 6975 : Enabling Photonics Technologies for Defense, Security, and Aerospace Applications IV, Orlando, 16–20 March 2008. – P. 697503.
6. Коншина, Е. А. Оптика жидкокристаллических сред / Е. А. Коншина. – СПб. : СПб НИУ ИТМО, 2012. – 128 с.
7. Electrically controlled spatial-polarization switch based on patterned photoalignment of nematic liquid crystals / E. A. Melnikova [et al.] // Applied Optics. – 2016. – Vol. 55, № 23. – P. 6491–6495.
8. Light propagation in periodic photonic structures formed by photo-orientation and photo-polymerization of nematic liquid crystals / K. A. Rutkowska [et al.] // Opto-Electronics Review. – 2017. – Vol. 25. – P. 118–126.
9. Томилин, М. Г. Свойства жидкокристаллических материалов / М. Г. Томилин, С. М. Пестов. – СПб. : Политехника, 2005. – 296 с.
10. Снайдер, А. Теория оптических волноводов / А. Снайдер, Д. Лав ; пер. с англ. – М. : Радио и связь, 1987. – 656 с.

In this work, an electrically controlled waveguide NLC element, created using interdigital conductive coatings, has been developed and experimentally investigated. An analysis of the optical anisotropy of LC elements, carried out by the method of polarization microscopy, showed the possibility of exciting a system of anisotropic waveguide channels with different design parameters in a planar LC layer.

Пантелеева Екатерина Петровна, студентка физического факультета Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь, fiz.pantelee@bsu.by.

Научный руководитель – **Мельникова Елена Александровна**, физический факультет Белорусского государственного университета, кандидат физико-математических наук, доцент, Минск, Беларусь, Melnikova@bsu.by.

УДК 577.346:577.352.333

Е. И. ПЛИГИН

СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА БЕЗТИАЗОЛОВОГО КРАСИТЕЛЯ Th-C23

Исследована температурная зависимость квантового выхода флуоресценции в глицериновом растворе безтиазолового красителя (Th-C23). По полученным результатам выяснен механизм тушения флуоресценции в маловязких средах. Определена зависимость квантового выхода флуоресценции от вязкости среды. Полученные зависимости и выясненный механизм были использованы для объяснения возрастания квантового выхода в водном растворе красителя Th-C23 с добавлением амилоидных фибрилл.

Краситель Th-C23, будучи производным от тиофлавина Т, представляет интерес в качестве флуоресцентного маркера для диагностики и исследования амилоидных фибрилл (AF) [1]. Амилоидные фибриллы формируют амилоидные бляшки в тканях мозга, что является причиной развития различных болезней (амилоидозов). Диагностика этих бляшек позволяет обнаружить болезни ещё до появления первых симптомов. Для этого используются флуоресцентные органические красители, такие как тиофлавин Т и его производные.

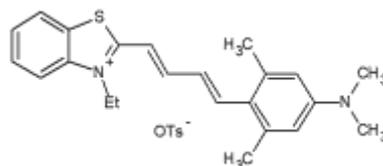


Рисунок 1 – Структура Th-C23.

Полное название: 2-((1E,3E)-4-[4-(dimethylamino)-2,6-dimethylphenyl]buta-1,3-dien-1-yl)-3-ethyl-1,3-benzothiazol-3-ium tosylate

Известно, что Th-C23, как и другие производные ThT, является молекулярным ротором [2]. Структура его такова, что он состоит из двух фрагментов, один из которых может поворачиваться относительно другого (рис. 1). Предполагается, что квантовый выход ThT и его производных существенно зависит от угла поворота фрагментов. В растворах с малой вязкостью квантовый выход крайне мал. Это связано с тем, что минимуму энергии молекулы в возбужденном состоянии соответствует скрученная конформация, при которой плоскости ароматических колец фрагментов молекулы расположены относительно друг друга под прямым углом. Увеличению вязкости среды замедляет переход из плоской конформации в скрученную, энергетически выгодную, что приводит к возрастанию квантового выхода флуоресценции [3]. Эта зависимость позволяет использовать молекулярные роторы для исследования и контроля вязкости в локально малых объемах. Аналогичная сильная зависимость наблюдается и для Th-C23 [3]. В связи с этим, целью работы было изучение зависимости квантового выхода флуоресценции от вязкости и жесткости микроокружения и выяснение механизма тушения флуоресценции в маловязких средах. С этой целью изучена зависимость квантового выхода флуоресценции 98 %-го глицеринового раствора красителя от температуры (рис. 2).

Известно, что квантовый выход флуоресценции зависит от соотношения констант скорости излучательного перехода k_r и констант скоростей всех остальных процессов, приводящих к безызлучательной дезактивации возбужденного состояния k_{inr} :

$$q = \frac{k_r}{k_r + k_\phi + \sum k_{inr}},$$

где k_ϕ – константа скорости внутренней конверсии, обусловленной поворотом ароматических фрагментов молекулы друг относительно друга в возбужденном состоянии. В качестве основного канала дезактивации возбужденного состояния рассматривается торсионная релаксация. В соответствии с соотношением Дебая-Стокса-Эйнштейна время торсионной релаксации обратно пропорционально T/η :

$$\tau_0 = \frac{4\pi a^3 \eta}{3k_B T},$$

где a – гидродинамический радиус фрагмента молекулы, k_B – постоянная Больцмана, η – вязкость, T – температура раствора. Т. к. константа скорости излучательного перехода не зависит от вязкости и температуры, то $\Sigma k_{\text{инт}} \approx k_{\text{ф}} \sim T/\eta$, $\Sigma k_{\text{инт}}$ – сумма констант скоростей всех других процессов безызлучательной дезактивации возбужденного состояния. Принимая это во внимание, из выражения для квантового выхода, следует соотношение: $1/q - 1 \sim T/\eta$. Линейность зависимости $1/q - 1$ от T/η (рис. 3) показывает, что в соответствии с рассматриваемым механизмом тушения флуоресценции красителя, изменение квантового выхода в изученном интервале температур однозначно определяется соотношением T/η .

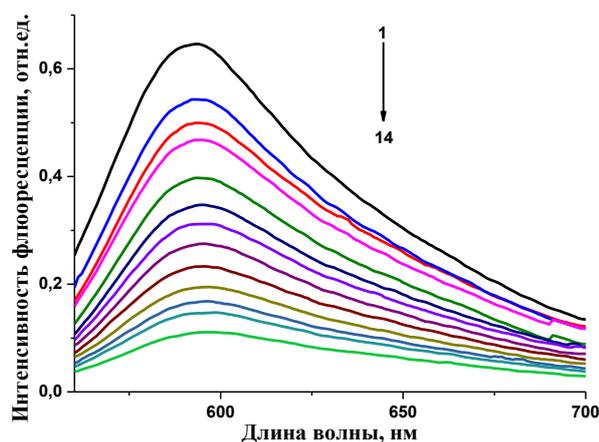


Рисунок 2 – Спектры флуоресценции Th-C23 в 98 %-м глицириновом растворе при различных температурах: 20; 21; 22,5; 25; 27,5; 30; 32,5; 35; 37,5; 40; 42,5; 45; 50 °C

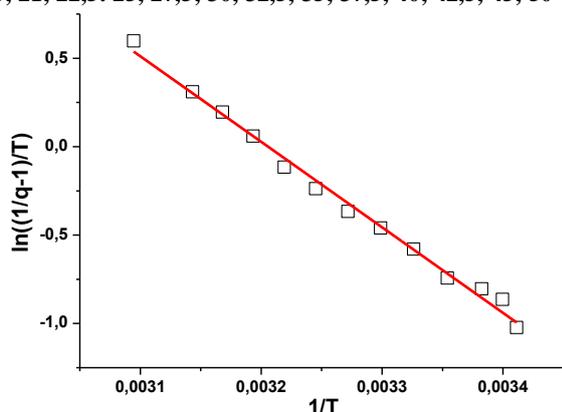


Рисунок 4 – Зависимость $\ln((1/q - 1)/T)$ от $1/T$

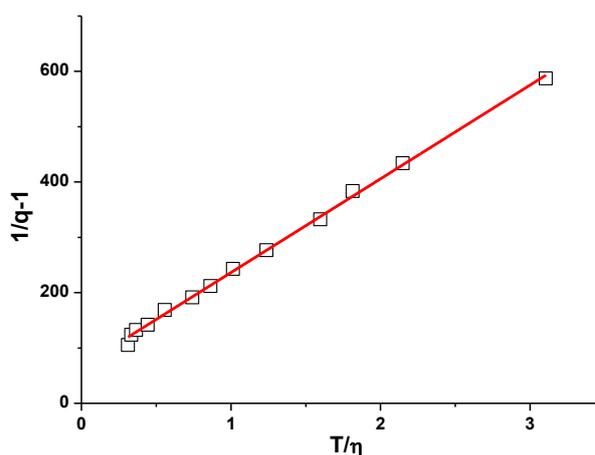


Рисунок 3 – Зависимость $1/q - 1$ от T/η

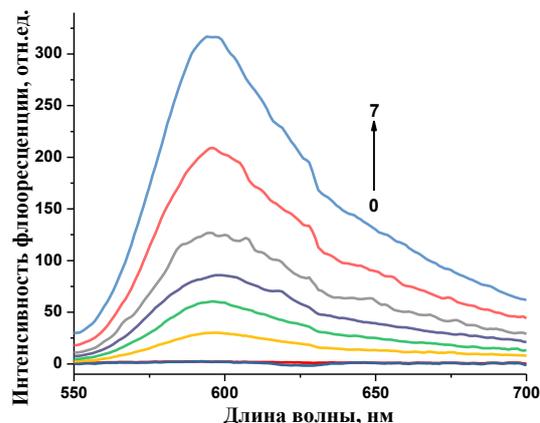


Рисунок 5 – Спектр флуоресценции водного раствора Th-C23 (5 мкмоль) при добавлении 0; 5; 10; 20; 40; 60; 100; 200 мг/мл амилоидных фибрилл

Как известно, вязкость растворителя зависит от температуры в соответствии с условием Аррениуса:

$$\frac{1}{\eta} = \frac{1}{\eta_0 \exp\left(\frac{\Delta E_a}{k_B T}\right)},$$

где ΔE_a – энергия активации вязкого течения растворителя. Можно записать $1/q - 1 \sim T \exp(-\Delta E_a/k_B T)$, или $\ln((1/q - 1)/T) \sim (-\Delta E_a/k_B T)$. Видно, что зависимость $\ln((1/q - 1)/T)$ от $1/T$ является линейной (рис. 4). Энергия активации, определенная по углу наклона зависимости, составляет $4,0 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$, что близко к энергии активации вязкого течения 100 %-го глицерина ($4,7 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$). Это служит подтверждением того, что торсионная релаксация фрагментов молекулы Th-C23, а значит и изменение квантового выхода флуоресценции определяется не энергией активации поворота фрагментов, а вязкостью растворителя.

На рисунке 5 можно наблюдать значительное увеличение оптической плотности спектра флуоресценции при добавлении AF концентрацией больше 0,05 мг/мл. Квантовый выход возрастает в 135 раз. Это объясняется

теми выводами, которые были сделаны для глицеринового раствора. При добавлении амилоидных фибрилл молекулы красителя Th-C23 встраиваются в структуру белка с плоской конформацией, а дальнейший поворот фрагмента блокируется, что и приводит к большому увеличению квантового выхода.

Список литературы

1. LeVine, H. Thioflavine T interaction with amyloid-sheet structures / H. LeVine // Int. J. Exp. Clin. Invest. – 1995. – Vol. 2, Is. 1. – P. 1–6.
2. Физика конденсированного состояния [Электронный ресурс] : материалы XXVIII междунар. науч.-практ. конф. аспирантов, магистрантов и студентов (Гродно, 17 апр. 2020 г.) / ГрГУ им. Янки Купалы, физ.-техн. фак. ; редкол. : А. Е. Герман (гл. ред.) [и др.]. – Гродно: ГрГУ, 2020.
3. Haidekker, M. A. A Ratiometric Fluorescent Viscosity Sensor / M. A. Haidekker // J. Am. Chem. Soc. – 2006. – Vol. 128. – P. 398–399.

The temperature dependence of the fluorescence quantum yield in a glycerol solution of a benzothiazole dye (Th-C23) has been studied. Based on the results obtained, an explanation of the dependence of the quantum yield of h-C23 fluorescence on the viscosity of the microenvironment is given.

Плигин Егор Игоревич, студент 3-го курса физико-технического факультета Гродненского государственного университета имени Янки Купалы, Гродно, Беларусь, epligin@tut.by.

Научный руководитель – *Маскевич Александр Александрович*, заведующий кафедрой общей физики физико-технического факультета Гродненского государственного университета имени Янки Купалы, доктор физико-математических наук, доцент, Гродно, Беларусь, amaskevich@grsu.by.

УДК 539.21

И. С. РОГОВАЯ

СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ И СВОЙСТВА МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ В ТИТАНЕ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ КОМПЛЕКСНЫМ ИОННО-ПЛАЗМЕННЫМ ВОЗДЕЙСТВИЕМ

Представлены результаты исследования структуры, фазового состава и механических свойств системы «покрытие Nb-Ti-Zr-Al/подложка Ti», подвергнутой воздействию компрессионными плазменными потоками с различной плотностью энергии, поглощённой поверхностью.

В настоящее время широко проводятся исследования по синтезу и исследованию свойств многокомпонентных сплавов. Одной из групп таких сплавов являются высокоэнтропийные сплавы, состоящие из 5 и более элементов с примерно равными концентрациями около 5–35 ат. %. Такие сплавы обладают более высокими прочностными свойствами по сравнению со сталями и другими конструкционными сплавами [1]. Эти сплавы не имеют температурного порога хладноломкости, как стали и поэтому могут использоваться при любых отрицательных температурах. При пониженных температурах, вплоть до температуры жидкого гелия, 98 равной 4,2 °С, наблюдается повышение пределов прочности и текучести. Интерес исследователей привлекают также магнитные, электрические и термические свойства ВЭС [1]. Целью данной работы был синтез многокомпонентных поверхностных слоев в титане, полученных путем осаждения покрытия Nb-Ti-Zr-Al на титан марки Вt 1-0 и последующего воздействия компрессионных плазменных потоков, генерируемых в атмосфере азота.

В данной работе для осаждения покрытия на установке QUINTA были использованы катоды циркония, ниобия, а также композитный катод состава (Ti-Al 50/50 ат. %). После установки образцов (подложки) на держатель подложки вакуумная камера откачивается до давления $6,6 \cdot 10^{-3}$ Па. Затем в камеру напускается аргон до давления 0,3 Па, запускается газоплазменный генератор ПИНК-П и производят ионно-плазменную очистку поверхности образца. После очистки металла начинается нанесение покрытия. После окончания осаждения образцы охлаждают в вакуумной камере до температуры ниже 373 К [2]. Элементный состав покрытия был следующий: Ti-19,5 ат. %, Al-27,3 ат. %, Nb-26,4 ат. %, Zr-26,8 ат. %. Полученные образцы с покрытиями обрабатывались компрессионными плазменными потоками (КПП) на магнитоплазменном компрессоре компактной геометрии в атмосфере азота. Обработка образцов осуществлялась тремя импульсами на расстояниях от катода 8–12 см при давлении азота в камере 400 Па. Плотность энергии, поглощенной поверхностью образца менялась в диапазоне 30–45 Дж/см². Напряжение на конденсаторной батарее составляло 4 кВ. Структурно-фазовое состояние поверхностного слоя исследовалось методом рентгеноструктурного анализа с помощью дифрактометра Rigaku Ultima IV в излучении Cu K α в фокусировке параллельных пучков. Измерения масс образцов проводились на аналитических весах RADWAG AS/60/220/C/2/N. Измерение

микротвердости выполнялось на полуавтоматическом микротвердомере Виккерса 402MVD Instron Wolpert Wilson Instruments при нагрузке 100 г. и времени выдержки 10 с. Коэффициент трения определялся с помощью трибометра ТАУ-1М при нагрузке на индентер, изготовленного из сплава ВК8, 50 г. Для определения параметров шероховатости поверхности использовался профилометр MarSufR SD 26.

Рентгеноструктурный анализ показал (рис. 1), что в исходном состоянии покрытие представляет собой твердый раствор Nb (Zr, Ti, Al). В результате воздействия КПП происходит изменение фазового состава поверхностного слоя образцов (рис 1). Наблюдается увеличение интенсивности дифракционных пиков титана, что связано с перемешиванием материала покрытия и поверхностного слоя титана в расплаве и увеличением объемной доли титана в анализируемом слое. Также происходит формирование нитрида титана Ti_2N в результате взаимодействия титана с остаточной атмосферой вакуумной камеры [3]. При этом интенсивность линий нитрида возрастает при увеличении плотности поглощенной энергии. Также можно заметить, что повышение плотности поглощенной энергии при воздействии КПП привело к увеличению интенсивности линии (221) β -Ti. Данная фаза могла быть стабилизирована при комнатной температуре атомами, входящими в состав покрытия.

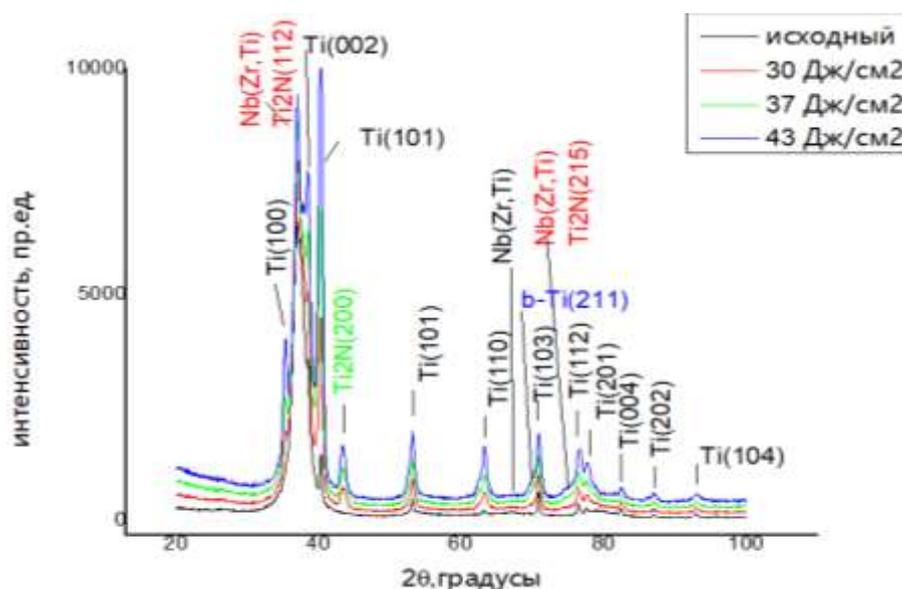


Рисунок 1 – Рентгеновские дифрактограммы образцов сплавов с покрытием до и после воздействия КПП с различной плотностью поглощенной энергии

С помощью рентгено-структурного анализа было выявлено смещение дифракционных пиков титана относительно значений в исходном образце с покрытием. По величине смещения было определено изменение параметров решетки титана a и c (таблица 1). Установлено уменьшение параметра решетки a Ti с увеличением плотности поглощенной энергии. Этот эффект может быть связан с перемешиванием материала покрытия в поверхностном слое титана и формированием твердого раствора титана с элементами атомный радиус которых меньше, чем у титана – например алюминий. Также возможно возникновение макронапряжений в анализируемом слое.

Таблица 1 – Параметры решётки a и c α Ti образцов сплавов с покрытием до и после воздействия КПП с различной плотностью поглощенной энергии

Режим обработки	a , Å	c , Å
Исходный	2.946	4.679
30 Дж/см ²	2.943	4.677
37 Дж/см ²	2.946	4.676
43 Дж/см ²	2.948	4.668

Воздействие КПП также сопровождается эрозией поверхности и уменьшением массы образцов (рис. 2) что связано с динамическим движением расплава и его вытеснением за пределы образца растекающимся плазменным потоком [2].

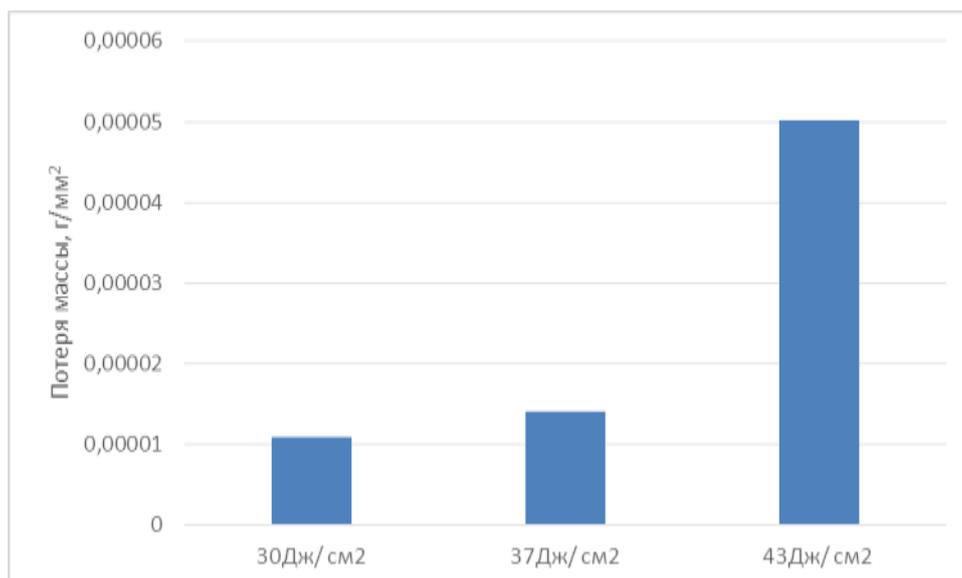


Рисунок 2 – Потеря массы на единицу площади поверхности, г/мм²

Трибологические испытания показали (рис. 3), что при увеличении плотности поглощенной энергии наблюдается тенденция к уменьшению коэффициента трения. Основными причинами, влияющими на поведение коэффициента трения материалов после плазменного воздействия, являются изменение микротвердости и рельефа поверхности. Проведенные измерения микротвердости показали уменьшение микротвердости от 303 Нв в исходном образце с покрытием до 207 Нв после обработки КПП при 45 Дж/см². В то же время уменьшение расстояния ведет к увеличению волнистости поверхности (параметр Wa) от 0.518 до 4.049, что уменьшает площадь фактического контакта и обуславливает уменьшение коэффициента трения.

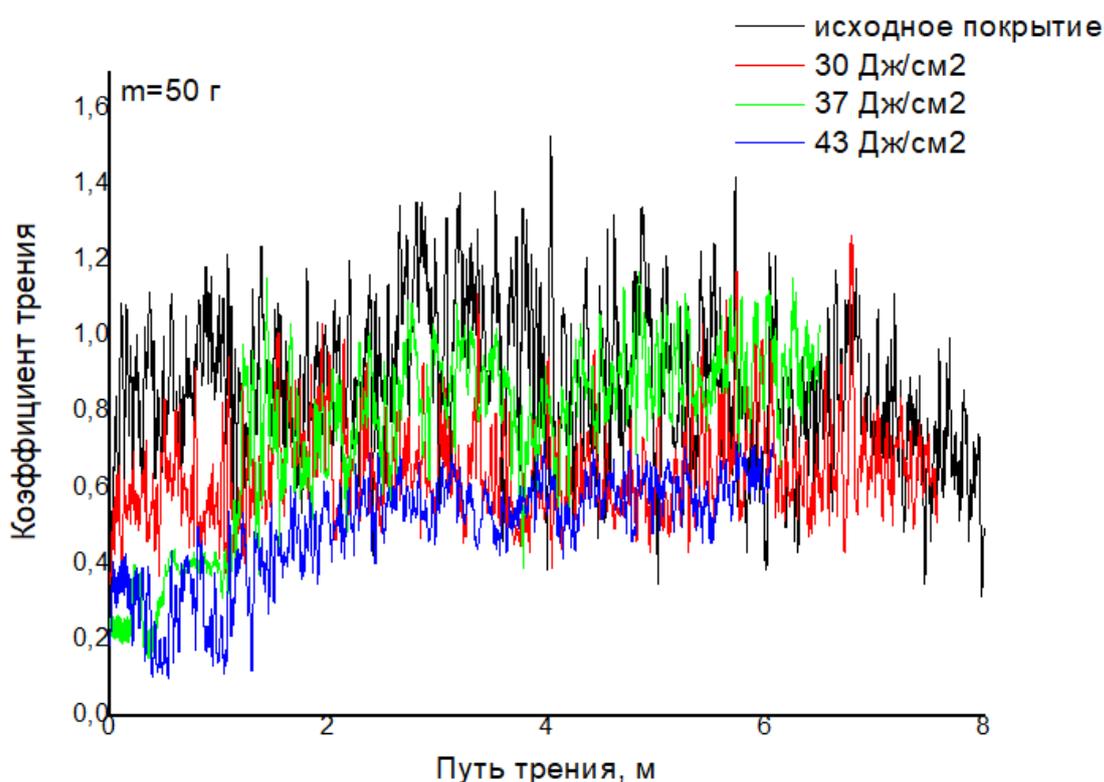


Рисунок 3 – Зависимость коэффициента трения от длины пути, пройденного индентером исходного образца с покрытием, и образцов, обработанных КПП при различных режимах

Таким образом, установлено, что воздействие компрессионных плазменных потоков на систему «покрытие Nb-Ti-Zr-Al/подложка Ti» приводит к перемешиванию материала покрытия и подложки. С увеличением плотности поглощенной энергии в анализируемом слое наблюдается увеличение объемной доли фаз Ti_2N и βTi , а также уменьшение параметра решетки c в αTi . Уменьшение коэффициента трения образцов после воздействия КПП связывается с увеличением волнистости поверхности.

Список литературы

1. Konstantinov, S. V. Phase composition of nanostructured nitride coatings based on the high-entropy alloy TiHfZrVNb / S. V. Konstantinov, A. D. Pogrebnjak // 13th International Conference «Interaction of Radiation with Solids», September 30 – October 3, 2019, Minsk, Belarus. – P. 450–454.
2. Formation of high-entropy alloy by methods of ion-plasmathechnologies / N. A. Prokopenko [et al.] // IOP Conf. Series : Materials Science and Engineering, 2020.
3. Азотирование поверхностного слоя стали и титана компрессионными плазменными потоками / Н. Н. Черенда [и др.] // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2012. – № 4. – С. 35–42.

Investigation results of structure, phase composition and mechanical properties of system «coating Nb-Ti-Zr-Al/Ti substrate» surface layer treated by compression plasma flows with different energy density absorbed by the surface are presented in this work.

Роговая Ирина Сергеевна, студентка 4-го курса физического факультета Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь, rogovayaira.151299@gmail.com.

Научный руководитель – **Черенда Николай Николаевич**, доцент Белорусского государственного университета, кандидат физико-математических наук, Минск, Беларусь, cherennda@bsu.by.

УДК 539.21:539.12:538.958

А. С. СОРОКА

ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛЁНОК ПОЛИИМИДА, ИМПЛАНТИРОВАННЫХ ИОНАМИ МАРГАНЦА

В диапазоне длин волн 200–3000 нм исследованы отражательная и пропускательная способности тонких (40 мкм) пленок полиимида, имплантированных высокой дозой ионов марганца $5 \cdot 10^{17}$ и $1 \cdot 10^{17}$ см⁻² с энергией 40 кэВ при плотности тока в ионном пучке 4 мкА/см². Показано, что имплантация пленок полиимида высокой дозой ионов металла приводит к уменьшению пропускания до 50 % вследствие карбонизации приповерхностного слоя и формирования в нем металлических включений. Обнаружено изменение спектральных зависимостей отражения и пропускания при падении света на имплантированную и неимплантированную поверхности пленки, связанное с перестройкой в приповерхностной области структуры полимера.

Синтез наночастиц различных металлов в диэлектрических матрицах и изучение оптических свойств таких нанокомпозитных материалов представляет большой интерес как с фундаментальной, так и с практической точек зрения [1]. В настоящее время металл-полимерные композиционные материалы находят широкое применение в научных исследованиях и при производстве изделий электронной техники. Одним из перспективных методов синтеза таких материалов является имплантация ионов металла в полимерные пленки. Использование полимерных материалов в качестве диэлектрической основы для нанокомпозитной среды вызывает дополнительный интерес благодаря возможности относительно легкой и эффективной модификации их оптических свойств методами ионно-лучевой или иной радиационно-термической обработки. Известно [2], что высокодозная имплантация ионов металлов в полимерные пленки приводит к карбонизации приповерхностного слоя полимера и формированию в нем металлических наноразмерных включений, в которых возможно проявление поверхностного плазмонного резонанса в широком диапазоне частот. Особый интерес представляет формирование в прозрачной полимерной матрице наночастиц магнитных металлов. Такие нанокомпозитные материалы могут использоваться не только в магнитноэлектронике, но и в магнитооптических устройствах.

В данной работе изучены спектральные зависимости пропускания и отражения пленок полиимида (ПИ), имплантированных высокой дозой ионов марганца, с целью изучения влияния карбонизации приповерхностного модифицированного слоя и формирования в нем наноразмерных магнитных включений на оптические свойства полимера.

Однозарядные ионы Mn^+ , ускоренные до энергии 40 кэВ, были имплантированы высокой дозой $5 \cdot 10^{16}$ и $1 \cdot 10^{17}$ ион/см² в пленки ПИ – $(C_{22}H_{10}O_5N_2)_n$ толщиной 40 мкм при плотности ионного тока $j = 4$ мкА/см². Имплантация проводилась на ионно-лучевом ускорителе ИЛУ-3 при комнатной температуре. Расчет пробега имплантированных ионов программой SRIM [3] показал, что средний проецированный пробег ионов Mn^+ в ПИ

составляет около $R_p = 50$ нм. Спектры отражения и пропускания регистрировались при комнатной температуре в диапазоне длин волн 200–3000 нм на однолучевом спектрофотометре PHONON RT. Спектральные зависимости коэффициентов пропускания изучались при нормальном падении, а отражения – при угле падения 8° . Измерения проводились при падении света как на имплантированную, так и на обратную (неимплантированную) поверхность полимерной пленки.

На рис. 1 приведены спектральные зависимости пропускания исходной (кривая 1) и имплантированных ионами Mn^+ дозами $5 \cdot 10^{16}$ и $1 \cdot 10^{17}$ $см^{-2}$ (кривые 2 и 3 соответственно) при плотности ионного тока 4 $мкА/см^2$. Как и следовало ожидать, коэффициент пропускания имплантированных пленок так же, как и имплантированных никелем [4] практически не зависит от геометрии измерения, т. е. при прохождении света с имплантированной или с неимплантированной стороны, оставаясь одинаковым по величине в пределах погрешности измерения. Видно, что в исходной пленке величина коэффициента пропускания близка к 80 % и в области прозрачности практически не зависит от длины волны. В то же время в имплантированных пленках при $\lambda = 1000$ нм он уменьшается в два раза и монотонно увеличивается. Резкий край пропускания, обусловленный поглощением света из-за возбуждения π -электронной системы полимера, наблюдается при $\lambda \approx 500$ нм. Уменьшение пропускания обусловлено формированием углеродных включений и увеличением концентрации металла в модифицированном слое полимера.

На рис. 2 и 3 показаны спектральные зависимости коэффициента отражения при падении света на имплантированную и неимплантированную стороны пленки соответственно. Видно, что отражение от имплантированной стороны почти в два раза больше, чем от неимплантированной из-за большего коэффициента отражения как углерода, так и марганца по сравнению с ПИ. Для исходной пленки (кривая 1) в ультрафиолетовой области спектра независимо от стороны, на которую падает свет, наблюдается две слабо выраженные полосы при $\lambda_1 \approx 240$ нм и $\lambda_2 \approx 305$ нм, обусловленные особенностями исходной молекулярной структуры полимера [5]. Рост отражения в исходной пленке при длинах волн, больших, чем $\lambda > 500$ нм, вызывается дополнительным вкладом в отражение от обратной стороны пленки на границе раздела полимер-воздух, так как при этой длине волны пленка ПИ становится прозрачной.

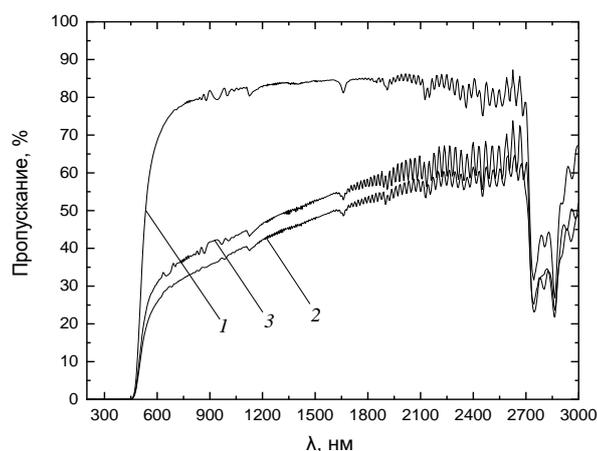


Рисунок 1 – Спектральная зависимость пропускания исходной (1) и имплантированных ионами марганца плёнок ПИ с имплантированной стороны. $D, см^{-2}$: 2 – $5 \cdot 10^{16}$; 3 – $1 \cdot 10^{17}$

Имплантация Mn^+ приводит к сильной трансформации спектральной зависимости отражения от обеих сторон. При падении света на имплантированную сторону (рис. 2) коэффициент отражения достигает максимальной величины при $\lambda \approx 1000$ нм и при больших длинах волн уменьшается. Наличие этого максимума может свидетельствовать о поверхностном плазмонном резонансе в сформировавшихся нановключениях металлического марганца в карбонизированном поверхностном слое полимера.

Отражение неимплантированной стороной (рис. 3) несколько меньше, однако также имеет широкий максимум при $\lambda \approx 1000$ нм. Кроме того, на спектральной зависимости отражения наблюдается усиление двух полос при $\lambda_1 \approx 240$ нм и $\lambda_2 \approx 305$ нм. Подобный эффект наблюдался ранее в ПИ, имплантированном ионами Ag^+ [6; 7] и Ni^+ [4]. Это свидетельствует о модификации надмолекулярной структуры ПИ далеко за пределами пробега имплантированных ионов. Модификация полимерной структуры далеко за пределами пробега ионов может быть обусловлена передачей тепловых или электронных возбуждений, возникающих во время имплантации полимера, на расстояния, превышающие тысячу мономерных звеньев [8]. Это, в итоге, может приводить к перестройке метастабильной дефектной структуры, сформированной в приповерхностных областях полимерной пленки при ее получении.

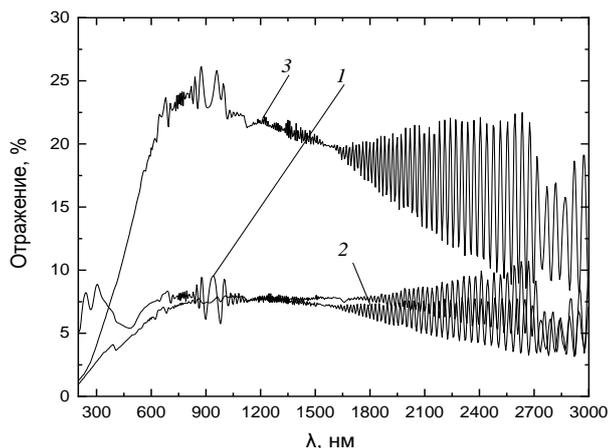


Рисунок 2 – Спектральная зависимость отражения исходной (1) и имплантированных ионами марганца плёнок PI с имплантированной стороны. D , см^{-2} : 2 – $5 \cdot 10^{16}$; 3 – $1 \cdot 10^{17}$

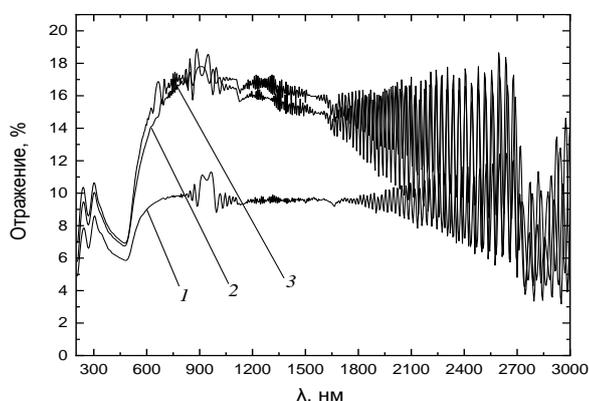


Рисунок 3 – Спектральная зависимость отражения исходной (1) и имплантированных ионами марганца плёнок PI с неимплантированной стороны. D , см^{-2} : 2 – $5 \cdot 10^{16}$; 3 – $1 \cdot 10^{17}$

Таким образом, высокодозная имплантация ионов Mn^+ в пленки полиимида приводит к кардинальным изменениям спектральных зависимостей пропускания и отражения при падении света как на имплантированную, так и неимплантированную поверхности, что связано появлением в приповерхностном модифицированном слое углеродных и магнийсодержащих включений. Обнаружено усиление полос отражения при $\lambda_1 \approx 240$ нм и $\lambda_2 \approx 305$ нм, проявляющееся при падении света на неимплантированную поверхность, обусловленное перестройкой надмолекулярной структуры полимера далеко за пределами пробега имплантированных ионов в приповерхностном слое не имплантированной стороны пленки.

Список литературы

1. Kreibig, U. Optical properties of metal clusters / U. Kreibig, M. Vollmer. – Berlin : Springer, 1995. – 532 p.
2. Stepanov, A. L. Optics of metal nanoparticles fabricated inorganic matrix by ion implantation / A. L. Stepanov, R. I. Khaibullin // *Reviews on Advanced Materials Science*. – 2004. – Vol. 7, № 2. – P. 108–125.
3. The stopping and range of ions in solids / J. F. Ziegler, J. P. Biersack, U. Littmark. – New York : Pergamon Press, 1985. (Particle interactions with matter [Electronic resource] / ed. James F. Ziegler. – U. S. N. A. Annapolis, MD, USA. – Mode of access: <http://www.srim.org/>. – Date of access: 30.10.2013.
4. Оптические характеристики пленок полиимида, имплантированных ионами никеля / Ю. А. Бумай [и др.] // *ЖПС*. – 2014. – № 2. – С. 192–196.
5. Митрофанов, А. В. Дифракционные фильтры на основе полиимидных и полиэтиленнафталатных трековых мембран / А. В. Митрофанов, П. Ю. Апель, И. В. Блонская, О. Л. Орелович // *Журнал технической физики*. – 2006. – Т. 76, вып. 9. – С. 121–127.
6. Оптические характеристики пленок полиимида, имплантированных ионами V^+ и Ag^+ / Ю. А. Бумай [и др.] // *Вестн. Бел. гос. ун-та. Сер. 1, Физика. Математика. Информатика*. – 2011. – № 2. – С. 41–44.
7. Оптические свойства пленок полиимида, имплантированных ионами серебра / Ю. А. Бумай [и др.] // *Материалы, технологии, инструменты*. – 2010. – Т. 15, № 4. – С. 54–58.
8. Коншина, Е. А. Аморфный гидрогенизированный углерод и применение его в оптических устройствах / Е. А. Коншина. – СПб., 2010. – С. 25–40.

In the wavelength range 200–3000 nm, the reflectivity and transmittance of thin (40 μm) polyimide films implanted with a high dose of $5 \cdot 10^{16}$ and $1 \cdot 10^{17}$ cm^{-2} manganese ions with an energy of 40 keV at a current density in the ion beam of 4 $\mu\text{A} / \text{cm}^2$. It is shown that the implantation of polyimide films with a high dose of metal ions leads to a decrease in transmission by up to 50 % due to carbonization of the near-surface layer and the formation of metal inclusions in it. A change in the spectral dependences of reflection and transmission has been found which is associated with the rearrangement of the polymer structure in the near surface film region.

Сорока Александра Сергеевна, студентка 4-го курса кафедры физики полупроводников и нанозлектроники физического факультета Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь, alex.soroka2000@gmail.com.

Научный руководитель – *Лукашевич Михаил Григорьевич*, профессор кафедры физики полупроводников и нанозлектроники физического факультета Белорусского государственного университета, доктор физико-математических наук, Минск, Беларусь, Lukashevich@bsu.by.

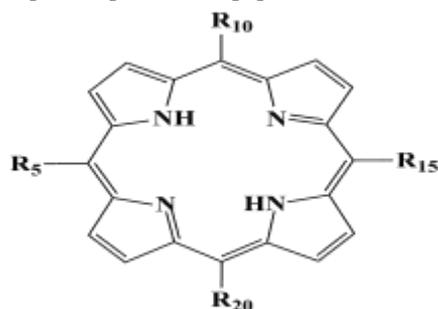
УДК 535.37+541.65+543.4

А. М. СОХИБОВА, Н. Н. КРУК

АНАЛИЗ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ РАВНОВЕСИЙ В НИЖНЕМ ВОЗБУЖДЁННОМ СИНГЛЕТНОМ S_1 СОСТОЯНИИ ПОРФИРИНОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЦИКЛА ФЁРСТЕРА

С использованием цикла Фёрстера оценена величина изменений основности порфиринового макроцикла при заселении нижнего возбужденного S_1 состояния ΔpK_a для незамещенной молекулы порфина и шести 5,10,15,20-арилзамещенных производных, отличающихся количеством и расположением фенильных и мезитильных групп.

Молекулы порфиринов являются амфотерными соединениями и обладают как основными, так и кислотными свойствами. Кислотные свойства, заключающиеся в диссоциации пиррольных протонов, проявляются при взаимодействии порфиринов либо с сильными основаниями, либо с акцепторами протонов, так называемыми «протонными губками», а также при образовании металлокомплексов [1]. Проявления основных свойств, которые заключаются в присоединении к атомам азота пирролининовых колец в ядре тетрапиррольного макроцикла одного либо двух протонов встречаются гораздо чаще. Это обусловлено тем, что константы основности для большинства порфиринов относительно невелики. В этом случае достаточно очень малой концентрации кислоты (а для некоторых производных достаточной является концентрация протонов при растворении в протонных растворителях), чтобы произошло протонирование в ядре тетрапиррольного макроцикла [2], причем в зависимости от концентрации протонов (pH) в растворе можно стабилизировать как монопротонированные, так и дважды протонированные формы.



- 1 – $R_5 = R_{10} = R_{15} = R_{20} = H$
- 2 – $R_5 = R_{10} = R_{15} = R_{20} = \text{Мезитил (Мез)}$
- 3 – $R_5 = R_{10} = R_{15} = \text{Мез}; R_{20} = \text{Фенил (Ф)}$
- 4 – $R_5 = R_{10} = \text{Мез}; R_{10} = R_{20} = \hat{O}$
- 5 – $R_5 = R_{10} = \text{Мез}; R_{15} = R_{20} = \hat{O}$
- 6 – $R_5 = \text{Мез}; R_{10} = R_{15} = R_{20} = \hat{O}$
- 7 – $R_5 = R_{10} = R_{15} = R_{20} = \hat{O}$

Рисунок 1 – Структура и нумерация исследованных соединений. Заместители обозначены в соответствии с нумерацией атомов в макроцикле (согласно номенклатуре IUPAC)

В настоящей работе кислотно-основные равновесия в нижнем возбужденном синглетном S_1 состоянии анализируются с использованием цикла Фёрстера, который позволяет получить оценку изменения основности при его заселении по отношению к основности основного состояния $\Delta pK_a = pK_a(S_1) - pK_a(S_0)$ [4]. Исследованы кислотно-основные равновесия для незамещенной молекулы порфина и шести 5,10,15,20-арилзамещенных производных, отличающихся количеством и расположением фенильных и мезитильных групп (рисунок 1). Выполнен анализ изменения основности при заселении нижнего возбужденного синглетного S_1 состояния для равновесий между свободным основанием и монопротонированной формой $-\Delta pK_{a3}$, и между монопротонированной и дважды протонированной формами $-\Delta pK_{a4}$. Полученные данные сопоставляются с изменениями молекулярной конформации исследованных соединений при формировании протонированных форм для дифференциации структурных и электронных вкладов в величины ΔpK_{a3} и ΔpK_{a4} , а также в суммарную величину $\Delta pK_{a3,4}$.

Цикл Фёрстера представляет собой непрямой метод исследования кислотно-основных равновесий в возбужденных состояниях путем совместного рассмотрения термодинамических и спектроскопических характеристик молекулярной системы. В основу метода положена зависимость энтальпии ΔH кислотно-основного равновесия от природы состояния, в котором это равновесие наблюдается. Величина молярной энтальпии (де)протонирования в нижнем возбужденном синглетном S_1 состоянии $\Delta H(S_1)$ отличается от молярной энтальпии реакции в основном состоянии $\Delta H(S_0)$ на величину, которая определяется разницей в энергии длинноволновых 0-0 переходов ΔE_{00} исходных молекул и их (де)протонированных продуктов. Метод предполагает равенство изменения энтропии в основном и возбужденном состояниях $\Delta S(S_1) = \Delta S(S_0)$. В этом приближении величина свободной энергии Гиббса $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ равна E_{00} , а разница в величине свободной энергии Гиббса для исходных молекул и их (де)протонированных продуктов $\Delta \Delta G$ равна ΔE_{00} . Величина ΔG связана с равновесной константой депротонирования K_a соотношением:

$$\Delta G = -RT \ln K_a, \quad (1)$$

где R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура. В результате разность величин $pK_a(S_1)$ и $pK_a(S_0)$ может быть рассчитана как:

$$\Delta pK_a = -\frac{\Delta E_{00}}{2.303RT}. \quad (2)$$

Анализ полученных данных (таблица 1) позволяет сделать заключение о существенном вкладе в изменение основности макроцикла ΔpK_a при заселении нижнего возбужденного S_1 состояния обусловлено как электронными, так и структурными эффектами. Так, для незамещенной молекулы порфина **1** в S_1 состоянии происходит уменьшение основности как на стадии присоединения первого протона ($\Delta pK_{a3} = -1,1$) с образованием монопротонированной формы, так и при присоединении второго протона ($\Delta pK_{a4} = -0,46$). Молекула порфина, таким образом, в нижнем возбужденном синглетном S_1 состоянии является более сильной кислотой, чем в основном состоянии. При этом, на первом шаге протонирования наблюдаются большие изменения величины pK_{a3} . Логично предложить, что это обусловлено формированием несимметричного неплоского конформера седлообразного типа. Двугранный угол между плоскостью протонированного на данной стадии пиррольного кольца и средней плоскостью макроцикла составляет более 10° в то время как непротонированное пиррольное кольцо практически остается в плоскости, а для двух других величина двугранного угла составляет около 2° [3]. В результате присоединения второго протона формируется симметричная молекулярная конформация с двугранными углами между пиррольными фрагментами и средней плоскостью макроцикла около 9° . Очевидно, что в первом случае возмущения электронной структуры оказываются больше.

Сопоставление изменений величин ΔpK_{a3} и ΔpK_{a4} для соединений **1** и **2** показывает, что молекулярная конформация макроцикла в монопротонированной форме в основном состоянии у них достаточно близка [3], соединения испытывают практически одинаковую конформационную релаксацию (сдвиг Стокса одинаков, см. табл.), но изменения основности существенно различаются. Очевидно, что донирование электронной плотности мезитильными заместителями приводит к росту основности соединения **2** в S_1 состоянии.

В смешанных мезитил-фенильных 5,10,15,20-замещенных производных **2–6** на величины ΔpK_a одновременно влияют оба фактора. Мезитил является заместителем с объёмными метильными группами в *орто*-положениях арильного кольца, которые создают стерические препятствия для свободного вращения заместителя вокруг $C_m - C_1$ связи и не позволяют макроциклу сформировать при протонировании седлообразный

конформер с большой величиной двугранных углов между пиррольными кольцами и средней плоскостью макроцикла [3; 4]. В то же время доля фенильных заместителей наблюдается синергизм наклона пиррольных колец по отношению к средней плоскости макроцикла и поворота фенильных заместителей в копланарное макроциклу положение [5]. Таким образом, совместное влияние структурных и электронных факторов, обусловленных присоединением двух различных заместителей и последовательной заменой одного другим в соединениях **2–6**, приводит к формированию зависимостей величин ΔpK_a от архитектуры периферического замещения.

Таблица 1 – Максимумы полос поглощения и флуоресценции свободного основания, моно- и дважды протонированных форм исследованных соединений и величины изменения основности $\Delta pK_a = pK_a(S_1) - pK_a(S_0)$ для кислотно-основных равновесий в ядре макроцикла

№	λ_j , нм			λ_{0j} , нм			ΔpK_{a3}	ΔpK_{a4}	$\Delta pK_{a3,4}$
	i_2j	i_3j^+	i_4j^{2+}	i_2j	i_3j^+	i_4j^{2+}			
1	612,0	590,0	586,0	615,0	597,0	586,0	-1,171	-0,461	-1,632
2	646,0	631,0	631,0	649,0	638,0	649,0	-0,676	0,283	-0,393
3	646,0	636,0	636,0	649,0	647,0	657,0	-0,310	0,251	-0,060
4	646,0	640,0	640,0	649,0	653,0	667,0	-0,054	0,343	0,289
5	646,0	643,0	643,0	649,0	656,0	667,0	0,098	0,268	0,367
6	646,0	648,0	648,0	649,0	666,0	676,0	0,47	0,237	0,707
7	647,5	655,0	655,0	651,0	–	687,0	–	–	1,060

В ряду соединений **2–6** при формировании монопротонированной формы основность макроцикла в S_1 состоянии практически линейно увеличивается. Отметим, что в соединениях **4** и **5**, представляющих собой *транс*- и *цис*-конформеры дифенил-димезитил-порфиринов электронные эффекты в первом приближении можно считать одинаковыми. Соответственно, различия в полученных величинах ΔpK_{a3} отражают их структурные особенности, отмеченные нами ранее [5]. Присоединение второго протона приводит к очень близким значениям ΔpK_{a4} для соединений **2–6**. По нашему мнению, это является результатом формирования близких по структуре макроцикла молекулярных структур. Аддитивный характер вкладов в изменение основности на первом и втором шагах протонирования при образовании дважды протонированной формы приводит к тому, что тенденция зависимости суммарной величины $\Delta pK_{a3,4}$ от архитектуры периферического замещения отражает тенденцию изменения величины ΔpK_{a3} .

Метод с использованием цикла Фёрстера определения позволяет сделать оценку величины pK_a в нижнем возбужденном синглетном S_1 состоянии и определить характер ее поведения при изменении архитектуры периферического замещения макроцикла. Для молекулы порфина и семейства 5,10,15,20-арилзамещенных производных рассчитана величина изменения основности при заселении нижнего возбужденного синглетного S_1 состояния для равновесий между свободным основанием и монопротонированной формой – ΔpK_{a3} , и между монопротонированной и дважды протонированной формами – ΔpK_{a4} . Показано, что величина изменения основности зависит от электронных и структурных факторов, обусловленных присоединением периферических заместителей. Аддитивный характер эффектов периферического замещения позволяет направленно изменять кислотно-основные свойства порфиринов. Обнаруженные корреляции «структура-свойство» позволяют предложить молекулярные структуры, существенно различающиеся основностью макроцикла в основном S_0 и нижнем возбужденном синглетном S_1 состоянии для применения в фотохимии.

Список литературы

1. Электронные и стерические эффекты заместителей как способ управления свойствами тетрапиррольных макроциклов / С. Г. Пуховская [и др.] // Функциональные материалы на основе тетрапиррольных макрогетероциклических соединений / под ред. О. И. Койфмана. – М., 2019. – С. 63–101.
2. Крук, Н. Н. Строение и оптические свойства тетрапиррольных соединений / Н. Н. Крук. – Минск, 2019. – 216 с.

3. Quantum chemical insights into the dependence of porphyrin basicity on the *meso*-aryl substituents: thermodynamics, buckling, reaction sites and molecular flexibility / M. Presselt [et al.] // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2015. – Vol. 17, № 21. – P. 14096–14106.

4. Kruk, M. M. Influence of macrocycle protonation on the photophysical properties of porphyrins / M. M. Kruk, A. S. Starukhin, W. Maes // Macroheterocycles. – 2011. – Vol. 4, № 2. – P. 69–79.

5. Spectral-Luminescent Properties of Meso-Tetraarylporphyrins Revisited: the Role of Aryl Type, Substitution Pattern and Macrocycle Core Protonation / Irina V. Vershilovskaya [et al.] // Macroheterocycles. – 2017. – Vol. 10, № 3. – P. 257–267.

Using the Förster cycle the value of the basicity changes upon the population of the lowest singlet excited S_1 state ΔpK_a has been estimated for unsubstituted porphine molecules and for six 5,10,15,20-aryl-substituted derivatives, which differing in number and position of phenyl and mesityl groups.

Сохибова Анархан Мухфизуллоқызы, студент факультета технологии органических веществ Белорусского государственного технологического университета, Минск, Беларусь, anarhan.soxibova@bk.ru.

Крук Николай Николаевич, заведующий кафедрой физики Белорусского государственного технологического университета, доктор физико-математических наук, Минск, Беларусь, m.kruk@belstu.by.

Научный руководитель – **Крук Николай Николаевич**, заведующий кафедрой физики Белорусского государственного технологического университета, доктор физико-математических наук, Минск, Беларусь, m.kruk@belstu.by.

УДК 535:530.182

А. А. СТАНКЕВИЧ

ТЕПЛОПЕРЕНОС В ОБЪЁМНЫХ И ПЛЁНОЧНЫХ ОБРАЗЦАХ ТЕРМОЭЛЕКТРИКОВ PbInTe ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Исследован теплоперенос в поликристаллическом теллуриде свинца, используемом в качестве термоэлектриков. Определены время жизни тепловой решетки и температуропроводность образцов в объемном и пленочном исполнении при температурах 40 °С и 95 °С.

Транспортные эффекты в термоэлектриках на основе PbTe интенсивно исследуется ввиду перспективности применения этих материалов в возобновляемой энергетике [1]. В последнее время внимание специалистов привлекает теллурий свинца, легированный индием, обладающий рядом положительных эксплуатационных качеств.

Существенным фактором в работе термоэлектриков на основе теллурида свинца является зависимость их термоэлектрических свойств от температуры. Одной из причин является зависимость параметров теплопереноса от температуры.

Традиционные методы являются контактными, т. е. требуют подсоединения к поверхности образца источников тепла и датчиков температуры. Они не подходят для диагностики твердых тел малого размера или толщины. В то же время измерение температуропроводности можно выполнить, используя разнообразные оптические методы, которые обладают рядом принципиальных преимуществ. Бесконтактный характер оптических измерений позволяет производить локальное исследование материалов, в том числе слоистых, таких как тонкая пленка на подложке.

В данной работе измерения температуропроводности образцов $Pb_{0,9995}In_{0,0005}Te$ проводились методом динамических решеток (ДР), который можно рассматривать как аналог известного метода модуляционной спектроскопии [2; 3; 4], но в котором модуляция мощности возбуждения материала происходит не во времени, а в пространстве. Метод основан на записи дифракционной решетки в образце за счет термооптических эффектов на поверхности образца, возбуждаемого интерференционным полем двух когерентных пучков света от импульсного лазера на длине волны 532 нм в полосе поглощения исследуемого материала (рис 1). Излучение непрерывного лазера на длине волны 635 нм также направлялось в зону возбуждения для формирования дифракционного сигнала и его детектирования с временным разрешением.

В узкозонном полупроводнике, представляющем собой теллурид свинца, коэффициент поглощения на длине волны возбуждения составляет $5 \times 10^5 \text{ см}^{-1}$ и, следовательно, реализуется импульсный поверхностный нагрев слоя толщиной около 20 нм. Сигнал дифракции регистрировался в геометрии на отражение. Результат его фотометрирования использовался затем для расчета искомого параметра материала.

Поскольку основную роль в формировании сигнала дифракции при облучении образца со стороны пленки играет поверхностно-рельефная тепловая решетка, временная зависимость сигнала дифракции описывается соотношением [5]

$$D(t) = D_0 \exp(-t/\tau), \quad (1)$$

где D_0 – начальная амплитуда сигнала дифракции, $\tau = \Lambda^2/4\pi^2\chi$ – время релаксации тепловой решетки.

Тестирование объемного образца $Pb_{0,9995}In_{0,0005}Te$ при периодах динамической решетки 25, 12,5 и 5 мкм показали, что температуропроводность материала при температуре образца 40 °С лежит в диапазоне $0,018 \text{ см}^2/\text{с} \pm 7 \%$ и остается постоянной до глубины по крайней мере $h = 8 \text{ мкм}$. Это свидетельствует о термической однородности материала по нормали к поверхности.

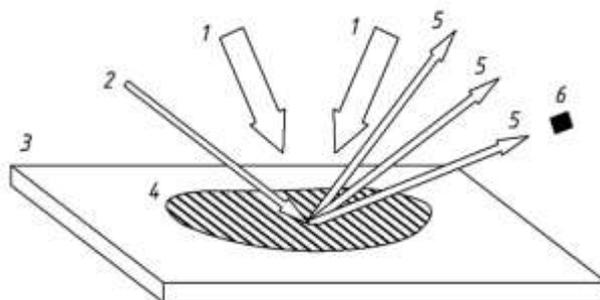


Рисунок 1 – Схема метода динамических решёток:

1 – когерентные пучки импульсного излучения, создающие динамическую решётку; 2 – зондирующий луч; 3 – образец; 4 – динамическая решётка; 5 – пучки дифракции нулевого и первого порядков; 6 – фотоприёмник

Исследование зависимости температуропроводности $\chi(T)$ объемных образцов $Pb_{0,9995}In_{0,0005}Te$ выполнено при периоде динамической решетки 12,5 мкм. На рис. 2 приведены две кинетики, полученные при двух температурах образца: 40 °С и 95 °С. Видно увеличение времени релаксации решетки при повышении температуры. На основе измеренных кинетик определены время жизни тепловой решетки и температуропроводность образца. Так, при температуре $T = 95 \text{ °С}$ время релаксации тепловой решетки $\tau = 2,91 \text{ мкс}$ и температуропроводность $\chi = 1,36 \times 10^2 \text{ см}^2/\text{с}$ (кинетика 1) при $T = 40 \text{ °С}$ имеем $\tau = 2,18 \text{ мкс}$ и $\chi = 1,80 \times 10^2 \text{ см}^2/\text{с}$ (кинетика 2). Аналогичным образом были проведены измерения пленок $Pb_{0,9995}In_{0,0005}Te$ толщиной 1,7 мкм на стеклянной подложке. Результаты измерений представлены в таблице 1.

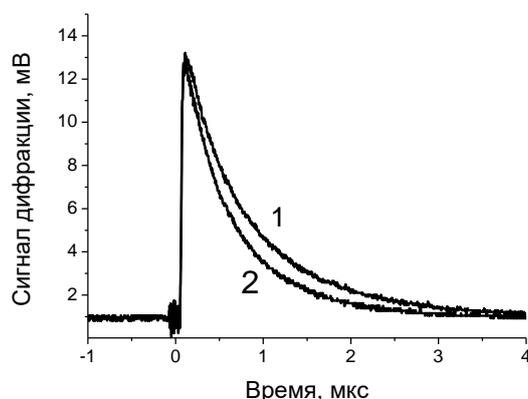


Рисунок 2 – Кинетики затухания сигнала дифракции при температуре объемного образца $Pb_{0,9995}In_{0,0005}Te$ 95 °С (1) и 40 °С (2)

Таблица 1 – Результаты измерения температуропроводности объемного образца и плёнки $Pb_{0,9995}In_{0,0005}Te$ при двух значениях температуры. Первая строка таблицы приведена для сравнения.

Метод измерения	40 °С	95 °С
	$\chi, \text{ см}^2/\text{с}$	$\chi, \text{ см}^2/\text{с}$
Метод Паркера; Объемный образец $Pb_{0,9995}In_{0,0005}Te$	0,016	0,013
Метод ДР ($\Lambda = 12,5 \text{ мкм}$); объемный образец $Pb_{0,9995}In_{0,0005}Te$	0,018	0,014
Метод ДР ($\Lambda = 5 \text{ мкм}$); пленка $Pb_{0,9995}In_{0,0005}Te$ на стекле	0,016	0,013

Таким образом, с использованием метода динамических решеток показано, что увеличение температуры исследованных образцов объемного и пленочного типов в диапазоне от 40 °С до 95 °С приводит примерно к 20 %-му уменьшению их температуропроводности.

Список литературы

1. Lubomirsky I., Stafudd O. // Rev. Sci. Instrum. – 2012. – Vol. 83. 051101-1 – 051101-18.
2. Roger J. P., Lepoutre F., Fournier D., Voccaro A. C. // Thin Solid Films. – 1987. – Vol. 155. – P. 165.
3. Магунов, А. Н. Лазерная термометрия твердых тел / А. Н. Магунов. – М. : Физматлит, 2002. – 224 с.
4. Григуль, В. Оптические методы в теплопередаче / В. Григуль, У. Хауф. – М. : Изд-во «Мир», 1973. – 240 с.
5. Kading O. W., Skurk H., Maznev A. A., Matthias E. // Appl. Phys. A. – 1995. – Vol. 61. – P. 253.

Heat transfer in polycrystalline lead telluride used as thermoelectrics has been studied. Thermal lattice lifetime and thermal conductivity of bulk and film samples at temperatures of 40 °С and 95 °С were determined.

Станкевич Александр Алексеевич, студент физического факультета Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь, fiz.stankeviAA@bsu.by.

Научный руководитель – *Толстик Алексей Леонидович*, физический факультет Белорусского государственного университета, доктор физико-математических наук, профессор, Минск, Беларусь, Tolstik@bsu.by.

УДК 538.91

Н. А. СТЕПАНЮК

ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ ИОНАМИ ГЕЛИЯ И КРИПТОНА НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОГО СПЛАВА CoCrFeMnNi

Исследовано влияние облучения ионами He и Kr на фазовый состав высокоэнтروпийного сплава CoCrFeMnNi. Материал показывает эффективный механизм релаксации напряжений через увеличение параметра решетки отдельных областей микроструктуры.

В последние годы интенсивно исследуется новый класс металлических материалов – высокоэнтропийные сплавы (ВЭСы), которые обладают рядом уникальных свойств и могут быть использованы в различных областях техники. В частности, есть основания считать, что ВЭСы являются перспективными радиационно стойкими материалами для ядерных реакторов нового поколения и будущих термоядерных реакторов. Многокомпонентность (обычно не менее пяти элементов) и высокое содержание каждого компонента (более 5 ат. %) в этих сплавах приводят к высокой энтропии смешения, благодаря чему в ряде материалов формируются однофазные твердые растворы, которые имеют простую ОЦК- или ГЦК-решетку. Однофазные ВЭСы с ГЦК-решеткой в рекристаллизованном состоянии обладают обычно очень высокой пластичностью, в том числе в области криогенных температур, при относительно низких прочностных характеристиках, в особенности предела текучести. В полной мере это относится к «классическому» эквивалентному пятикомпонентному ГЦК-сплаву CoCrFeNiMn.

В данной работе исследовались массивные образцы высокоэнтропийных сплавов CoCrFeNi и CoCrFeMnNi, приготовленные методом дуговой плавки с последующей гомогенизацией. Далее проводился отжиг на протяжении 24 ч и 72 ч при температуре 1150 °С с промежуточной холодной прокаткой до 85 % сокращения толщины. Затем полученные пластины нарезались на фрагменты в виде прямоугольных параллелепипедов размерами 8×3×2 мм. Часть образцов облучались ионами He⁺, 30 кэВ флюенсом 3×10¹⁷, и Kr⁺, 167 МэВ флюенсом 10¹⁴.

Фазовый состав образца изучался на основе рентгеноструктурного структурного анализа (РСА) на дифрактометре Rigaku Ultima IV в геометрии параллельных пучков с использованием медного излучения ($\lambda = 0,15418$ нм). В силу особенностей метода получения образцов наблюдалась зависимость интенсивности пиков от ориентации образца, потому была проведена съемка в режиме вращения изучаемых объектов.

Для необлученного образца дифрактограмма РСА соответствует однофазной системе, что говорит о твердом растворе всех элементов друг в друге, то есть фазе ВЭС. Согласно значениям и соотношению квадратов синусов угловых координат пиков дифрактограммы, данный твердый раствор имеет ГЦК-решетку с параметром 0,359 нм.

При облучении гелием и криптоном фазовый состав системы сохранился, а у дифракционных пиков наблюдалась асимметрия и уширение в сторону меньших углов. Для уточнения результатов и оценки влияния облучения на различной глубине была проведена съемка на фиксированных углах падения рентгеновских лучей в промежутке [0,05; 20]°, что соответствует расчетным глубинам проникновения [0,01; 2,04] мкм.

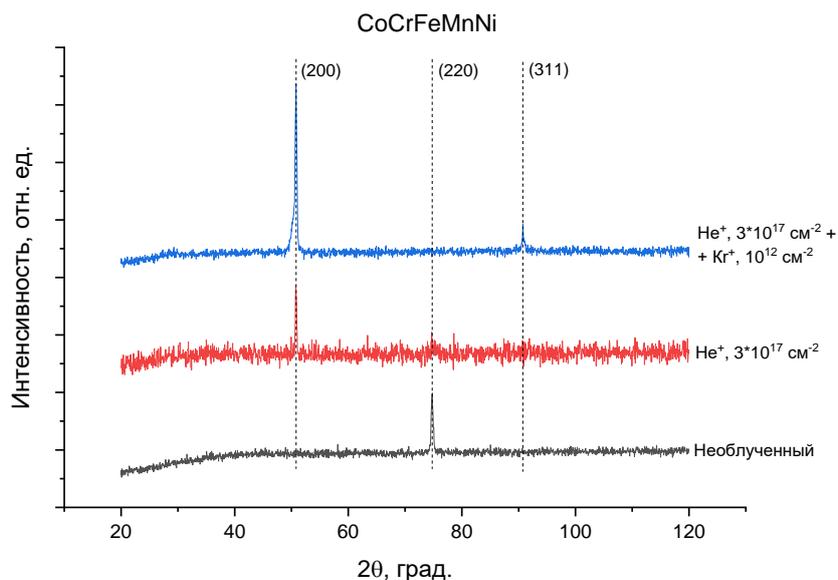


Рисунок 1 – Рентгеновская дифрактограмма образцов сплава CoCrFeMnNi: исходных, облучённых ионами He⁺, 40 кэВ, и комбинационным He⁺, 40 кэВ + Kr⁺, 167 МэВ

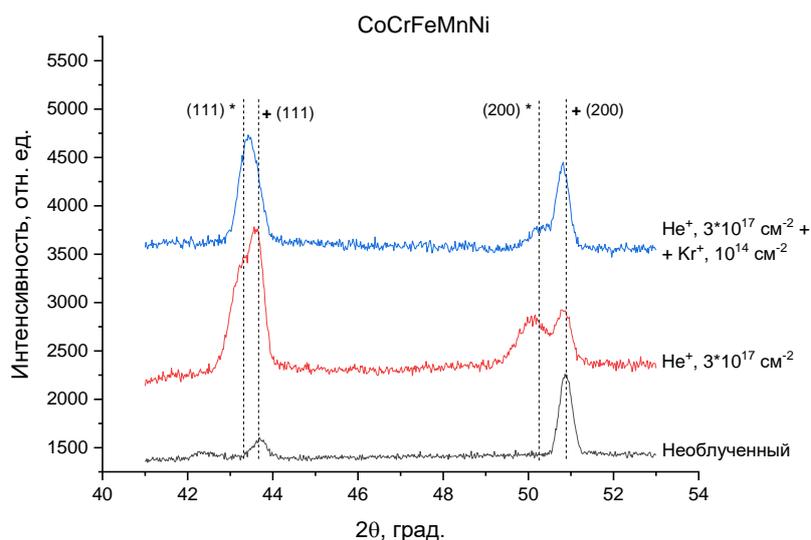


Рисунок 2 – Рентгеновская дифрактограмма, выполненная при вращении, с углом падения 5°, образцов сплава CoCrFeMnNi: исходных, облучённых ионами He⁺, 40 кэВ, и комбинационным He⁺, 40 кэВ + Kr⁺, 167 МэВ

Результаты съёмки под разными углами показали, что при облучении в системе происходят изменения, сопровождаемые появлением второй группы дифракционных пиков (*). Вероятнее всего, подобное поведение связано с наличием областей, в которых присутствует имплантированный гелий (*), вызывающий расширение решетки, и областей, где имплантированный гелий отсутствует, но присутствуют радиационно-индуцированные дефекты, вызывающие появление микронапряжений (+). Область, которой соответствуют пики *, имеет параметр решетки, больший, чем область, соответствующей пикам +, на 1,2 % при облучении гелием и на 0,7 % при комбинационном облучении гелием и криптоном, что может говорить о наличии эффекта радиационного роста либо отдельных участков. После облучения криптоном величина данного изменения уменьшается, по сравнению с гелиевым облучением, что можно связать со стимуляцией релаксации внутренних напряжений решетки системы. Подобная тенденция наблюдается для всех рентгенограмм, снятых при фиксированных углах падения рентгеновских лучей. Одновременно с этим пики группы + также смещаются при облучении в область меньших углов, изменение угловых координат соответствует увеличению параметров решетки на 0,02 % для облучения гелием и на 0,04 % для комбинационного облучения.

При облучении ионами гелия и криптона ширина дифракционных пиков увеличивается, что можно объяснить развитием микронапряжений, искажений решетки и/или уменьшением среднего размера областей когерентного рассеяния.

Таким образом, фазовый состав высокоэнтропийного сплава CoCrFeMnNi является устойчивым к облучению ионами гелия и криптона. При этом в образцах присутствуют области повышенных внесенных микронапряжений, связанных с имплантацией гелием, и меньших внесенных микронапряжений, связанных с наличием только радиационно-наведенных дефектов.

Список литературы

1. Irradiation Behaviour in High-Entropy Alloys / Y. Zhang [et al.] // Journal of Iron and Steel Research, International. – 2015. – № 22 (10). – P. 879–884.
2. Microstructural Stability and Mechanical Behaviour of FeNiMnCr high entropy alloy under ion irradiation / N. A. P. Kiran-Kumar [et al.] // Acta Materialia. – 2016. – Vol. 113. – P. 230–244.
3. Lattice-Distortion-Enhanced Yield Strength in a Refractory High-Entropy Alloy / C. Lee [et al.] // Advanced Materials. – 2020. – 2004029.

In this work, we studied the effect of He and Kr ions irradiation on phase composition of high-entropy alloy CoCrFeMnNi. The material shows effective mechanism of stress relaxation by increasing lattice constant of some regions of microstructure.

Степанюк Никита Александрович, студент 5-го курса физического факультета Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь, nik.stepanjuk.99@mail.ru.

Научный руководитель – *Углов Владимир Васильевич*, доктор физико-математических наук, профессор, Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь.

УДК 620.178.152:669.265.295

Н. А. СТЕПАНЮК, Д. В. ЕСИПЕНКО

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОГО СПЛАВА CoCrFeMnNi

Исследован высокоэнтропийный сплав CoCrFeMnNi с точки зрения термодинамики, приведены основные термодинамические критерии, по которым сплав можно отнести к высокоэнтропийным. Были подсчитаны энтропия и энтальпия, параметр искажения решетки для пятикомпонентного сплава, проведено сравнение данного параметра в случае трехкомпонентного сплава.

В последние годы интенсивно исследуется новый класс металлических материалов – высокоэнтропийные сплавы (ВЭСы), которые обладают рядом уникальных свойств и могут быть использованы в различных областях техники. В частности, есть основания считать, что ВЭСы являются перспективными радиационно стойкими материалами для ядерных реакторов нового поколения и будущих термоядерных реакторов. Многокомпонентность (обычно не менее пяти элементов) и высокое содержание каждого компонента (более 5 ат.%) в этих сплавах приводят к высокой энтропии смешения, благодаря чему в ряде материалов формируются однофазные твердые растворы, которые имеет простую ОЦК- или ГЦК-решетку. Однофазные ВЭСы с ГЦК-решеткой в рекристаллизованном состоянии обладают обычно очень высокой пластичностью, в том числе в области криогенных температур, при относительно низких прочностных характеристиках, в особенности предела текучести. В полной мере это относится к «классическому» эквивалентному пятикомпонентному ГЦК-сплаву CoCrFeNiMn[1].

Расчет термодинамических характеристик и соотношений физических свойств элементов ВЭС позволяет с высокой точностью предсказать фазовый состав, стабильность и тип кристаллической решетки сплава. Энтропия смешения, исходя из уравнения Больцмана, описывается выражением:

$$\Delta S_{mix} = -R \sum_{i=1}^n c_i \ln c_i, \quad (1)$$

где R – универсальная газовая постоянная, c_i – концентрация i -го элемента сплава.

Увеличение энтропии смешения приводит к уменьшению свободной энергии Гиббса сплава и, следовательно, к увеличению стабильности твердого раствора, в соответствии с уравнением Гиббса:

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix} \quad (2)$$

где ΔG_{mix} – потенциал Гиббса, ΔH_{mix} – энтальпия смешения, T – температура.

Исходя из литературных данных, ΔS_{mix} для ВЭС обычно находится в диапазоне 12–19 Дж/моль·К. Благодаря высокой конфигурационной энтропии смешения, ВЭС, как правило, являются твердыми растворами с ГЦК или ОЦК кристаллическими решетками. Однако, чтобы избежать появления иных фаз, таких как интерметаллиды, фазы Лавеса, аморфные фазы и прочие, была разработана теория Ω -параметра [5]. Ω -параметр определяется выражением:

$$\Omega = \frac{T_m \Delta S_{mix}}{|\Delta H_{mix}|} \quad (3)$$

где T_m – температура плавления сплава, которую можно определить выражением:

$$T_m = \sum_{i=1}^n c_i (T_m)_i \quad (4)$$

где $(T_m)_i$ – температуры плавления каждого элемента сплава. Энтальпия смешения сплава (ΔH_{mix}) определяется по формуле:

$$\Delta H_{mix} = \sum_{i=1, j \neq i}^n \Omega_{ij} c_i c_j \quad (5)$$

где параметр Ω_{ij} каждой пары элементов сплава вычисляется в соответствии с выражением:

$$\Omega_{ij} = 4\Delta H_{mix}^{AB} \quad (6)$$

где ΔH_{mix}^{AB} – энтальпия смешения бинарного сплава АВ. Данный параметр можно рассчитать по формулам и модели Миедемы [5].

Также важным параметром для формирования ВЭС является параметр, определяющий различие элементов сплава по атомным радиусам (δ). Он описывается выражением:

$$\delta = 100 \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i \left(1 - \frac{r_i}{\langle r \rangle}\right)^2} \quad (7)$$

где r_i – атомный радиус i -го элемента сплава. $\langle r \rangle$ представляется выражением:

$$\langle r \rangle = \sum_{n=1}^n c_i r_i \quad (8)$$

Согласно литературным данным, ВЭС способны формировать твердые растворы без интерметаллидов и аморфной фазы при $\Omega \geq 1,1$ и $\delta \leq 6,6$ [4]. При выполнении условий

$$-15 \text{ кДж/моль} < \Delta H_{mix} < 5 \text{ кДж/моль}$$

и

$$\delta \leq 4,6$$

формируется неупорядоченный твердый раствор.

Согласно расчетам сплав CoCrFeMnNi имеет следующие термодинамические характеристики: энтропия $2,22 \times 10^{-23}$ Дж/К⁻¹, энтальпия 1,76 кДж/моль, что удовлетворяет условию 10. Формирование твердого раствора подтверждается многочисленными работами [1–4].

Одним из перспективных направлений в исследовании высокоэнтропийных сплавов, является создание материалов, с высокой радиационной стойкостью, одной из гипотез радиационной стойкости материалов является ускоренная рекомбинация точечных дефектов (пар Френкеля). В чистых материалах энергия миграции междоузлий примерно на порядок превосходит энергию миграции вакансий, из-за чего междоузлия быстро покидают объем спонтанной рекомбинации около ближайших образовавшихся вакансий в силу большей подвижности [2].

Одним из основных дефектов решетки, ответственным за быстрый перенос междоузлий по объему монокристалла (например, зерна или субзерна), является краудион. Краудионы большой линейной длины способны быстро перемещать междоузлия из одной своей точки в другую, однако для их построения решетка кристалла должна быть слабо искажена. В силу различия атомных радиусов, параметров электронных структур и общей высокой беспорядочности ВЭС кристаллическая решетка данного класса материалов имеет «врожденные» внутренние искажения и напряжения. Это обстоятельство не позволяет междоузлиям создавать краудионы и быстро покидать исходные позиции. Кроме того, различия с химическими и физическими свойствами элементов-соседей точечных дефектов приводит к сильной локальной анизотропии полей потенциальной энергии, а значит, что для миграции точечных дефектов остается лишь часть из направлений, которая была бы доступна этим дефектам в неискаженной кристаллической решетке [3].

Таким образом одним из критериев который может характеризовать радиационную стойкость сплава является параметр искажения решетки. Чем больше величина начальных искажений решетки, тем ниже подвижность дефектов в ней, и тем лучше радиационная стойкость и механические свойства материала. Количественно величину данных искажений можно оценить выражением:

$$u^d = \sqrt{\sum_i^n (d_i^{eff} - \langle d \rangle)^2}, \quad (9)$$

где d_i^{eff} – эффективная постоянная решетки i -го элемента и высчитывается по формуле 10, $\langle d \rangle$ – средняя постоянная решетки которая высчитывается по формуле:

$$d_i^{eff} = \sum_j^n f_j \cdot \left(1 + \frac{\Delta V_{ij}}{V_i}\right)^{1/3} \cdot d_i, \quad (10)$$

где f_j – атомная доля i -го элемента, V_i – атомный объем i -го элемента, ΔV_{ij} – изменение объема i -го элемента при растворении в j -том элементе, d_i – постоянная решетки i -го элемента.

$$\langle d \rangle = (d_{Co}^{eff} + d_{Cr}^{eff} + d_{Fe}^{eff} + d_{Mn}^{eff} + d_{Ni}^{eff})/5 \quad (11)$$

Проведенные расчеты показали что, высокоэнтропийный сплав CoCrFeMnNi имеет параметр искажения решетки $u^d = 0,0718$ в случае четырех компонентного сплава CoCrMnNi $u^d = 0,0811$ и далее идет уменьшение параметра искажения кристаллической решетки. Так для трех компонентного сплава CoMnNi $u^d = 0,0671$. Проведенные расчеты показали, уменьшение количества компонентов в сплаве, приводит к увеличению искажения решетки, а дальнейшее уменьшение количества компонентов к уменьшению искажения решетки, при равновесной концентрации компонентов сплава. Поведение данного параметра является сложным и зависит от многих факторов, в дальнейшем будут проводиться исследования для более детального изучения данного параметра.

Таким образом, установлено, что пятикомпонентный сплав соответствует критерию высокоэнтропийного сплава. Сделана попытка теоретической оценки радиационной стойкости пятикомпонентного сплава.

Список литературы

1. Погребняк, А. Д. Структура и свойства высокоэнтропийных сплавов и нитридных покрытий на их основе / А. Д. Погребняк, А. А. Багдасарян, И. В. Якущенко, В. М. Береснев // Успехи химии. – 2014. – № 83.
2. Microstructures and properties of high-entropy alloys / Yong Zhang [et al.] // Progress in Materials Science (2014).
3. Микроструктура и свойства высокоэнтропийных сплавов CoCrFeMnNiV_{0,25}Co_{0,175} и CrFe₂MnNiV_{0,25}Co_{0,175} / М. А. Тихоновский [и др.] // ВАНТ. – 2016. – № 4 (104).

4. Шайсултанов, Д. Г. Структура и механические свойства высокоэнтропийных сплавов системы CoCrFeNiX (X = Mn, V, Mn и V, Al и Cu) / Д. Г. Шайсултанов // Вестн. Белгород. гос. нац. исслед. ун-та. – Белгород, 2015.

5. Jinhong, P. Thermodynamic analysis for microstructure of high-entropy alloys / P. Jinhong, P. Ye // Rare Metal Materials and Engineering. – 2013. – Vol. 42, № 2. – P. 232–237.

In this work, the high-entropy alloy CoCrFeMnNi was investigated from the point of view of thermodynamics. The entropy and enthalpy, the lattice distortion parameter for a five-component alloy were calculated, and this parameter was compared in the case of a three-component alloy.

Степанюк Никита Александрович, студент 5-го курса физического факультета Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь, nik.stepanjuk.99@mail.ru.

Есипенко Денис Викторович, физический факультет Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь, ya.alukard2014@yandex.by.

Научный руководитель – **Углов Владимир Васильевич**, Белорусский государственный университет, доктор физико-математических наук, профессор, Минск, Беларусь, uglov@bsu.by.

УДК 669.717:539.21:621.785.6

И. А. СТОЛЯР

ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ НА СТАБИЛЬНОСТЬ СВОЙСТВ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Al–Mg

Эффект упрочнения экспериментального сплава Al–Mg–Zr и промышленных сплавов системы Al–Mg (1191, 1421) в зависимости от выбора легирующих элементов (переходных и редкоземельных металлов) изучен на основе анализа относительного изменения микротвердости быстрозатвердевших (БЗ) образцов при изохронном отжиге. Установлено, что наиболее высокая степень стабильности механических свойств характерна для алюминиевого сплава 1421, легированного переходным элементом цирконием и редкоземельным элементом скандием.

Сплавы на основе системы Al–Mg имеют хорошие прочностные свойства и являются одними из основных конструкционных материалов авиакосмической техники, а также широко применяются в различных отраслях машиностроения и транспортной промышленности [1]. Цель настоящего исследования – изучить эффект упрочнения сплавов системы Al–Mg в зависимости от выбора легирующих компонентов. В данной работе рассматриваются три сплава системы Al–Mg, в которых в качестве основных легирующих компонентов использованы переходные элементы (Zr, Mn, Fe) и редкоземельный элемент Sc. Концентрация основного элемента магния в сплавах не превышала 6 %, чтобы предотвратить уменьшение стойкости материала из-за межкристаллитной коррозии [2]. Как известно, легирование алюминия Mn и Zr способствует упрочнению сплавов за счет образования твердого раствора и дисперсоидов при отжиге [2]. Добавка Zr также способствует дисперсионному упрочнению и замедляет процесс распада α -твердого раствора и коагуляцию продуктов его распада [3]. Добавка скандия (обычно 0,2–0,3 %) вместе с цирконием приводит к высокой плотности и термической стабильности дисперсоидов при нагреве [4].

В работе были изучены фольги экспериментального сплава Al-1.37 % Mg-0.21 % Zr (мас. %) и промышленных сплавов 1191 (Al-2.76 % Mg-3.52 % Cu-0.77 % Mn-0.3 % Fe) (мас. %) и 1421 (Al-5.5 % Mg-2.2 % Li-0.12 % Zr-0.2 % Sc) (мас. %), полученные сверхбыстрой закалкой из расплава методом одностороннего охлаждения [5]. Скорость охлаждения расплава составила около 10^6 К/с. Изохронный отжиг быстрозатвердевших (БЗ) фольг проводился от комнатной температуры до 450 °С (для фольг сплавов Al–Mg–Zr и 1421) и до 470 °С (для фольг сплава 1191) с интервалом 20 °С и выдержкой 30 минут при каждой температуре.

Микротвердость H_μ БЗ фольг измерялась с помощью прибора MVD 402 Wolpert Wilson Instruments для сплавов Al–Mg–Zr и 1191, а также прибора ПМТ-3 для сплава 1421. Для анализа степени изменения микротвердости БЗ образцов при изохронном отжиге определялось относительное изменение микротвердости H_μ фольг каждого сплава при выбранной температуре отжига по сравнению с микротвердостью $H_{\mu 0}$ исходного (свежезакаленного) образца:

$$\frac{\Delta H_\mu}{H_{\mu 0}} = \frac{H_\mu - H_{\mu 0}}{H_{\mu 0}} \cdot 100\%.$$

Средние значения величины микротвердости определялись по 10 измерениям диагонали отпечатка алмазной пирамиды на соизмеримых глубинах проникновения индентора, чтобы исключить влияние масштабного эффекта. Погрешность измерений составила 5 %.

На рис. 1 приведено сравнение относительного изменения микротвердости изученных алюминиевых сплавов трех разных составов при изохронном отжиге. Сравнительные данные об относительном изменении микротвердости БЗ алюминиевых фольг различного состава в зависимости от температуры отжига на рис. 1 приведены в табл. 1. Анализируя, как изменяется при разных значениях температуры отжига T микротвердость алюминиевых БЗ фольг, следует отметить, что при $T = 100$ °С и в интервале температур от 250 °С до 450 °С для БЗ сплава Al–Mg–Zr наблюдается разупрочнение. Для БЗ образцов сплава 1191 обнаружено сначала упрочнение в интервале температур отжига от 100 °С до 200 °С и далее следует резкое разупрочнение, при котором уменьшение относительного изменения микротвердости составляет 31,8 % при 450 °С. Степень увеличения относительного изменения микротвердости фольг сплава 1421 изменяется в исследованном интервале температур изохронного отжига от 4,5 до 20,1 %.

Как известно, по способу производства алюминиевые сплавы делятся на две группы: литейные и деформируемые. По объему производства алюминиевых деформируемых сплавов гораздо больше, чем литейных. В зависимости от назначения деформируемые сплавы подразделяются на сплавы высокой, средней и пониженной прочности, криогенные, жаропрочные, ковочные, свариваемые и заклепочные [6]. Упрочнение таких алюминиевых деформируемых сплавов, вместе с изменением механических свойств сплавов, достигается различными путями, в частности, за счет легирования добавками, а также последующей термообработки с выделением химических соединений.

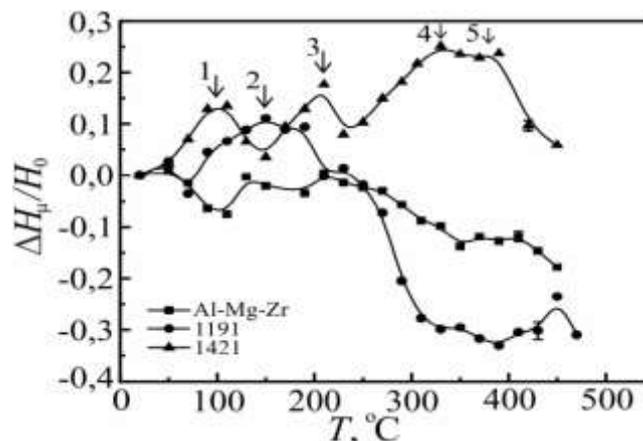


Рисунок 1 – Относительное изменение микротвёрдости фольг сплавов Al–Mg–Zr (■), 1191 (●) и 1421 (▲) при изохронном отжиге

Таблица 1 – Относительное изменение микротвёрдости алюминиевых сплавов Al–Mg–Zr, 1421 и 1191 при разных температурах изохронного отжига

№	T, °C	Образец		
		Al–Mg–Zr	1191	1421
		$\frac{\Delta H_{\mu}}{H_{\mu 0}}, \%$	$\frac{\Delta H_{\mu}}{H_{\mu 0}}, \%$	$\frac{\Delta H_{\mu}}{H_{\mu 0}}, \%$
1	100	-6,7	5,4	13,0
2	150	-2,2	11,0	4,5
3	210	-0,6	1,6	14,8
4	300	-7,1	-24,2	20,1
5	400	-12,0	-31,8	18,3

Согласно литературным источникам [7], основной упрочняющей фазой в экспериментальном сплаве Al–Mg–Zr является Al_3Zr . Поэтому можно предположить, что разупрочнение БЗ сплава при температуре отжига выше 300 °С может быть связано с распадом данной фазы. Рост микротвердости в области низкотемпературного отжига для сплава 1191 может быть обусловлен образованием метастабильных упрочняющих фаз, таких как θ'' , θ' (метастабильные модификации фаз Al_2Cu) и S' (Al_2CuMg). Последующее снижение микротвердости связывают с выделением стабильных выделений вместо метастабильных [8].

Первый максимум микротвердости при отжиге сплава 1421 (рис. 1) можно связать с формированием кластеров легирующих элементов, в котором принимают участие вакансии, образовавшиеся в процессе

получения фольг. Далее до 150 °С происходит их распад и наблюдается снижение микротвердости. Следующий максимум микротвердости связан, по-видимому, с выделением интерметаллидных фаз, содержащих литий (метастабильная δ -фаза (Al_3Li) и упрочняющая фаза S_1 (Al_2MgLi)). Дальнейший отжиг вызывает растворение δ -фазы при 230 °С. Рост микротвердости в области высокотемпературного отжига для БЗ сплава 1421 объясняется совместным действием фазы S_1 и фазы $\text{Al}(\text{Mg},\text{Sc},\text{Zr},\text{Li})_x$ [5]. Значительное уменьшение микротвердости при нагреве фольг сплава выше 400 °С может быть объяснено укрупнением интерметаллидных выделений, затем их растворения, а также процессами рекристаллизации, сопровождающимися ростом зерен.

Полученные нами результаты указывают на наличие сильной связи между фазовым составом сплавов системы Al–Mg и изменением их механических свойств при термообработке. Отметим, в результате сравнения стабильности свойств данных сплавов установлено, что введение Zr в систему Al–Mg не достаточно для достижения высокого уровня стабильности физических свойств образцов при отжиге. Наиболее высокую термическую стабильность продемонстрировал БЗ алюминиевый сплав 1421, что указывает на перспективность легирования сплавов Al переходными элементами вместе с редкоземельным элементом Sc. Дополнительное исследование структурно-фазового состояния отожженных сплавов позволит определить влияние скандия на повышение прочности и термической стабильности БЗ сплавов системы Al–Mg.

Список литературы

1. Tsaknopoulos, K. Gas-Atomized Al 6061 Powder: Phase Identification and Evolution During Thermal Treatment / K. Tsaknopoulos, C. Walde, Jr. V. Champagne, D. Cote // JOM. – 2019. – Vol. 71. – P. 435–443.
2. Booth-Morrison, C. Coarsening resistance at 400 °C of precipitation-strengthened Al–Zr–Sc–Er alloys / C. Booth-Morrison, D. C. Dunand, D. N. Seidman // Acta Materialia. – 2011. – Vol. 59. – P. 7029–7042.
3. Fuller, C. B. Temporal evolution of the nanostructure of Al(Sc,Zr) alloys: Part II-coarsening of $\text{Al}_3(\text{Sc}_{1-x}\text{Zr}_x)$ precipitates / C. B. Fuller, D. N. Seidman // Acta Materialia. – 2005. – Vol. 53, No 20. – P. 5415–5428.
4. Захаров, В. В. Металловедческие принципы легирования алюминиевых сплавов скандием / В. В. Захаров, В. И. Елагин, Т. Д. Ростова, Ю. А. Филатов // Технология легких сплавов. – 2010. – № 1. – С. 67–73.
5. Шепелевич, В. Г. Изменение структуры и микротвердости быстрозатвердевших фольг алюминиевого сплава 1421 при отжиге / В. Г. Шепелевич, И. А. Бушкевич, Э. Вендлер, И. И. Ташлыкова-Бушкевич // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2019. – № 6. – С. 101–108.
6. Масловский, В. В. Материалы и физические основы сварки / В. В. Масловский. – Харьков : ХНАГХ, 2005. – 287 с.
7. Металловедение : учеб. В 2 т. Т. 2 : Термическая обработка. Сплавы / И. И. Новиков [и др.] ; под общ. ред. В. С. Золоторевского. – 2-е изд., испр. – М. : Изд. дом МИСиС, 2014. – 528 с.
8. Ташлыкова-Бушкевич, И. И. Анализ оксидно-гидроксидных соединений в быстрозакалённых фольгах сплава системы Al–Mg–Li–Zr–Sc / И. И. Ташлыкова-Бушкевич, В. Г. Шепелевич, И. А. Столяр, А. В. Романчук, А. Р. Япс // Быстрозакалённые материалы и покрытия : материалы XVII междунар. науч.-техн. конф. (Москва, 20–21 окт. 2020 г.) / Моск. авиац. ин-т ; редкол.: А. А. Лозован (гл. ред.) [и др.]. – М. : Пробел-2000, 2020. – С. 40–44.

Hardening effect of Al–Mg–Zr experimental alloy and Al–Mg system industrial alloys (1191, 1421) was studied for rapidly solidified foils depending on the selection of alloying elements (transition and rare earth metals) concerning microhardness relative changes in the case of isochronal annealing. It was found that aluminium alloy which is alloyed by Zr transition element and Sc rare earth element has the highest degree of mechanical properties stability.

Столяр Иулиана Алексеевна, магистрант физического факультета Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь, uyuana@gmail.com.

Научный руководитель – **Шепелевич Василий Григорьевич**, профессор кафедры физики твердого тела физического факультета Белорусского государственного университета, доктор физико-математических наук, Минск, Беларусь, shepelevich@bsu.by.

УДК 539.213.26 539.213.27

Я. Н. СУГАК

РАДИАЦИОННАЯ СТОЙКОСТЬ АМОРФНЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ЦИРКОНИЯ, ОБЛУЧЁННЫХ ИОНАМИ ГЕЛИЯ

Рассматривается эволюция структурно-фазового состояния аморфных металлических сплавов на основе циркония после облучения ионами He энергией 40 кэВ дозами до $7 \cdot 10^{17}$ см⁻². Выявлено влияние концентрации примеси на радиационную стойкость структуры аморфных циркониевых сплавов.

Благодаря наличию только ближнего порядка, аморфные металлические сплавы (АМС) обладают уникальными механическими, магнитными свойствами, высокой коррозионной стойкостью. Отсутствие

кристаллической структуры должно также особым образом отражаться на радиационной стойкости аморфных сплавов. Так, в работах [1] было показано, что аморфные сплавы сохраняют структуру поверхности вплоть до доз 1×10^{18} ион/см². Радиационнстойкие АМС можно рассматривать в качестве защитных покрытий в термоядерных реакторах, где в результате реакций синтеза образуются ядра He. Интерес представляет исследование влияния облучения больших доз, поскольку позволяет моделировать длительную работу ядерных реакторов. Для аморфных сплавов это процесс и чисто исследовательский, поскольку все явления происходят в неупорядоченных системах, в которых невозможно объяснение радиационных эффектов путем образования скоплений вакансий и межузельных атомов. Облучение большими дозами может показать, до какой степени аморфные сплавы способны накапливать дефекты и сравнить эти результаты с кристаллическими аналогами.

Образцы сплавов представляют собой аморфные фольги систем Zr-Fe, Zr-Ti-Ni-Cu, Zr-Ti с содержанием циркония от 35 до 90 ат. %. Фольги были получены методом сверхбыстрой закалки из расплава в виде лент толщиной 30–60 мкм. Быстрозатвердевшая фольга образовывалась методом инжектирования капли расплава на внутреннюю полированную поверхность барабана, вращавшегося со скоростью 25 об./с. Скорость охлаждения согласно расчетам достигала $\sim 10^6$ К/с. Сторона, прилегающая к барабану, была зеркальной, а противоположная – матовой. Сплавы Zr-Fe были получены в аморфном и кристаллическом состоянии, Zr-Ti-Ni-Cu – в аморфном, Zr-Ti – в кристаллическом и аморфно-кристаллическом.

Облучение сплавов проводилось ионами гелия энергией 40 кэВ дозами до 7×10^{17} ион/см² при комнатной температуре.

Рентгеноструктурные исследования проводились на дифрактометре ULTIMA IV в геометрии параллельного пучка с использованием медного излучения (0,15418 нм).

Облучение He⁺ дозами до $5,5 \times 10^{17}$ ион/см² не привело к кристаллизации аморфных сплавов. При увеличении дозы до 7×10^{17} ион/см² аморфный сплав системы Zr-Ti-Ni-Cu (содержание Zr 51 ат.%) претерпел сильные изменения. Зеркальная сторона кристаллизовалась (рисунок 1а), в то время как матовая (рисунок 2а) сохранила аморфную структуру. Различия могут быть связаны с исходной структурой фольги: с зеркальной стороны присутствовали нанокристаллы, которые выполняли функцию центров кристаллизации, в то время как матовая имела более правильную аморфную структуру. Интересно, что сплав Zr-Ti-Ni-Cu с чуть меньшим содержанием Zr (47 ат.%), но большим содержанием остальных элементов остался полностью аморфным при всех дозах облучения.

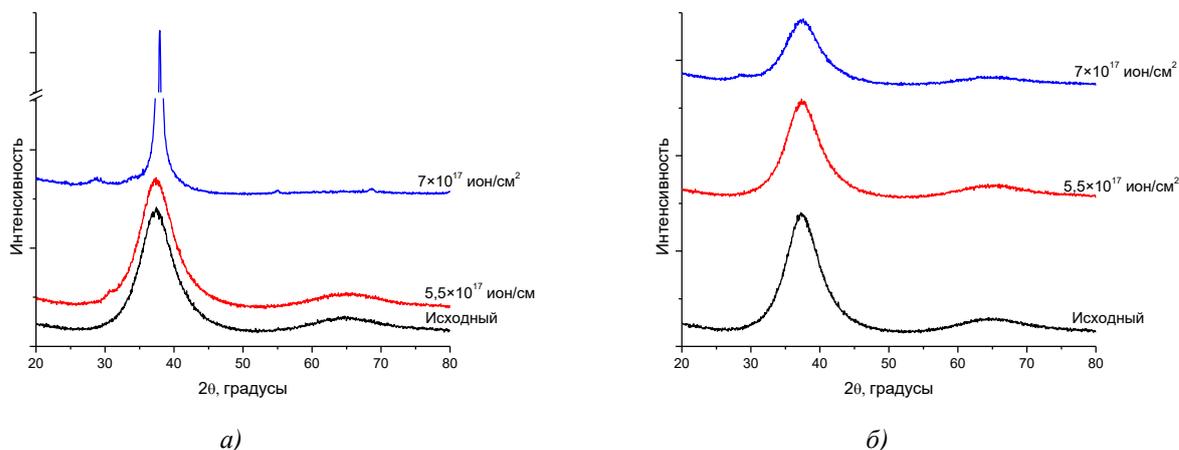


Рисунок 1 – Дифрактограммы аморфного сплава системы Zr-Ti-Ni-Cu после облучения He⁺:
а) при закалке прилегающей к барабану стороне, б) обратной

При облучении находившейся в кристаллическом состоянии зеркальной стороны сплава Zr-Fe снижается интенсивность дифракционной линии (рисунок 2а), происходит аморфизация сплава. Центр тяжести пиков смещается влево (рисунок 2б) и FWHM увеличивается, что свидетельствует об увеличении межатомных расстояний и росте сжимающих микронапряжений в материале. Для аморфного Zr-Fe (матовая сторона) кристаллизации не наблюдалось, в т.ч. при максимальной дозе 7×10^{17} ион/см².

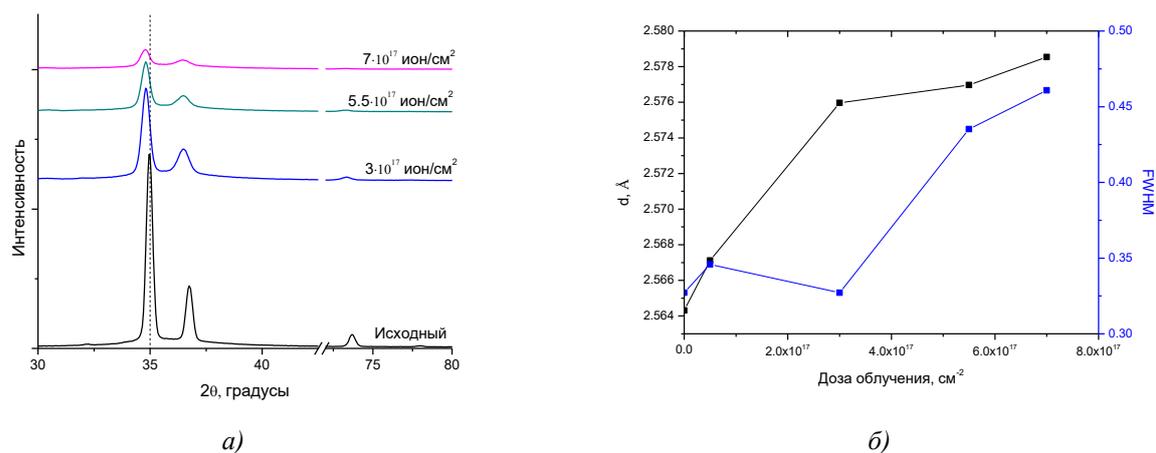


Рисунок 2 – Дифрактограммы аморфного сплава системы Zr-Fe после облучения He различными дозами (а) и зависимости межплоскостных расстояний d и FWHM первого пика от дозы (б)

Для сплавов систем Zr-Ti наблюдается уменьшение интенсивности кристаллической фазы с ростом дозы. Зеркальная сторона Zr-Ti, изначально кристаллическая, становилась рентгеноаморфной при дозе 7×10^{17} ион/см². С обратной (матовой) стороны при дозе облучения 7×10^{17} ион/см² присутствуют кристаллическая и аморфная фазы. Доля кристаллической и аморфной фазы оставалась приблизительно постоянной. Учитывая, что для Zr-Ti-Ni-Cu наблюдалась кристаллизация зеркальной стороны, можно говорить, что общей тенденцией при облучении является формирование мелкой нанокристаллической (вплоть до неразличимости пиков на дифрактограмме, т. е. рентгеноаморфной) структуры. Склонность к кристаллизации может быть связана прежде всего с наличием нанокристаллов в аморфной структуре при получении сплава.

Список литературы

1. Behavior of high resistance to He⁺ induced irradiation damage in metal glass / Bin Wang [et al.] // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 312 (2013) 84–89.
2. Uglov V. V., Abadias G., Zlotski S. V., Saladukhin I. A., Safronov I. V., Shymanski V. I., Janse van Vuuren A., O'Connell J., Skuratov V., Neethling J. H., Features of microstructure of ZrN, Si₃N₄ and ZrN/SiN_x nanoscale films irradiated by Xe ions, *Vacuum* (2017), Vol 143, p. 491–493.

In this paper, we consider the evolution of the microstructure and surface structure of amorphous zirconium-based metal glasses after irradiation with 40 keV He ions.

Сугак Ярослав Николаевич, студент физического факультета Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь, yaroslav.sugak@bk.ru.

Научный руководитель – **Углов Владимир Васильевич**, Белорусский государственный университет, доктор физико-математических наук, профессор, Минск, Беларусь, Uglov@bsu.by.

УДК 539.213

А. Ю. СУПОНЕНКО, А. А. ТАБОЛИЧ

СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ТРИКАРБОЦИАНИНОВОГО КРАСИТЕЛЯ В СРЕДЕ ГРАМПОЛОЖИТЕЛЬНЫХ БАКТЕРИЙ

В настоящий момент большинство болезней, которые вызываются микроорганизмами, лечатся антибиотиками, противогрибковыми или противовирусными препаратами. Но микроорганизмы вырабатывают защитный механизм – резистентность – феномен устойчивости штамма возбудителей инфекции к действию одного или нескольких препаратов.

Одним из наиболее перспективных способов для борьбы с микроорганизмами является их фотодинамическая инактивация фотосенсибилизаторами (антимикробная фотодинамическая терапия (АФДТ)) [1].

Перспективными для использования в качестве фотосенсибилизаторов для фотодинамической антимикробной терапии являются трикарбоцианиновые красители (ПК) [2]. Некоторыми исследователями отмечено, что воспаленным тканям, как и опухолевым, также свойственна способность задерживать красители, и поэтому ткани, инфицированные патогенными бактериями и вирусами, могут выступать объектом для фотодинамического воздействия [3].

В данной работе исследуется трикарбоцианиновый краситель (ПК220) (рисунок 1), синтезированный в лаборатории спектроскопии НИИ прикладных физических проблем имени А. Н. Севченко БГУ.

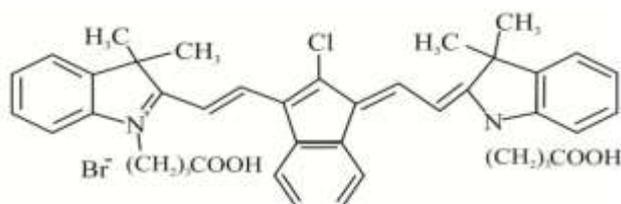


Рисунок 1 – Структурная формула ПК220

Для исследования антибактериальных свойств красителя использовались грамположительные бактериальные штаммы – *Staphylococcus aureus*. В качестве питательной среды для культивирования микроорганизмов использовался мясопептонный бульон (МПБ) и изотонический раствор.

Зарегистрированы спектры поглощения и флуоресценции ПК в изотоническом растворе (рис. 2-3). Максимум спектра поглощения располагается на 707 нм и не изменяет своего положение со временем. Максимум спектра флуоресценции располагается на 750 нм, полуширина пика составляет 25 нм.

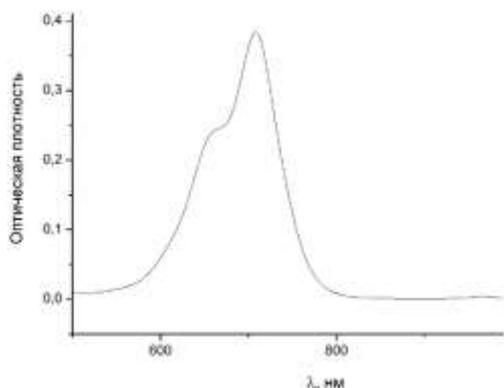


Рисунок 2 – Спектр поглощения ПК 220 в изотоническом растворе

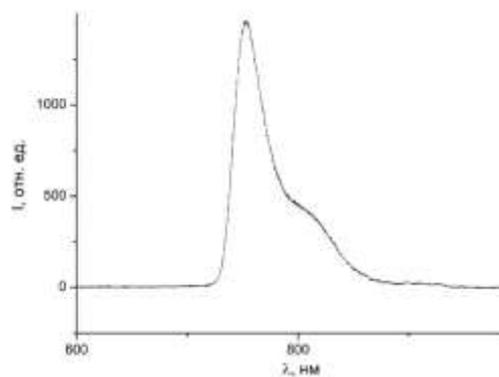


Рисунок 3 – Спектр флуоресценции ПК 220 в изотоническом растворе

При исследовании спектра поглощения ПК220 в питательной среде с клетками *Staphylococcus sarophyticus* (рисунок 4) был замечен сдвиг максимума поглощения в длинноволновую область на 14 нм за время 120 мин. Падение оптической плотности свидетельствует о том, что молекулы красителя проникают через клеточную стенку бактерий, находясь в МПБ. Падение интенсивности поглощения можно связать с повторным перепоглощением агрегированного красителя или соединений, которые образуются при вхождении красителя внутрь клетки. Максимум спектра флуоресценции находится на 754 нм. Падение интенсивности флуоресценции можно объяснить фотодеструкцией ПК 220.

Для исключения влияния среды были зарегистрированы спектры поглощения и флуоресценции в стерильном мясопептонном бульоне.

Спектры поглощения и флуоресценции ПК в стерильном МПБ зеркально-симметричны друг другу (рис. 6–7). Отсутствует зависимость расположения максимума поглощения от времени после добавления ПК. В стерильном мясопептонном бульоне максимум поглощения света располагается на 711 нм, полуширина спектра составляет 61 нм. Максимум флуоресценции находится на 754 нм, полуширина составляет 27 нм.

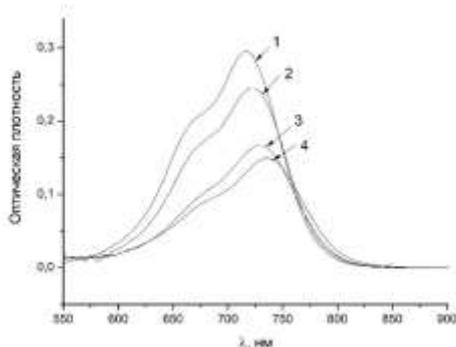


Рисунок 4 – Спектр поглощения ПК 220 в МПБ с *S. Aureus*: 1 – сразу после введения красителя, 2 – 20 мин., 3 – 70 мин., 4 – 120 мин.

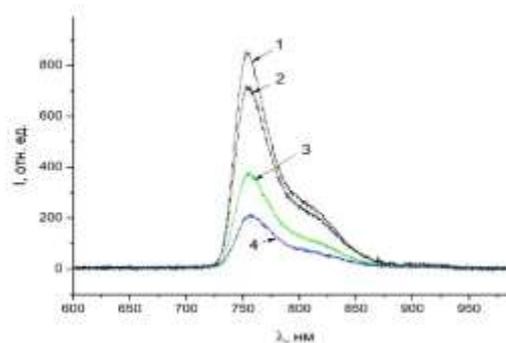


Рисунок 5 – Спектр флуоресценции ПК 220 в МПБ с *S. Aureus*: 1 – сразу после введения красителя, 2 – 20 мин., 3 – 70 мин., 4 – 120 мин.

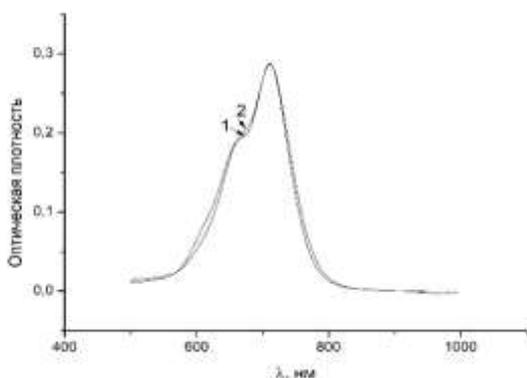


Рисунок 6 – Спектр поглощения ПК 220 в стерильном бульоне: 1 – сразу после введения красителя, 2 – 120 мин.

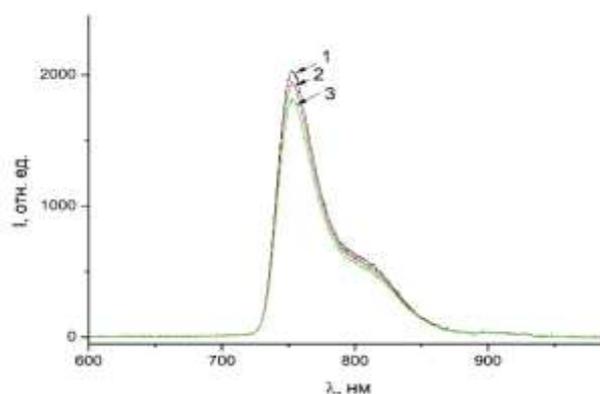


Рисунок 7 – Спектр флуоресценции ПК 220 в стерильном бульоне: 1 – сразу после введения красителя, 2 – 20 мин., 3 – 120 мин.

Установлено, что молекулы полиметинового красителя проникают через клеточную стенку бактерий, находясь в МПБ.

Список литературы

1. Bactericidal effect of photodynamic therapy against methicillin-resistant *Staphylococcus aureus* strain with the use of various porphyrin photosensitizers / M. Grinholc [et al.] // *Acta Biochim. Pol.* – 2007. – Vol. 54 (3). – P. 665–670.
2. The role of photosensitizer molecular charge and structure on the efficacy of photodynamic therapy against *Leishmania* parasites / O. E. Akilov [et al.] // *Chem. Biol.* – 2006. – Vol. 13 (8). – P. 19–847.
3. Воропай, Е. С. Особенности флуоресценции трикарбоцианиновых красителей – фотосенсибилизаторов нового поколения / Е. С. Воропай, М. П. Самцов // *Спектроскопия и люминесценция молекулярных систем* / Бел. гос. ун-т; под ред.: Е. С. Воропая, К. Н. Соловьева, Д. С. Умрейко. – Минск, 2002. – С. 181–192.

The results on the antibacterial activity of the studied water-soluble tricarbocyanine dye are obtained. A significant difference was found in the effectiveness of damage to gram-positive and gram-negative bacterial strains during photoinactivation with the drug.

Супоненко Алина Юрьевна, студентка 4-го курса физического факультета Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь, suponenkoalina@gmail.com.

Таболіч Анастасія Александровна, аспирант Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь, nastya.tabolich@mail.ru.

Научный руководитель – **Ляшенко Людмила Сергеевна**, физический факультет Белорусского государственного университета, кандидат физико-математических наук, доцент, Минск, Беларусь, lyashenko@bsu.by.

Б. Н. ТКАЧЕНКО, А. М. ХЛОПОВ, А. В. ХОРОЛЬСКИЙ

**ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ РАДИУСЫ МАКРОМОЛЕКУЛ
ОВЕЧЬЕГО СЫВОРОТОЧНОГО АЛЬБУМИНА В ЕГО ВОДНЫХ РАСТВОРАХ**

С помощью современного ячеечного подхода из экспериментальных данных по сдвиговой вязкости растворов овечьего сывороточного альбумина рассчитаны гидродинамические радиусы биомакромолекул в интервале концентраций (3,65–39,3) масс.% и температур (278–318) К при постоянном значении рН 7,05.

Одной из важных характеристик макромолекул глобулярных белков в разбавленных растворах является их гидродинамический радиус. Изменение гидродинамического радиуса позволяет отслеживать изменения внутренней структуры макромолекул в растворе в зависимости от температуры, концентрации и показателя кислотно-щелочного баланса среды (рН). Для определения гидродинамического радиуса используются разные физико-химические методы, в том числе метод капиллярной вискозиметрии вместе с ячеечными модельными теориями. Применение современной ячеечной модели [1–4] позволяет получить концентрационные зависимости гидродинамического радиуса макромолекул в зависимости от температуры, кислотно-щелочного баланса водного раствора и его ионного состава.

Настоящая работа посвящена обсуждению результатов моделирования гидродинамического радиуса макромолекул овечьего сывороточного альбумина (ОСА) в зависимости от температуры и концентрации, что призвано установить особенности перестройки внутренней структуры макромолекул в водных растворах в процессе кластеризации. Определение гидродинамического радиуса производится путем обработки экспериментальных данных сдвиговой вязкости с помощью формулы Бетчелора [1] для достаточно разбавленных растворов и формулы Маломужа-Орлова [2, 3] для концентрированных растворов. Формула Маломужа-Орлова получена с использованием ячеечного подхода, который учитывает вращательные степени свободы частицы. Методика использования алгоритма Маломужа-Орлова описана в работе [4]. Этот подход позволяет описать поведение растворов макромолекул в интервале объемных концентраций $\varphi \leq 0,5$, верхняя граница которого совпадает с плотностью раствора при контакте всех макромолекул [2–4].

Экспериментальные данные взяты из работы [5], где методом капиллярной вискозиметрии исследована сдвиговая вязкость водных растворов ОСА в интервале концентраций (3,65–39,3) масс.% и температур (278–318) К при постоянном значении рН 7,05. В работе [5] использован необезжиренный кристаллический овечий сывороточный альбумин (Sigma Chemical Company), который растворяли в дистиллированной воде, то есть растворы не содержали ионов солей.

Пространственная структура альбумина чувствительна к изменению кислотно-щелочного баланса, а третичная структура его макромолекулы существенно меняется с изменением рН раствора. Заметим, что физиологическое значение кислотно-щелочного баланса крови овец имеет среднее значение рН 7,40 [6]. При указанном рН макромолекула ОСА свернута в компактную конформацию «сердцевидного медальона» [6]. В эксперименте [5] кислотно-щелочной баланс растворов рН 7,05 находится в окрестности физиологических значений рН, поэтому с определенными оговорками можно моделировать макромолекулу ОСА сферой. Это обстоятельство дает нам основания применить формулу Маломужа-Орлова для расчета гидродинамических радиусов частиц в интервале объемных концентраций макромолекул ОСА $\varphi = (0,12–0,48)$.

Анализ полученных концентрационных зависимостей гидродинамического радиуса макромолекул ОСА во всем температурном интервале позволяет выделить две области концентраций с похожим поведением гидродинамического радиуса. В интервале концентраций (3,65–11,2) масс.% ($\varphi = (0,12 \div 0,30)$) радиусы ОСА немонотонно уменьшаются с увеличением концентрации и температуры, причем максимальное значение гидродинамического радиуса $R_h^{\max} = 45,5 \text{ \AA}$ наблюдается при $\varphi = 0,13$ и $T = 283 \text{ К}$. В концентрационном интервале (15,8–25,8) масс. % ($\varphi = (0,39 \div 0,49)$) наблюдаются почти линейные зависимости гидродинамического радиуса ОСА, при этом влияние температуры на величину гидродинамического радиуса ОСА меньше, чем в предыдущем интервале концентраций (см. рис. 1). К сожалению, отсутствие экспериментальных данных для концентраций меньших 3,65 масс.% не позволяет проследить поведение гидродинамических радиусов при концентрациях ОСА ниже $\varphi \leq 0,12$.

В периодической литературе можно найти только единичные публикации, посвященные свойствам макромолекул ОСА в водных растворах (см. [6]). Так методом динамического рассеяния света в водных растворах ОСА с концентрацией 0,9 масс.% ($\varphi = 0,03$) при температуре $T = 298 \text{ К}$ и рН 7,4 получено значение гидродинамического радиуса $R_D = 36,0 \text{ \AA}$. С помощью этого же метода при тех же условиях ($T = 298 \text{ К}$ и рН 7,4) для водных растворов ОСА с концентрацией 0,1 масс.% ($\varphi = 3,5 \cdot 10^{-3}$) другими исследователями

получено значение гидродинамического радиуса $R_D = 38,0 \text{ \AA}$. Обратим внимание, что указанные гидродинамические радиусы получены из коэффициентов самодиффузии макромолекул ОСА в разбавленных водных растворах с использованием уравнения Стокса-Эйнштейна.

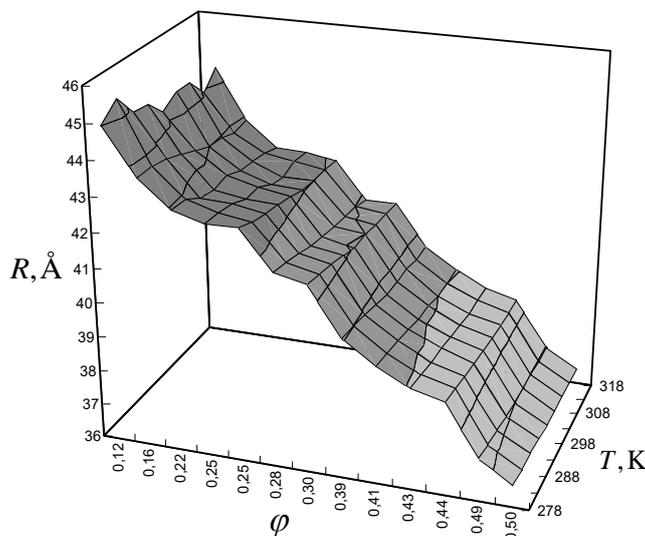


Рисунок 1 – Температурно-концентрационная зависимость гидродинамических радиусов макромолекул овечьего сывороточного альбумина при pH 7,05

Наблюдается частичное подобие концентрационных зависимостей гидродинамических радиусов макромолекул ОСА и макромолекул сывороточного альбумина человека (ЧСА) при $\varphi(\text{ОСА}) \geq 0,12$ и $\varphi(\text{ЧСА}) \geq 0,18$ [7]. Аналогично поведение гидродинамических радиусов макромолекул ОСА и ЧСА в областях концентраций: 1) для $\varphi(\text{ОСА}) = (0,12 \div 0,30)$ и $\varphi(\text{ЧСА}) = (0,18 \div 0,31)$ гидродинамические радиусы макромолекул демонстрируют немонотонное уменьшение с ростом концентрации и температуры; 2) для $\varphi(\text{ОСА}) = (0,39 \div 0,49)$ и $\varphi(\text{ЧСА}) = (0,33 \div 0,48)$ наблюдаются почти линейные зависимости, которые слабо зависят от температуры. По нашему мнению, подобие концентрационных зависимостей гидродинамических радиусов макромолекул ЧСА и ОСА наблюдаются вследствие сходства пространственных строений указанных макромолекул и одинаковых pH их водных растворов [6].

Таким образом, по результатам анализа концентрационных зависимостей гидродинамических радиусов макромолекул альбумина сделан вывод, что концентрационные зависимости гидродинамических радиусов структурно схожих альбуминов похожи между собой, но при условии одинаковых pH их водных растворов.

Список литературы

1. Batchelor, G. K. An Introduction to Fluid Dynamics / G. K. Batchelor. – Cambridge University Press : Cambridge Mathematical Library series, 2000 [1967]. – 615 p.
2. Malomuzh, N. P. Static shear viscosity of a bimodal suspension / N. P. Malomuzh, E. V. Orlov // Ukrainian Journal of Physics. – 2005. – Vol. 50, Iss. 6. – P. 618–622.
3. Orlov, E. V. Shear viscosity of dispersions of particles with liquid shells / E. V. Orlov // Colloid Journal. – 2010. – Vol. 72. – P. 820–824.
4. Khorolskyi, O. V. Effective radii of macromolecules in dilute polyvinyl alcohol solutions / O. V. Khorolskyi // Ukrainian Journal of Physics. – 2018. – Vol. 63, Iss. 2. – P. 144–149.
5. Monkos, K. Determination of some hydrodynamic parameters of ovine serum albumin solutions using viscometric measurements / K. Monkos // Journal of Biological Physics. – 2005. – Vol. 31, Iss. 2. – P. 219–232.
6. Bulavin, L. A. Concentration dependences of macromolecular sizes in aqueous solutions of albumins / L. A. Bulavin, O. V. Khorolskyi // Ukrainian Journal of Physics. – 2020. – Vol. 65, Iss. 7. – P. 619–624.
7. Khorolskyi, O. V. Calculation of the effective macromolecular radii of human serum albumin from the shear viscosity data for its aqueous solutions / O. V. Khorolskyi // Ukrainian Journal of Physics. – 2019. – Vol. 64, Iss. 4. – P. 285–290.

On the basis of experimental data for the shear viscosity of aqueous ovine serum albumin solutions and in the framework of the modern cellular approach, hydrodynamic radii of the ovine serum albumin has been calculated for the constant pH 7,05 in the concentration interval of (3,65–39,3) wt.% and the temperature interval of (278–318) K.

Ткаченко Богдан Николаевич, студент физико-математического факультета Полтавского национального педагогического университета имени В. Г. Короленко, Полтава, Украина, pnpu20@gmail.com.

Хлопов Андрей Михайлович, доцент кафедры производственно-информационных технологий и БЖД Полтавского национального педагогического университета имени В. Г. Короленко, кандидат физико-математических наук, Полтава, Украина, rpru20@gmail.com.

Хорольский Алексей Викторович, доцент кафедры общей физики и математики Полтавского национального педагогического университета имени В. Г. Короленко, кандидат физико-математических наук, Полтава, Украина, khorolskiy.alexey@gmail.com.

Научный руководитель – **Хорольский Алексей Викторович**, доцент кафедры общей физики и математики Полтавского национального педагогического университета имени В. Г. Короленко, кандидат физико-математических наук, Полтава, Украина, khorolskiy.alexey@gmail.com.

УДК 621.373.826

Б. Д. УРМАНОВ

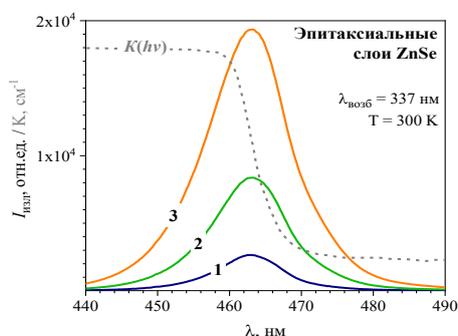
ОПТИЧЕСКОЕ УСИЛЕНИЕ В ТОНКИХ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СЛОЯХ СЕЛЕНИДА ЦИНКА

Спектры и величина оптического усиления в эпитаксиальных слоях ZnSe толщиной 2 мкм определены при комнатной температуре и лазерном возбуждении с использованием метода модуляции длины области возбуждения. Показано, что усиление происходит в спектральном диапазоне от 468 нм до 490 нм, что соответствует положению длинноволнового крыла полосы излучения электронно-дырочной плазмы в селениде цинка. При высоких уровнях накачки именно в этой области будет формироваться линия генерации.

Полупроводниковые структуры с общей формулой $A^{II}B^{VI}$ в настоящее время являются перспективными материалами для оптоэлектроники, наноэлектроники и лазерной физики. Из таких материалов одним из наиболее перспективных является селенид цинка. Он широко используется при создании люминесцентных экранов, фотоприемников, в ИК-технике, в качестве активной среды люминофоров и лазеров, в том числе и со случайной генерацией излучения [1–3]. Одним из важных параметров при разработке лазеров на селениде цинка и улучшения их характеристик является спектр оптического усиления. Его величина и спектральное распределение важны для понимания физики процессов усиления в материале [4; 5]. В работе приведены результаты по изучению оптического усиления в эпитаксиальных слоях ZnSe при комнатной температуре.

Объектом исследования являлся эпитаксиальный слой селенида цинка, выращенный на подложке арсенида галлия методом молекулярно-лучевой эпитаксии. Толщина слоя ZnSe составляла 2 мкм. Оптическая накачка образца осуществлялась импульсным наносекундным излучением N_2 -лазера с длиной волны 337 нм, частотой следования импульсов 700 Гц и их длительностью 10 нс. Плотность мощности возбуждающего излучения в пятне варьировалась от 180 кВт/см² до 500 кВт/см². Излучение с поверхности и с торца исследуемых образцов регистрировалось при помощи оптического волокна и широкодиапазонного спектрометра SDH-IV со спектральным разрешением 0.14 нм. Все измерения проводились при комнатной температуре (300 К).

Эпитаксиальные слои ZnSe при комнатной температуре и оптическом возбуждении излучением N_2 -лазера на уровне 180 кВт/см² обладают интенсивной фотолюминесценцией (ФЛ) в синей-зеленой области видимого спектра в форме широкой полосы с максимумом вблизи 463 нм, как показано на рисунке 1. Увеличение уровня накачки до 480 кВт/см² приводит к десятикратному росту относительной интегральной интенсивности полосы излучения, смещению положения ее максимума на 0.23 нм в длинноволновую область и к увеличению значения ширины спектра на полувысоте на 3 нм. Типичный спектр поглощения $K(h\nu)$ тонких слоев ZnSe при комнатной температуре представлен на рисунке 1 (*штриховая кривая*) [6].



Уровень оптического возбуждения: 1 – 180 кВт/см², 2 – 330 кВт/см², 3 – 480 кВт/см²

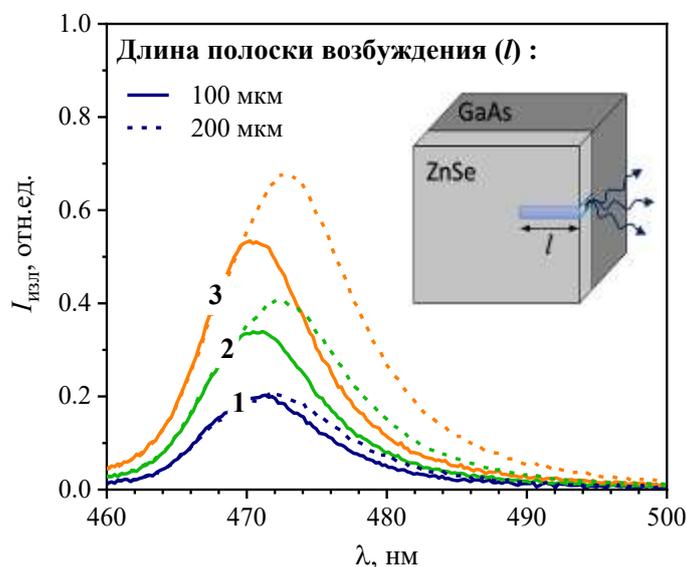
Рисунок 1 – Типичные спектры излучения и поглощения эпитаксиальных слоёв ZnSe при комнатной температуре

Для определения коэффициента усиления (G) использовался известный метод модуляции длины области возбуждения, который подробно описан в работах [4; 5]. Данный метод заключается в измерении интенсивности усиленного спонтанного излучения как функции длины возбужденной области. При этом можно непосредственно определить спектр коэффициента оптического усиления, используя выражение [4]:

$$G(h\nu) = \frac{1}{l} \ln \left[\frac{I(2l, h\nu)}{I(l, h\nu)} - 1 \right], \quad (1)$$

где $G(h\nu)$ – эффективное оптическое усиление (полное усиление за вычетом потерь), l – длина возбужденной области, $I(l, h\nu)$ – интенсивность излучения с торца слоя при соответствующей длине возбужденной области.

На рисунке 2 представлены зависимости спектров излучения с торца эпитаксиального слоя ZnSe толщиной 2 мкм от длины полоски возбуждения при различных уровнях оптической лазерной накачки на длине волны 337 нм и комнатной температуре. Из данного рисунка видно, что в спектре излучения присутствует длинноволновая полоса с максимумом вблизи 470 нм. Увеличение длины полоски возбуждения в два раза приводит к росту относительной интегральной интенсивности полосы излучения и длинноволновому смещению её максимума примерно на 2 нм. При этом увеличение уровня накачки приводит к соответствующему трехкратному росту относительной интегральной интенсивности полосы излучения.

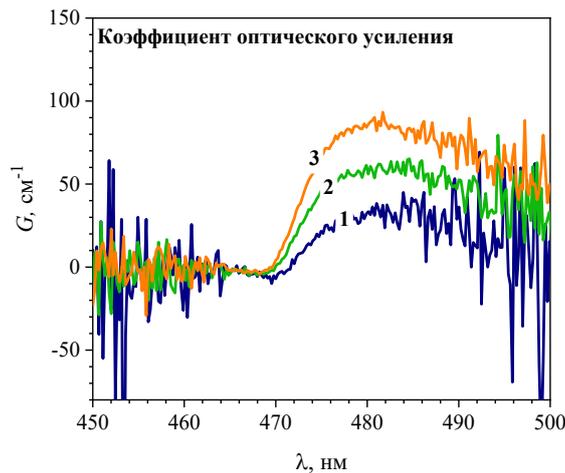


Уровень оптического возбуждения: 1 – 180 кВт/см², 2 – 330 кВт/см², 3 – 480 кВт/см²

Рисунок 2 – Зависимости спектра ФЛ с торца эпитаксиального слоя от длины области возбуждения при разных уровнях оптического возбуждения излучением N₂-лазера и комнатной температуре

В результате проведенных расчетов с использованием формулы (1) были получены спектры усиления спонтанного излучения в эпитаксиальном слое ZnSe при разных уровнях оптического возбуждения, которые представляют собой зависимости коэффициента оптического усиления от длины волны излучения (рисунок 3). Как видно из данного рисунка, усиление в образце происходит в диапазоне длин волн от 468 нм до 490 нм. Следовательно, при высоких концентрациях неравновесных носителей заряда $\sim 10^{18}$ – 10^{19} см⁻³ появление линий генерации можно также ожидать в данном спектральном диапазоне.

Были проведены исследования спектров излучения с торца тонких резонаторов, полученных из эпитаксиального слоя ZnSe толщиной 2 мкм путем скрайбирования вдоль плоскости скальвания. При значениях плотности мощности оптической накачки в диапазоне 400 кВт/см² – 700 кВт/см² с торца резонаторов наблюдается лишь интенсивная люминесценция в виде суперпозиции двух полос излучения с преобладанием длинноволновой полосы. При этом с увеличением накачки происходит плавное смещение максимума длинноволновой полосы с 472 нм до 470,5 нм. Дальнейшее увеличение уровня возбуждения вплоть до 950 кВт/см² привело к сужению данной полосы и к резкому росту ее интенсивности, что свидетельствует о достижении лазерной генерации, как показано на рисунке 4. Значение порога генерации составило 760 кВт/см². Появление линии генерации на длине волны 470 нм согласуется с полученными ранее результатами расчета спектра оптического усиления.



Уровень оптического возбуждения: 1 – 180 кВт/см², 2 – 330 кВт/см², 3 – 480 кВт/см²

Рисунок 3 – Рассчитанные спектры усиления эпитаксиального слоя ZnSe при разных уровнях оптического возбуждения и комнатной температуре

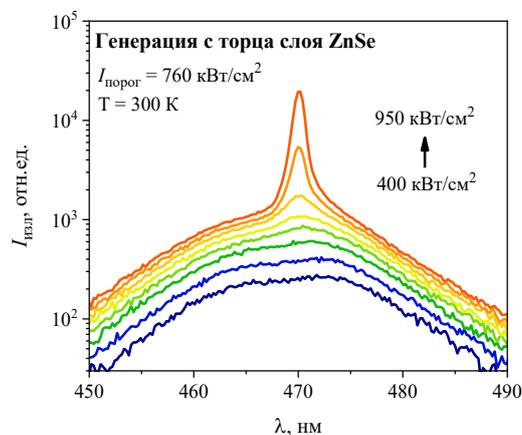


Рисунок 4 – Спектры генерации излучения с торца эпитаксиального слоя ZnSe при оптическом возбуждении излучением N₂-лазера при комнатной температуре

Список литературы

1. Takahashi, T. Blue-light-emitting ZnSe random laser / T. Takahashi, T. Nakamura, S. Adachi // Optics letters. – 2009. – Vol. 34, No. 24. – P. 3923–3925.
2. Люминесценция и генерация света в микропоршках ZnSe при высоких уровнях оптического возбуждения / М. С. Леоненя [и др.] // Журнал прикладной спектроскопии. – 2015. – Т. 82, № 1. – С. 57–62.
3. Леоненя, М. С. Случайная генерация лазерного излучения в микропоршках ZnSe с различными размерами кристаллитов / М. С. Леоненя, В. Н. Павловский, Г. П. Яблонский // Аморфные и микрокристаллические полупроводники : сб. тр. IX междунар. конф., Санкт-Петербург, 7–10 июля 2014 г. – СПб. : Изд-во Политехн. ун-та, 2014. – С. 126–127.
4. Shaklee, K. L. Optical gain in semiconductors / K. L. Shaklee, R. E. Nahory, R. F. Leheny // Journal of luminescence. – 1973. – Vol. 7. – P. 284–309.
5. Hvam, J. M. Optical gain and induced absorption from Excitonic molecules in ZnO / J. M. Hvam // Solid state communications. – 1978. – Vol. 26. – P. 987–990.
6. Plasma-expansion induced absorption and refraction changes in ZnSe epilayers / M. Bakarezos [et al.] // Journal of Modern Optics. – 2000. – Vol. 47, No. 11. – P. 1995–2004.

Spectra and optical gain value in ZnSe epitaxial layers 2 μm thickness were determined at room temperature under laser excitation using the method of modulation of the excitation region length. It is shown that amplification occurs in the spectral range from 468 nm to 490 nm, which corresponds to the position of the long-wavelength wing of the emission band of the electron-hole plasma in zinc selenide. At high pump levels, it is in this region that the generation line will form.

Урманов Борис Дмитриевич, аспирант Института физики НАН Беларуси, Минск, Беларусь, b.urmanov@ifanbel.bas-net.by.

Научный руководитель – **Яблонский Геннадий Петрович**, Институт физики НАН Беларуси, доктор физико-математических наук, профессор, Минск, Беларусь, g.yablonskii@ifanbel.bas-net.by.

А. И. ФИЛИПPOB

ИНТЕРФЕРЕНЦИОННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗЛЁТА ЛАЗЕРНОЙ ПЛАЗМЫ ВО ВНЕШНЕМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

Показано, что при изменении напряженности внешнего электрического поля различной полярности от 0 до 10^6 В/м в ходе воздействия лазерного излучения со средней плотностью потока $\sim 10^6$ Вт/см² на поверхность металлов изменение особенностей эволюции плазменного факела на ранних стадиях носит количественный, а не качественный характер.

В связи с постоянным расширением сферы технологических применений лазеров возникают новые задачи, для решения которых необходимо изучение процессов, происходящих при воздействии световых потоков на поверхность твёрдого тела. Подобные исследования особенно важны для выбора наиболее эффективных режимов лазерной обработки материалов, включая лазерный раскрой, перфорацию, сварку материалов, модификацию свойств их поверхности, лазерное напыление пленок, а также для разработки новых методов контроля лазерных технологических процессов.

Интенсивное использование лазерных источников для размерной и термохимической обработки определяется тем, что немеханический принцип удаления материала позволяет обрабатывать любые материалы, появляется возможность локального изменения физико-химических и механических свойств. Применение лазерной обработки для ряда промышленных операций позволяет отказаться от использования режущих инструментов, сверл, электродов, химикатов. При этом снижаются эксплуатационные расходы, обеспечивается более «чистое» проведение технологических операций. Простота манипулирования лазерным лучом открывает возможности управления технологическими процессами с помощью компьютеров, что удобно для мелкосерийного и штучного производства.

Целью данной работы является исследование влияния электрических полей различной напряженности (от 0 до 10^6 В/м) на пространственную и временную эволюцию лазерной плазмы, возникающей при воздействии миллисекундных лазерных импульсов на поверхности металлов (медь, алюминий, олово, свинец)

Схема экспериментальной установки, использовавшейся в работе, показана на рисунке 1.

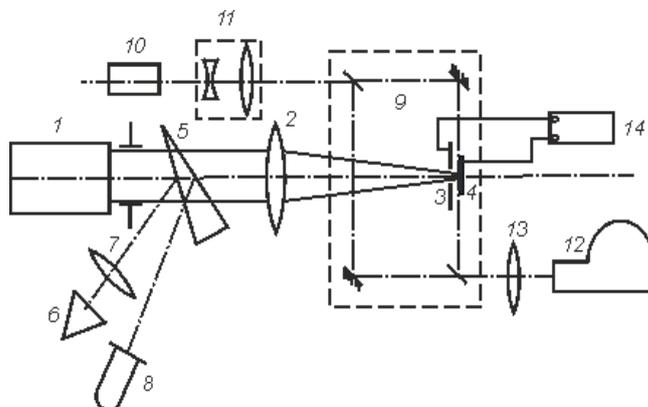


Рисунок 1 – Схема экспериментальной установки:

- 1 – рубиновый лазер ГОР-100М; 2 – фокусирующая система; 3 – исследуемый образец; 4 – диафрагма;
5 – светоделительный клин; 6 – измеритель энергии ИМО-2Н; 7 – линза; 8 – коаксиальный элемент ФЭК-14;
9 – интерферометр Маха-Цендера; 10 – зондирующий рубиновый лазер; 11 – телескопическая система;
12 – камера СФР-1М; 13 – объектив; 14 – вакуумная камера; 15 – вакуумный измеритель ВИТ-2

Излучение рубинового лазера ГОР-100М, работавшего в режиме свободной генерации (длительность импульса $\tau \sim 1,2$ мс, $\lambda = 0,694$ мкм; временная форма импульса излучения приведена на рис. 1), пройдя через фокусирующую систему, направлялось через отверстие в электроде на образец, который сам являлся вторым электродом. Образец располагался в воздухе при давлении 10^5 Па. [1], Диаметр D полученного таким образом пятна излучения с резкими краями варьировался в ходе экспериментов от 1 до 2 мм.

Часть (~ 4 %) лазерного излучения (далее – ЛИ) направлялась передней гранью стеклянного клина в измеритель энергии ИМО-2Н. Энергия лазерных импульсов E_0 варьировалась в пределах от 5 до 60 Дж. Коаксиальный фотоэлемент ФЭК-14, сигнал с которого подавался на вход осциллографа С8-13, использовался для регистрации временной формы лазерного импульса. Напряжение на электроды подавалось от источника,

созданного на базе умножителя напряжения УН 9/27-13 блока ТВС-110. Источник позволял изменять напряжение в пределах до 25 кВ и при этом поддерживать его стабильным во время проведения эксперимента.

Для изучения пространственной и временной эволюции лазерного факела в ходе воздействия ЛИ на образец использовался метод скоростной голографической кино съемки. [2]. Межэлектродный промежуток помещался в одно из плеч интерферометра Маха-Цендера. Интерферометр освещался излучением рубинового лазера ($\lambda = 0,694$ мкм), работавшего в режиме свободной генерации. Длительность импульса излучения зондирующего лазера составляла ~ 400 мкс. Селекция поперечных мод зондирующего лазера осуществлялась диафрагмой, помещенной внутрь резонатора, а продольных – эталоном Фабри-Перо, использовавшимся в качестве выходного зеркала. Зондирующее излучение направлялось в коллиматор, позволявший получать параллельный световой пучок диаметром до 3 см, что позволило наблюдать за развитием пароплазменного облака.

Интерферометр был состыкован со скоростной фоторегистрирующей камерой СФР-1М, плоскость фото пленки в которой была сопряжена с меридиональным сечением воздействующего на образец лазерного луча при помощи объектива. Скоростная камера работала в режиме лупы времени. Описанная схема позволяла регистрировать развернутые во времени голограммы сфокусированного изображения лазерного факела. Полученные отдельные кадры голограмм обеспечивали временное разрешение не хуже 1 мкс (время экспозиции одного кадра) и пространственное разрешение по полю объекта ≈ 50 мкм.

На рис. 2 (а, б, в) приведены интерферограммы, восстановленные с голограмм, зарегистрированных в различные моменты времени в ходе скоростной голографической кино съемки. Рисунок наглядно иллюстрирует как начальный этап развития лазерного факела, так и обтекание плазмой электрода 3 при различных направлениях вектора напряженности внешнего электрического поля.

На рис. 2 (г, д, е) приведены полученные на основании обработки интерферограмм данные по распределению плотности свободных электронов плазмы испаренного металла в различные моменты времени. Несмотря на то, что распределение энергии по пятну фокусировки ЛИ неравномерно, линии равной концентрации электронов имеют практически гладкий вид, что свидетельствует об относительно однородной ионизации паров эродированного вещества. Существенно, что, несмотря на значительное увеличение во времени объема плазменного образования, средняя плотность электронов в факеле остается практически неизменной и даже несколько увеличивается, что может быть связано как с постоянным увеличением массы вынесенного вещества, так и с вторичной ионизацией плазмы ЛИ. Отметим, что наличие внешнего электрического поля слабо влияет на концентрацию электронов в лазерном факеле.

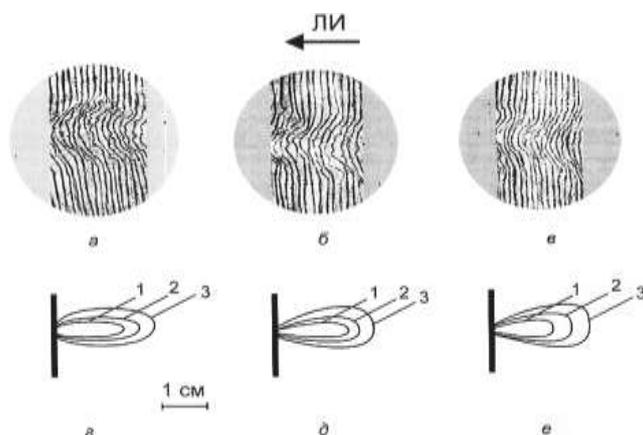


Рисунок 2 – Интерферограммы (а, б, в) и изолинии полей электронной плотности плазменного факела (г, д, е) при отрицательном потенциале мишени (а, г), без электрического поля (б, д) и при положительном потенциале мишени (в, е) в момент времени 72 мкс после начала воздействия ЛИ: 3 – соответствует концентрации электронов 10^{18} ; 2 – $2,5 \times 10^{18}$; 1 – 5×10^{18}

При расстоянии между электродами 2 см максимальный поперечный размер пароплазменного облака на поверхности электрода составлял 2 см при отрицательном напряжении на мишени, 1,7 см без внешнего электрического поля и 1,5 см при положительном напряжении на мишени. Это можно наблюдать как на интерферограммах, так и по ожогу на защищающей второй электрод полиэтиленовой пленке. Как видно из интерферограмм, достигнув второго электрода через 56, 64 и 72 мкс соответственно, пароплазменное облако практически не увеличивается в своих поперечных размерах. Возможно, это связано с вытеканием плазмы из межэлектродного промежутка через отверстие в электроде, которое используется для прохождения лазерного излучения к мишени (диаметр отверстия 1 см).

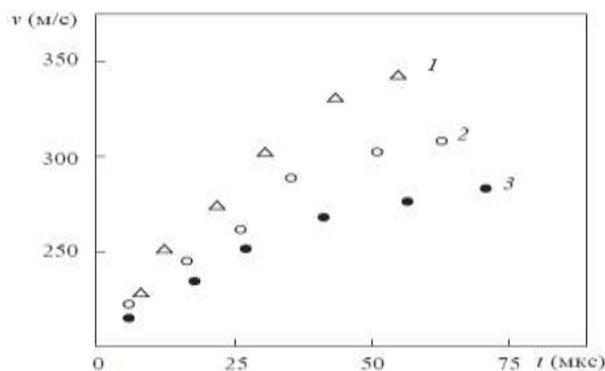


Рисунок 3 – Зависимости от времени скорости движения фронта плазменного факела при отрицательном потенциале мишени (1), в отсутствие поля (2), при положительном потенциале мишени (3)

На рис. 3 представлены рассчитанные на основании информации, полученной при анализе временного изменения вида интерферограмм, зависимости скорости перемещения фронта плазменного факела от времени при различном направлении вектора напряженности внешнего электрического поля. Видно, что вплоть до достижения плазменным фронтом электрода 3 его скорость не только не уменьшается (что характерно для поздних стадий существования лазерного факела [2]), но увеличивается, причем как при наличии внешнего электрического поля любой ориентации, так и в его отсутствие

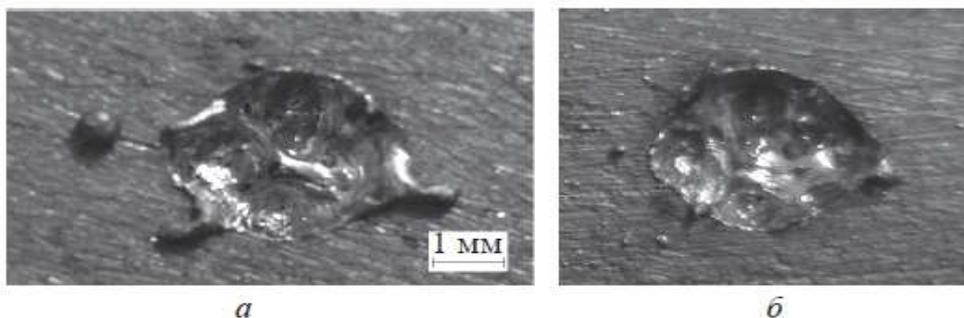


Рисунок 4 – Фотографии кратеров, полученных при воздействии на мишень лазерных импульсов в отсутствие внешнего электрического поля (а) и при его наличии (б)

При подаче как положительного, так и отрицательного потенциала на образец на его поверхности после лазерного воздействия наблюдается множество мелких капель (рис. 3). В частности, при энергии ЛИ $E = 20$ Дж, диаметре пятна фокусировки излучения $D = 2$ мм и напряженности электрического поля 10^6 В/см наблюдался вынос капель со средним характерным размером менее 0,1 мм на расстояние от 0 до 2 см от центра лунки. Максимальный характерный размер капель равнялся $\sim 0,4$ мм.

При отсутствии внешнего электрического поля средний размер капель составлял $\sim 0,4$ мм. Капли были заметны на расстоянии до ~ 1 см от центра лунки.

Список литературы

1. Барихин, Б. А. Скоростная голографическая кино съемка лазерной плазмы / Б. А. Барихин, А. Ю. Иванов, В. И. Недолугов // Квантовая электроника. – 1990. – № 3. – С. 11–17.
2. Васильев, С. В. Влияние электрического поля на приповерхностные процессы при лазерной обработке материалов / С. В. Васильев, А. Ю. Иванов // Квантовая электроника. – 2012. – Т. 42, № 2. – С. 170–174.
3. Klimentov S. M. [et al.]. Laser Phys., 8 (6), 1 (2008).

On varying of different directed electric field tension from 0 to 10^6 V/m on treating of metal surfaces (Cu, Al, Sn, Pb) by laser radiation with average intensity $\sim 10^6$ W/sm² the changes of laser plasma evolution nature are quantitative but not qualitative.

Филиппов Артем Игоревич, магистрант физико-технического факультета Гродненского государственного университета имени Янки Купалы, Гродно, Беларусь, malchik_o@mail.ru.

Научный руководитель – **Васильев Сергей Валерьевич**, доцент кафедры электротехники и электроники физико-технического факультета Гродненского государственного университета имени Янки Купалы, кандидат физико-математических наук, Гродно, Беларусь, s.vasiljev@grsu.by.

ОСАЖДЕНИЕ ПОКРЫТИЙ МЕДИ С ПОМОЩЬЮ КОМПРЕССИОННЫХ ПЛАЗМЕННЫХ ПОТОКОВ

Представлены результаты исследования структурно-фазового состояния и морфологии покрытия меди, осажденного при воздействии компрессионных плазменных потоков на Al_2O_3 . Показано, что эрозия медных электродов при генерации плазменного потока приводит к переносу материала электродов на подложку из оксида.

Оксид алюминия обладает высокой температурой плавления, высокими прочностными характеристиками, износоустойчивостью и химической стойкостью. В микроэлектронике применяют диэлектрические подложки как из поликристаллического, так и из монокристаллического Al_2O_3 . На основе оксида алюминия возможно формирование различных элементов микроэлектронных устройств при введении ионов металлов в поверхностный слой подложки [1; 2]. Одним из возможных способов формирования металл-содержащих поверхностных слоев в оксиде является осаждение покрытия металла на поверхность оксида и последующее воздействие компрессионными плазменными потоками (КПП), обеспечивающими плавление покрытия и поверхностного слоя оксида и последующее жидкофазное перемешивание. После кристаллизации формируется поверхностный слой оксида, легированный атомами металла [3]. Целью данной работы являлось осаждение покрытия меди на оксид алюминия в результате эрозии медных электродов в разрядном устройстве при генерации компрессионных плазменных потоков и исследование его структурно-фазового состояния и морфологии поверхности.

Образцы поликристаллического Al_2O_3 (полученного спеканием порошка) подвергались воздействию эрозийных компрессионных плазменных потоков, генерируемых на миниатюрном плазменном компрессоре [4]. Электроды разрядного устройства были изготовлены из меди. При генерации компрессионных плазменных потоков в остаточной атмосфере воздуха происходила эрозия поверхности электродов и попадание металлической компоненты в плазменный поток, которая конденсировалась на поверхности образца, расположенного на расстоянии 5–6 см от электродов, при распаде плазменного потока. Осаждение покрытий осуществлялось 3–6 импульсами при напряжении на конденсаторной батарее 4 кВ. Исследование структурно-фазового состояния образцов проводилось с помощью рентгеноструктурного анализа на дифрактометре RIGAKU ULTIMA IV, анализ морфологии поверхности – на сканирующем зондовом микроскопе Solver P47 Pro.

Анализ структурно-фазового состояния поверхности показал (рисунок 1), что образец поликристаллического оксида алюминия представляет собой смесь следующих полиморфных модификаций оксида: α , β , γ , σ , δ , κ . Основной фазой является α - Al_2O_3 . В результате воздействия КПП на дифрактограммах образцов происходит появление дифракционных линий меди слабой интенсивности.

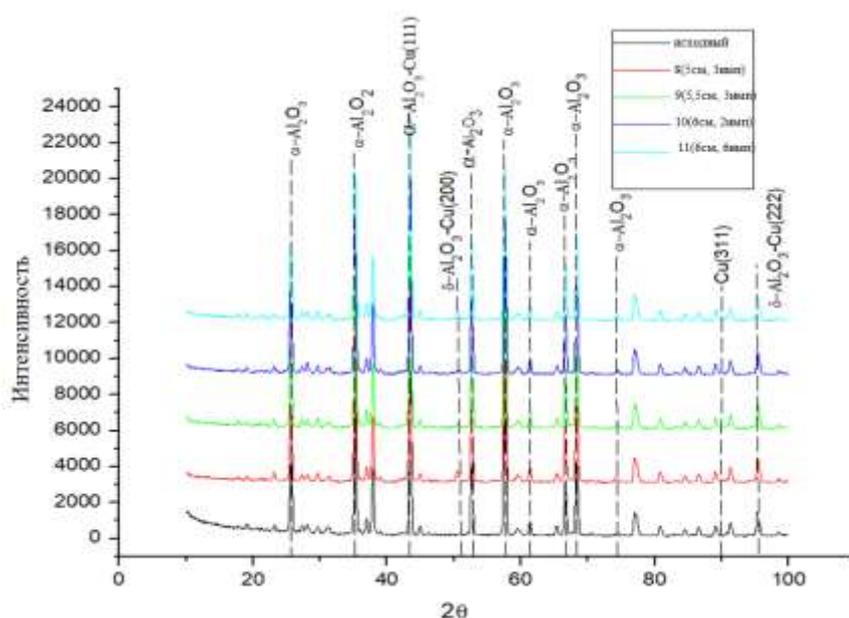


Рисунок 1 – Дифрактограммы исходного образца оксида и образцов с покрытием меди, осаждённым при различных режимах

Для увеличения вклада интенсивности линий меди в дифракционную картину была проведена съемка в режиме скользящего пучка при угле падения 3° . Участок дифрактограммы, соответствующий одиночной линии меди Cu(200) представлен на рисунке 2.

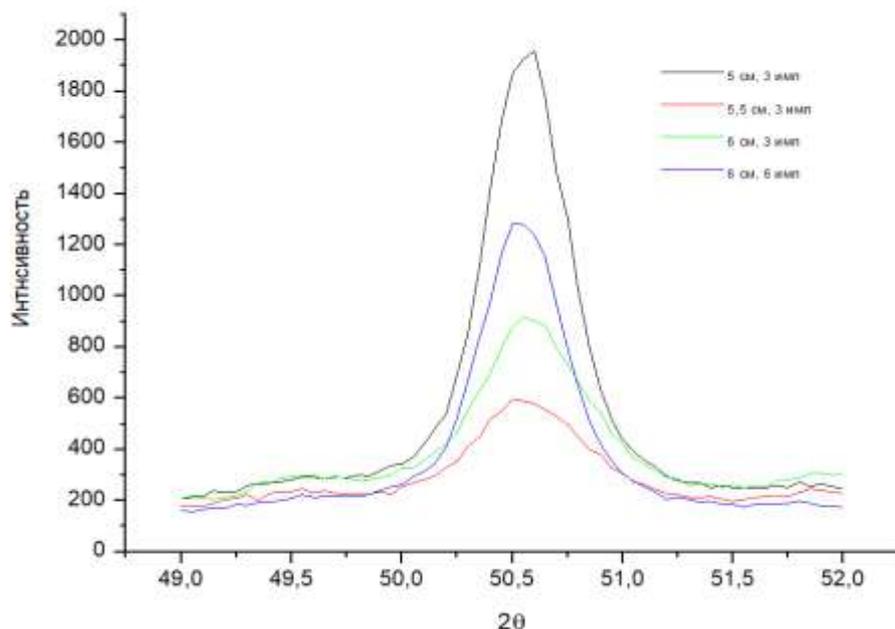


Рисунок 2 – Участок дифрактограммы, соответствующий линии Cu(200), образцов с покрытием меди, осаждённым при различных режимах

Как видно из рисунка, с уменьшением расстояния до образца и увеличением количества импульсов происходит увеличение интенсивности линии меди Cu(200), что, вероятно, соответствует увеличению толщины покрытия.

На рисунке 3 представлена морфология поверхности исходного образца оксида и образца с покрытием меди, осажденного при 6 выстрелов на расстоянии 6 см. В исходном состоянии на поверхности проявляется поликристаллическая структура оксида с размером кристаллов 1–2 мкм.

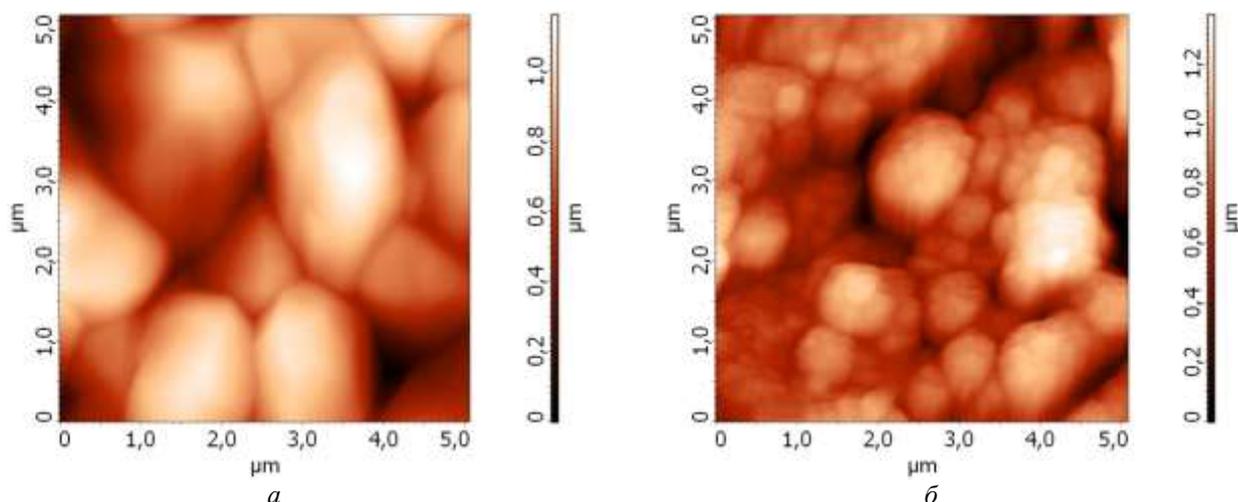


Рисунок 3 – Морфология поверхности исходного образца Al_2O_3 (а) и образца с покрытием меди (6 см, 6 импульсов) (б)

После воздействия КПП на поверхности появляются кластеры размером 0.1–1 мкм, которые могут составлять покрытие меди. Полученная микроструктура покрытия соответствует результатам работы [4], в которой также наблюдалась кластеризация металлического компонента, конденсируемого на поверхности образцов при сходных режимах осаждения.

Таким образом, с помощью эрозионных компрессионных потоков были синтезированы покрытия меди на поверхности оксида алюминия. Покрытия представляли собой совокупность кластеров меди размером 0.1–1 мкм. С уменьшением расстояния до образца и увеличением количества импульсов происходит увеличение интенсивности дифракционной линии меди Cu (200), что, вероятно, соответствует увеличению толщины покрытия.

Список литературы

1. Meldrum, A. Microstructure and magnetic properties of Co nanoparticles in ion-implanted Al₂O₃ / A. Meldrum, L. A. Boatner, K. Sorge // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. – 2003. – № 207. – P. 36–44.
2. The effect of Ti ions implantation on the structure of anodic alumina films / N. N. Cherenda [et al.] // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. – 2003. – № 211. – P. 219–226.
3. Углов, В. В. Модификация материалов компрессионными плазменными потоками / В. В. Углов, Н. Н. Черенда, В. М. Анищик, В. М. Асташинский, Н. Т. Квасов. – Минск : БГУ, 2013. – 248 с.
4. Generation of erosion compression plasma flows in a miniature plasma accelerator and their capability for formation of thin nanostructured coating / V. M. Astashynski [et al.] // High Temperature Material Processes. – 2020. – № 24 (2). – P. 99–107.

Structural-phase state and surface morphology of copper coating deposited on Al₂O₃ by compression plasma flows were investigated in this work. The findings showed that erosion of copper electrodes during generation of the plasma flow resulted in transfer of electrodes material to the oxide substrate.

Хайдаров Мухсинжон Умаралиевич, студент физического факультета Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь, muhsinhajdarov@gmail.com.

Научный руководитель – *Черенда Николай Николаевич*, кандидат физико-математических наук, Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь, cherenda@bsu.by.

УДК 621.315.592

В. М. ХОЛОД, М. С. ГУРКИНОВ

СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ КАРБИДА КРЕМНИЯ, ОБЛУЧЁННОЙ ИОНАМИ КСЕНОНА

Данная работа посвящена исследованию влияния облучения ионами Хе²²⁺ (энергия 167 МэВ и дозы 1×10^{12} см⁻², 1×10^{13} см⁻² и 5×10^{13} см⁻²) на структурно-фазовое состояние керамики на основе карбида кремния. Обнаружена высокая стойкость фазового состава облученных образцов. Выявлен рост деформации решетки с увеличением дозы облучения ионами ксенона. Максимальная деформация решетки соответствует области проективного пробега ионов ксенона в SiC-6H.

Благодаря своей превосходной высокотемпературной прочности, высокой теплопроводности, химической инертности и малому поперечному сечению захвата нейтронов карбид кремния (SiC) подходит для использования в качестве конструктивных элементов в термоядерных реакторах или в качестве герметизирующего материала для ядерного топлива в легкой воде, реакторах деления и газоохлаждаемых реакторах деления, а также в захоронениях радиоактивных ядерных отходов [1]. Таким образом, исследование радиационной стойкости структурно-фазового состояния и характера эволюции дефектов в карбиде кремния после имитационного облучения ионами осколков деления является актуальной задачей.

Керамические образцы SiC были получены в ИТМО НАН РБ путем связывания двух фракций порошков SiC M5 и M50 (размер зёрен 5 мкм и 50 мкм соответственно) с помощью термопластичного связующего на основе парафина Р-2 и последующим силицированием при температуре 1800 °С и давлении 0,13 Па. В результате конечная Si/SiC керамика содержит порядка 78 % карбида кремния и менее 2 % единичных остаточных пор с характерным размером до нескольких мкм [2].

Перед облучением образцы карбида кремния были механически отполированы. Облучение образцов ионами Хе²²⁺ с энергией 167 МэВ проводилось на линейном ускорителе тяжёлых ионов ИЦ-100 в ОИЯИ (г. Дубна, Россия). Интегральные дозы составили 1×10^{12} , 1×10^{13} и 5×10^{13} см⁻².

Исследование структурно-фазового состояния исходных и облучённых образцов карбида кремния проводилось методом рентгеноструктурного анализа (РСА) на дифрактометре Ultima IV (Rigaku) с использованием геометрии параллельного пучка в медном (Cu_{Kα}) излучении с длиной волны 0,154179 нм.

Результаты исследований фазового состава показали, что исходные образцы представляют собой многофазную систему: SiC-6H – гексагональная (P63mc) сингония, Si – кубическая (Fd-3m) сингония, SiC-15R – тригональная (R3m) сингония и FeSi₂ – тетрагональная (P4/mmm) сингония, как видно из рисунка 1.

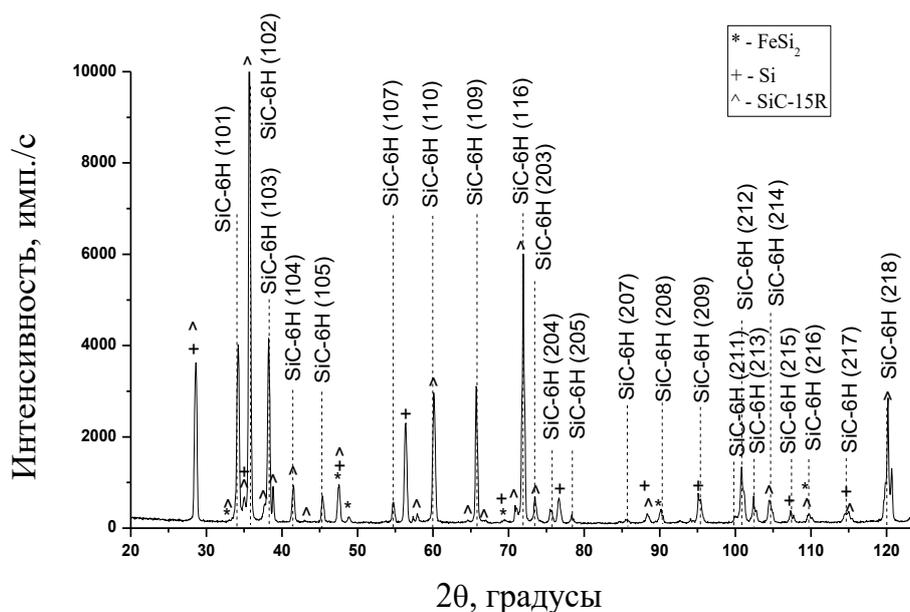


Рисунок 1 – Результаты моделирования облучения образцов SiC в SRIM:
 а – пробег ионов; б – ионизационные потери

На рисунке 2 представлены результаты моделирования облучения образцов SiC в SRIM [4]. Расчеты SRIM показали, что максимальный пробег ионов Хе составляет 13,9 мкм, максимальные потери энергии на ионизацию в приповерхностной области составляют 18 кэВ/нм.

Проведенные PCA исследования образцов после облучения ионами Хе, показали высокую радиационную стойкость фазового состава при облучении ионами Хе (167 МэВ) с дозой до $5 \times 10^{13} \text{ см}^{-2}$. Не выявлен распад выявленных фаз или формирование новых. Облучение ионами Хе приводит только к изменению параметра кристаллической решетки основной фазы SiC-6H.

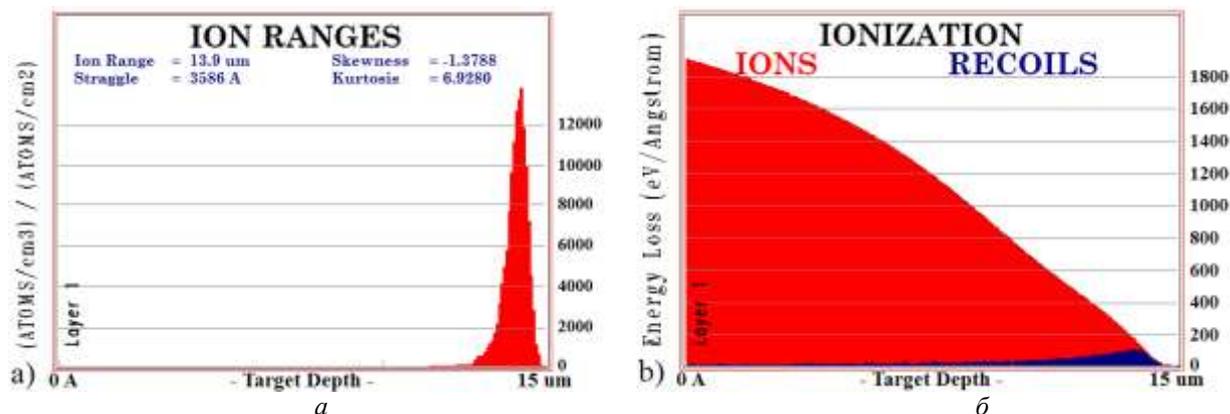


Рисунок 2 – Результаты моделирования облучения образцов SiC в SRIM [4]:
 а – пробег ионов; б – ионизационные потери

На рисунке 3 представлены зависимости деформации решетки ($\Delta a/a_0$ и $\Delta c/c_0$) от дозы облучения ионами ксенона. В качестве a_0 и c_0 использовались параметры решетки необлученного SiC-6H. Видно, что с увеличением дозы облучения происходит увеличение деформации решетки ($(a-a_0)/a_0$ и $(c-c_0)/c_0$), что обусловлено формированием радиационных дефектов и их кластеров и накоплением имплантированной примеси [3]. Полученные данные являются усреднением по всей глубине проникновения рентгеновских лучей, составляющей около 25 мкм.

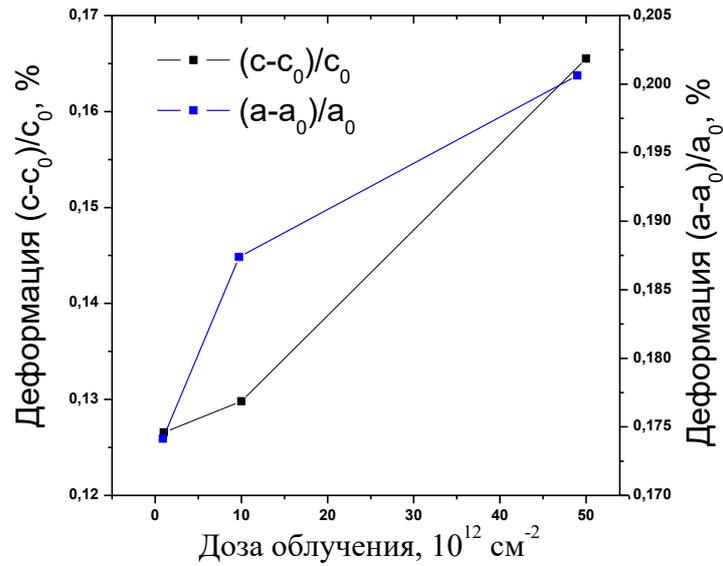


Рисунок 3 – Зависимость изменения параметров решётки c и a фазы 6H-SiC от дозы

В силу особенностей распределения высокоэнергетических ионов Хе по глубине (рисунок 4) были проведены исследования изменения параметров кристаллической структуры фазы SiC-6H по глубине. Параметры структуры были рассчитаны методом Ритвелда для различных углов падения рентгеновского пучка. По полученным данным была восстановлена реальная зависимость параметров решетки a и c соответствующих фазе SiC-6H по глубине.

Из рисунка 4 видно, что максимальная деформация решетки достигается для глубины соответствующей глубине проективного пробега ионов Хе в карбиде кремния (рисунок 2). Обнаружено, что зависимость деформации ($(a-a_0)/a_0$ и $(c-c_0)/c_0$) от глубины коррелируют между собой. В обоих случаях деформация положительная, что свидетельствует о формировании сжимающих напряжений как реакции кристаллической решетки на накопление радиационных дефектов и их кластеров.

Таким образом, выявлена высокая стойкость фазового состава образцов к облучению ионами Хе²²⁺ (энергия 167 МэВ и дозой до $5 \times 10^{13} \text{ см}^{-2}$). Обнаружено, что облучение ионами Хе приводит к изменению пространственного распределения параметров решетки a и c фазы SiC-6H.

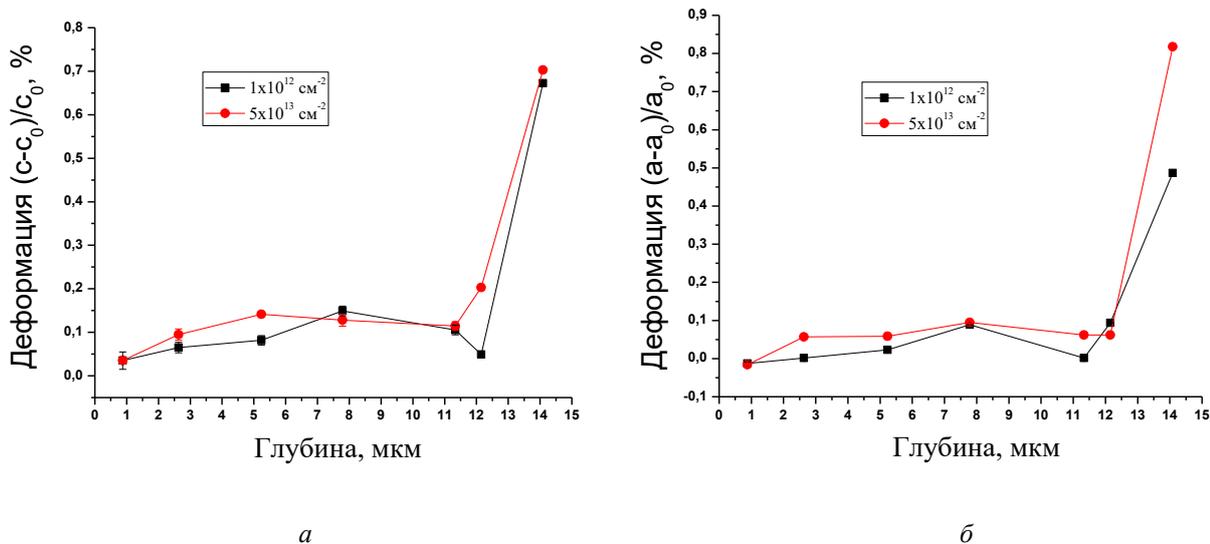


Рисунок 4 – Зависимость изменения деформации решётки $(c-c_0)/c_0$ (а) и $(a-a_0)/a_0$ (б) SiC-6H по глубине

Список литературы

1. A HRXRD and nano-indentation study on Ne-implanted 6H-SiC / C. L. Xu [et al.] // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. – 2012. – P. 129–133.

2. Grinchuk, P. S. Effect of technological parameters on densification of reaction bonded Si/SiC ceramics / P. S. Grinchuk, M. V. Kiyashko, H. M. Abuhimd // Journal of the European Ceramic Society 38. – 2018. – P. 4815–4823.
3. Углов, В. В. Радиационные эффекты в твердых телах / В. В. Углов. – Минск : БГУ, 2011. – 207 с.
4. SRIM-2013 [Electronic resource]. – Mode of access: <http://www.srim.org>.

This work is devoted to the study of the effect of irradiation with Xe^{22+} ions (energy of 167 MeV and doses of $1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, and $5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$) on the structural-phase state of ceramics based on silicon carbide. A high stability of the phase composition of the irradiated samples was found. An increase in lattice deformation with an increase in the xenon ion irradiation dose is revealed. The maximum lattice deformation corresponds to the region of the projective range of xenon ions in SiC-6H.

Холод Валентина Михайловна, студент физического факультета Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь, valentinakholad@mail.ru.

Гуркинов Михаил Сергеевич, студент физического факультета Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь, misha.gurk@mail.ru.

Научный руководитель – **Углов Владимир Васильевич**, Белорусский государственный университет, доктор физико-математических наук, профессор, Минск, Беларусь, Uglov@bsu.by.

УДК 535.371

А. А. ЧАЙКОВСКАЯ

ВЛИЯНИЕ pH НА СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК AIS/ZnS В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Исследованы спектральные свойства наночастиц AIS/ZnS при различных значениях pH. Показано, что смещение максимума флуоресценции наночастиц AIS/ZnS связано с изменением локального электрического поля, вызванного ионами в растворах с различным значением pH, расположенными у поверхности квантовых точек. В рамках этой модели показано, что данные квантовые точки AIS/ZnS могут использоваться как флуоресцентные зонды для определения локального значения pH.

Квантовые точки (КТ) являются одними из наиболее интересных и перспективных объектов для исследования. КТ обладают уникальными оптическими и химическими характеристиками, что отличает их от обычных органических флуоресцирующих красителей [1].

Для них характерны более высокое по сравнению с красителями значение коэффициента экстинкции, большая фотостабильность, что позволяет использовать КТ в качестве высокоэффективных люминесцентных меток и заменить органические красители. КТ поглощают свет в широком спектральном диапазоне (от ультрафиолетовой до видимой области), а их спектр испускания достаточно узкий (полуширина порядка 20–40 нм). При этом положение спектра испускания флуоресценции КТ зависит от их диаметра и материала, из которого они изготовлены [2]. По сравнению с органическими красителями КТ являются существенно более фотостабильными, что позволяет использовать для их возбуждения мощные источники излучения.

К достоинствам КТ можно отнести возможность управления положением их спектра флуоресценции путем изменения размера КТ, а также широкая полоса их поглощения, благодаря которой можно использовать один источник излучения для возбуждения КТ различных сортов. Еще одним важным достоинством КТ является возможность их существования в виде золь (коллоидных растворов), что существенно облегчает манипулирование с этими объектами [3]. Эти уникальные свойства делают их идеальными флуорофорами для сверхчувствительного, многоцветного детектирования биологических объектов и для медицинской диагностики с одновременной регистрацией нескольких параметров [4]. На поверхность квантовых точек можно нанести биологические маркеры, фрагменты нуклеиновых кислот (например, ДНК или РНК), которые реагируют на определенный тип клеток. Это позволяет использовать их для контрастирования в биологических исследованиях и диагностике рака на ранних стадиях [5]. Наиболее перспективное применение КТ в биомедицине связано с их использованием в качестве флуоресцентных меток для изучения опухолевых клеток *in vitro* [6].

Целью данной работы являлось проведение сравнительного анализа параметров флуоресцентного свечения КТ AIS/ZnS в растворах с различными значениями pH.

В работе использовались квантовые точки AIS/ZnS, любезно предоставленные Зенькевичем Э.И. (БНТУ, г. Минск). Эти КТ характеризуются спектром флуоресценции с максимумом интенсивности на длине волны 560 нм. В качестве поверхностно-активного вещества, покрывающего монослоем данные КТ, выступает глутатион (GSH).

Спектры поглощения растворов КТ AIS/ZnS регистрировали на спектрофотометре Specord 200 (Carl Zeiss, Германия). Спектры стационарной флуоресценции растворов измеряли на спектрофлуориметре CM 2203 (Solar, Беларусь).

Для определения влияния кислотности среды на спектры поглощения и флуоресценции квантовых точек AIS/ZnS измеряли спектры поглощения и испускания при различных pH растворов. Спектры испускания измерялись при возбуждении излучением с длиной волны 473 нм. Спектры поглощения, измеренные при различных pH раствора, представлены на рисунке 1. Из рисунка 1 можно видеть, что спектр поглощения КТ чувствителен к изменению pH раствора.

Для более четкого определения длин волн, соответствующих максимуму спектра поглощения КТ AIS/ZnS в водных растворах с различными значениями pH, были получены вторые производные спектров поглощения КТ AIS/ZnS (рисунок 2).

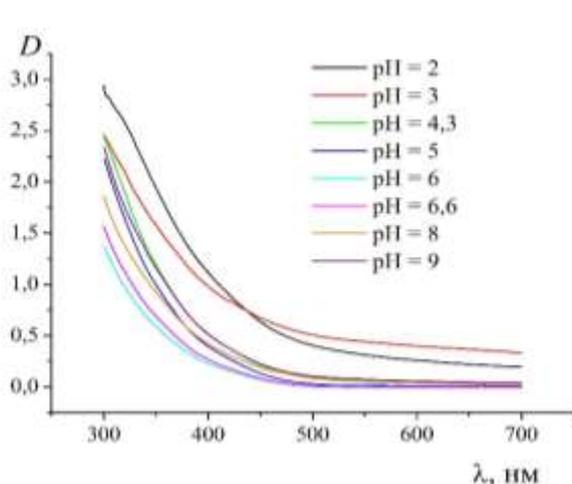


Рисунок 1 – Спектры поглощения КТ AIS/ZnS в водных растворах с различными значениями pH

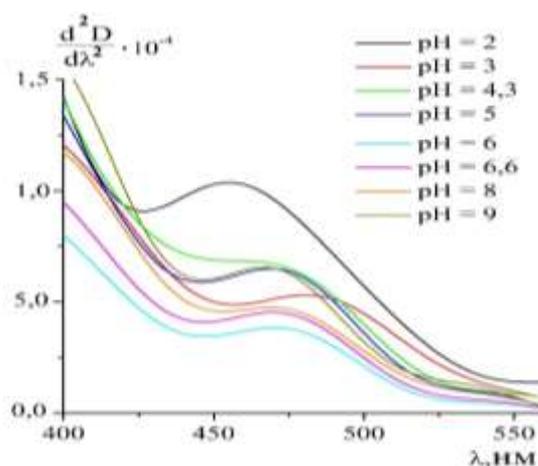


Рисунок 2 – Вторые производные спектров поглощения КТ AIS/ZnS в водных растворах с различными значениями pH

Следует отметить, что интенсивность и положение максимума спектра флуоресценции КТ AIS/ZnS также чувствительны к pH раствора (рисунок 3). При этом ширина спектра флуоресценции не изменяется при изменении pH раствора. Максимум спектра флуоресценции КТ AIS/ZnS при pH = 6 расположен на длине волны 560 нм. При увеличении pH от 2 до 5 наблюдается возрастание интенсивности флуоресценции КТ AIS/ZnS и смещение максимума спектра в коротковолновую область с 575 нм до 560 нм. При увеличении pH от 6 до 9 происходит тушение флуоресценции (рисунок 3) и смещение максимума спектра в длинноволновую область от 560 нм до 570 нм. Подобное поведение спектра флуоресценции при изменении pH раствора может быть объяснено изменением ионной формы глутатиона, покрывающего монослоем квантовые точки. Длинноволновой сдвиг спектра флуоресценции можно связать с присутствием у поверхности КТ катионов водорода H^+ .

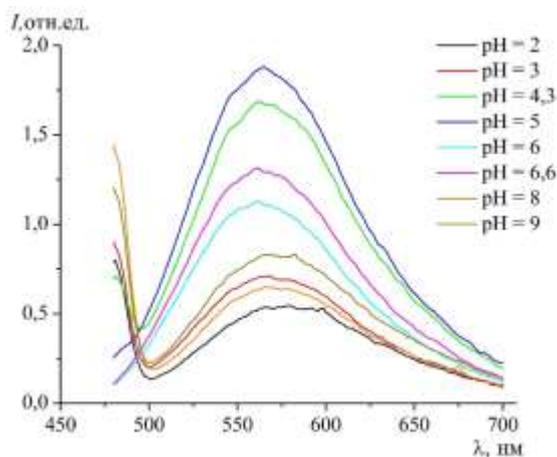


Рисунок 3 – Спектры флуоресценции КТ AIS/ZnS в водном растворе с различными значениями pH

Будем рассматривать наблюдаемые изменения в спектрах флуоресценции КТ AIS/ZnS, как результат изменения локального электрического поля. Это поле вызвано ионами в растворах с различными pH, расположенными у поверхности КТ. С использованием метода Штарковской спектроскопии можно оценить изменение дипольного момента и поляризуемости. Спектр Штарка представляет разность между спектрами испускания КТ во внешнем электрическом поле (при разных pH) и спектром испускания КТ при отсутствии поля (при pH = 6).

На рисунке 4 представлены спектры Штарка (кривая 1), а также производные первого (кривая 2) и второго (кривая 3) порядка спектров поглощения КТ AIS/ZnS.

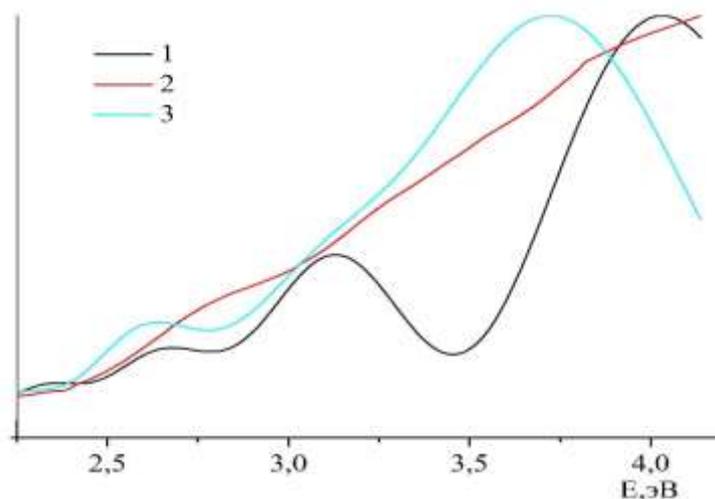


Рисунок 4 – Спектры Штарка (1) КТ AIS/ZnS в воде с pH = 9, первая (2) и вторая (3) производные спектра поглощения КТ AIS/ZnS в водном растворе при pH = 6

Стоит отметить, что спектр Штарка КТ при нейтральных и щелочных значениях pH хорошо аппроксимируется второй производной спектра флуоресценции КТ AIS/ZnS при pH = 6.

На основании выше изложенного можно сделать вывод, что изменение частоты электронного перехода вызвано изменением дипольного момента КТ.

Список литературы

1. Semiconductor and metal nanocrystals: Synthesis and Electronic and Optical Properties / ed. by V. Klimov. – New York : Marcel Dekker Inc., 2004. – 485 p.
2. Hines, M. A. Synthesis and characterization of strongly luminescing ZnS-capped CdSe nanocrystals / M. A. Hines, P. Guyot-Sionnest // J. Phys. Chem. B. – 1996. – Vol. 100. – P. 468.
3. Олейников, В. А. Флуоресцентные полупроводниковые нанокристаллы в биологии и медицине / В. А. Олейников, А. В. Суханова, И. Р. Набиев // Российские нанотехнологии. – 2007. – Т. 2. – С. 160–173.
4. Олейников, В. А. Квантовые точки в биологии и медицине / В. А. Олейников // Природа. – 2010. – Т. 3. – С. 22.
5. Multicolor quantum dots for molecular diagnostics of cancer / A. M. Smith [et al.] // Exp. Rev. Mol. Diagn. – 2006. – Vol. 6. – P. 231–244.
6. Petryayeva, E. Quantum Dots in Bioanalysis: A Review of Applications Across Various Platforms for Fluorescence Spectroscopy and Imaging / E. Petryayeva, W. R. Algar // Appl. Spectr. – 2013. – Vol. 67. – P. 215–252.

The spectral properties of AIS/ZnS nanoparticles at different pH values are studied. It is shown that the shift of the maximum fluorescence of AIS/ZnS nanoparticles is associated with a change in the local electric field caused by ions in solutions with different pH values located near the surface of quantum dots. Within the framework of this model, it is shown that these AIS/ZnS quantum dots can be used as fluorescent nanoprobe to determine the local pH value.

Чайковская Анастасия Александровна, студентка 4-го курса физико-технического факультета Гродненского государственного университета имени Янки Купалы, Гродно, Беларусь, nastenachajkovskaya@mail.ru.

Научный руководитель – *Мотевич Инна Григорьевна*, доцент кафедры общей физики физико-технического факультета Гродненского государственного университета имени Янки Купалы, кандидат физико-математических наук, Гродно, Беларусь, i.motevich@grsu.by.

А. А. ЧАЙКОВСКАЯ

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СПЕКТРАЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК КВАНТОВЫХ ТОЧЕК AIS/ZnS ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТАМИ

Рассмотрены спектральные свойства квантовых точек AIS/ZnS при взаимодействии с полиэлектролитами. Показано, что при добавлении анионного полиэлектролита полиаллиламина (ПАА) в водный раствор квантовых точек (КТ) AIS/ZnS происходит образование комплекса КТ-ПАА. С другой стороны, установлено, что при добавлении катионного полиэлектролита полистиролсульфоната натрия (ПСС) образование комплекса с КТ не происходит.

Квантовые точки являются новым классом флуорофоров, обладающим своеобразными оптическими и физико-химическими свойствами, которые не характерны для других флуоресцентных красителей [1]. Квантовые точки обладают уникальными фотолюминисцентными свойствами, а именно широким спектром возбуждения, высоким квантовым выходом и узкой полосой испускания, положение которой подстраивается в широком диапазоне видимой области спектра [2; 3]. Благодаря своим оптическим свойствам КТ могут найти применение во многих областях, в частности, в медицине: для фотодинамической терапии (ФДТ) и диагностики онкологических заболеваний [3], в биологии: для многоцветной визуализации биологических объектов [4], в лазерах [5], а также в различных сенсорных системах и оптоэлектронных устройствах [6].

Объектами исследования являлись квантовые точки AIS/ZnS, любезно предоставленные Зенькевичем Э. И. (БНТУ, г. Минск), состоящие из ядра AgInS и оболочки ZnS. Эти КТ характеризуются спектром флуоресценции с максимумом на длине волны 560 нм. В качестве поверхностно-активного вещества, покрывающего монослоем данные КТ, выступает глутатион (GSH). Глутатион имеет в своем составе две карбоксильные группы, способные к диссоциации в водном растворе с образованием отрицательно заряженных групп COO⁻. Спектры поглощения растворов КТ AIS/ZnS регистрировали на спектрофотометре Specord 200 (Carl Zeiss, Германия). Спектры стационарной флуоресценции растворов измеряли на спектрофлуориметре CM 2203 (Solar, Беларусь).

Рассмотрим оптические свойства квантовых точек при взаимодействии с полиэлектролитами: полиаллиламином и полистиролсульфонатом натрия. Спектры поглощения и флуоресценции КТ при взаимодействии с ПАА приведены на рисунке 1 и 2, соответственно. На рисунке 3 и 4 представлены соответственно спектры поглощения и флуоресценции КТ AIS/ZnS при взаимодействии с ПСС.

Из рисунка 2 видно, что при добавлении ПАА в водный раствор КТ AIS/ZnS интенсивность флуоресценции возрастает: при соотношении ПАА:КТ = 284 интенсивность флуоресценции в 1,3 раза больше, чем при отсутствии ПАА в растворе. На рисунке 5 представлен график зависимости интенсивности флуоресценции в максимуме спектра от соотношения ПАА:КТ. В то же время добавление ПСС в водный раствор КТ AIS/ZnS не приводит к явной зависимости интенсивности флуоресценции от соотношения ПСС:КТ. Это может быть связано с тем, что ПСС в водном растворе приобретает отрицательный заряд и не может иммобилизоваться на поверхность КТ, покрытых глутатионом с отрицательно заряженными карбоксильными группами.

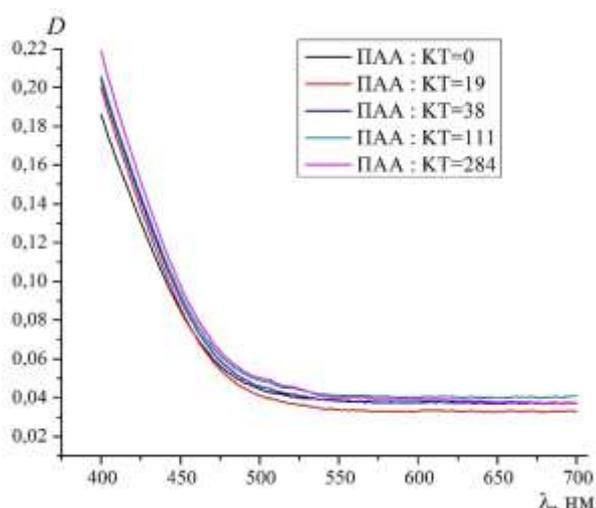


Рисунок 1 – Спектры поглощения КТ AIS/ZnS при взаимодействии с ПАА

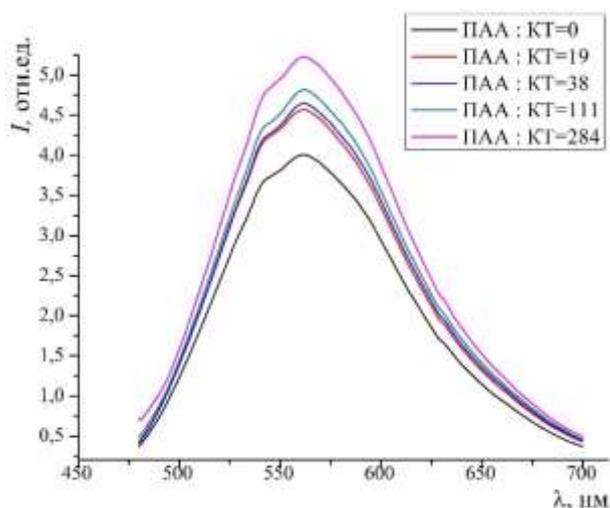


Рисунок 2 – Спектры флуоресценции КТ AIS/ZnS при взаимодействии с ПАА

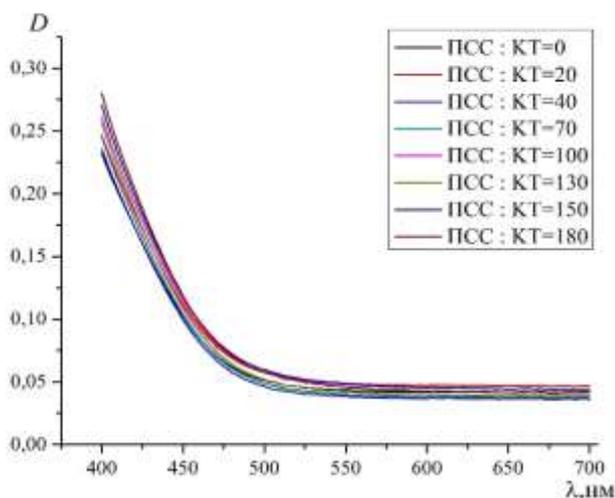


Рисунок 3 – Спектры поглощения КТ AIS/ZnS при взаимодействии с ПСС

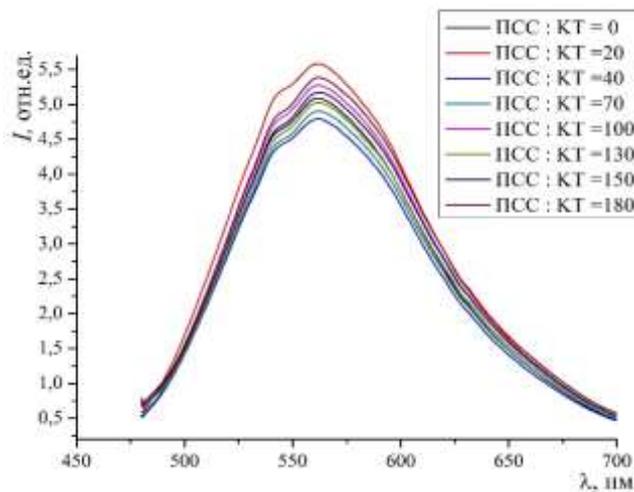


Рисунок 4 – Спектры флуоресценции КТ AIS/ZnS при взаимодействии с ПСС

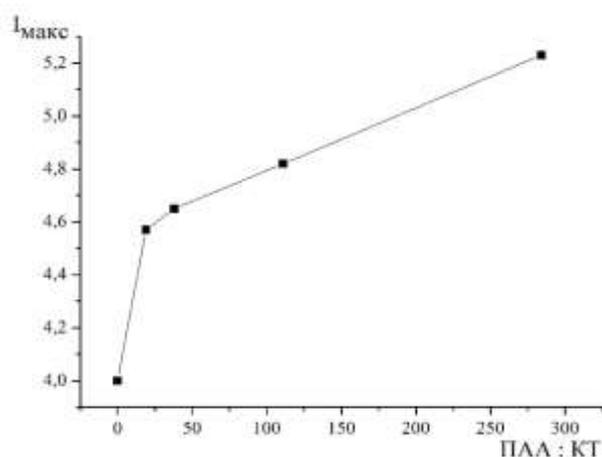


Рисунок 5 – График зависимости интенсивности флуоресценции в максимуме спектра от соотношения ПАА : КТ

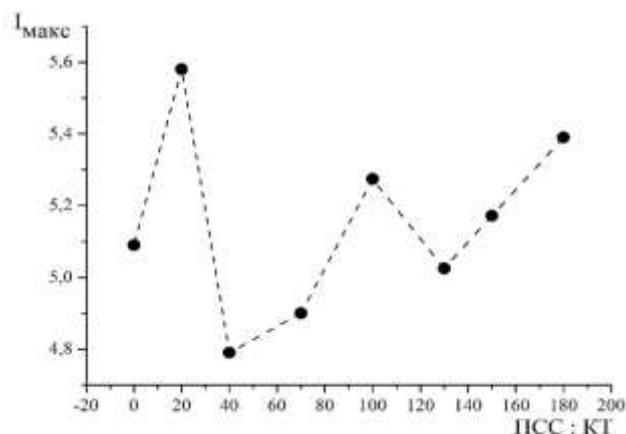


Рисунок 6 – График зависимости интенсивности флуоресценции в максимуме спектра от соотношения ПСС : КТ

В результате кулоновских взаимодействий между отрицательно заряженными карбоксильными группами в оболочке КТ AIS/ZnS и положительно заряженными мономерными единицами ПАА формируется комплекс КТ-ПАА. Увеличение оптической плотности, а соответственно и силы осциллятора перехода, происходит в результате нейтрализации зарядового окружения КТ. С другой стороны, при добавлении ПСС в раствор комплекс этого полиэлектролита с КТ не образуется.

Список литературы

1. The Fluorescent Toolbox for Assessing Protein Location and Function / B. N. Giepmans [et al.] // Science. – 2006. – Vol. 312. – № 5771. – P. 217–224.
2. Empedocles, S. A. Quantum-Confined Stark Effect in Single CdSe Nanocrystallite Quantum Dots / S. A. Empedocles, M. G. Bawendi // Science. – 1997. – Vol. 278. – P. 2114–2117.
3. Олейников, В. А. Флуоресцентные полупроводниковые нанокристаллы в биологии и медицине / В. А. Олейников, А. В. Суханова, И. Р. Набиев // Российские нанотехнологии. – 2007. – Т. 2. – С. 160–173.
4. Schröder, G. F. FRETsg: Biomolecular structure model building from multiple FRET experiments / G. F. Schröder, H. Grubmüller // Comput. Phys. Commun. – 2004. – Vol. 158, № 3. – P. 150–157.
5. Plasmon lasers at deep subwavelength scale / R. F. Oulton [et al.] // Nature. – 2009. – Vol. 461. – P. 629–632.
6. Quantum dots versus organic dyes as fluorescent labels / U. Resch-Genger [et al.] // Nature Methods. – 2008. – Vol. 5, № 9. – P. 763–775.

Spectral properties of AIS/ZnS quantum dots in interaction with polyelectrolytes are considered. shown. that when anionic polyelectrolyte polyallylamine (PAA) is added to an aqueous solution of quantum dots (QD) AIS/ZnS, the formation of a QD-PAA

complex occurs. On the other hand, it was found that the addition of cationic polyelectrolyte sodium polystyrene sulfonate (PSS) does not result in the formation of a complex with QD.

Чайковская Анастасия Александровна, студентка 4-го курса физико-технического факультета Гродненского государственного университета имени Янки Купалы, Гродно, Беларусь, nastenachajkovskay@mail.ru.

Научный руководитель – *Мотевич Инна Григорьевна*, доцент кафедры общей физики физико-технического факультета Гродненского государственного университета имени Янки Купалы, кандидат физико-математических наук, Гродно, Беларусь, i.motevich@grsu.by.

УДК 538.9

А. А. ШАНЧУК

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВАКУУМНЫХ ПОКРЫТИЙ, ОБРАБОТАННЫХ В КРИОГЕННОЙ СРЕДЕ

Основными направлениями последнего десятилетия в развитии инженерии поверхности является тренд увеличения работоспособности изделий и технологической оснастки, используемой при металлообработке с применением покрытий на базе нитридов, карбидов и карбонитридов рефракторных металлов, получаемых с помощью вакуумных технологий. Метод нанесения материала с помощью плазменной ионной бомбардировки поверхностных слоев подложки (КИБ) является основным технологическим подходом, применяемым для формирования антиадгезионных, триботехнических, коррозионностойких пленок на деталях машин и механизмов, в том числе эксплуатируемых в тяжело нагруженных условиях. К развитию исследований в области создания материалов для покрытий, обладающих высокой твердостью и обеспечивающих большую износостойкость, привело требование к повышенной прочности конструктивных компонентов, используемых в сложных условиях эксплуатации. Покрытия на основе соединений хрома получили широкое распространение в различных областях промышленности. В частности, в машиностроении данные покрытия наносят на различные компоненты: подшипники, кулачки токарных патронов, штоки амортизаторов. Другим направлением в области увеличения эксплуатационных характеристик машиностроительных изделий является обработка материалов при сверхнизких температурах. В ряде работ показано увеличение физико-механических характеристик вакуумных покрытий на основе нитрида титана, карбонитрида циркония. Применение данного технологического приема позволяет увеличить прочностные характеристики исходных вакуумных покрытий на 18–32 %. В настоящее время для оценки эксплуатационных свойств вакуумных покрытий широко применяется метод скретч-анализа. Данный метод также позволяет оценить изменение морфологии поверхностей разрушения и частиц, получаемых при внедрении индентора в поверхностные слои модифицированного образца.

Целью данной работы является исследование физико-механических характеристик и морфологии поверхностей разрушения вакуумных покрытий, подвергнутых воздействию криогенных температур.

Методика исследований.

В качестве объекта исследования использовали покрытия карбонитрида хрома. Данное покрытие наносили на поверхность металлического субстрата, который состоял из стали 40Х. Для того, чтобы получить качественное покрытие применяли специальную обработку, а именно подвергали подложку термообработке до получения твердости порядка 52–54 по методу Роквелла шкала С. Затем полировали до 10 класса чистоты. Покрытия карбонитрида хрома получали с помощью установки вакуумного напыления УВНИПА-1-001, оборудованного катодно-дуговым испарителем с системой электромагнитной фильтрации плазмы, а также ионным источником ИИ-4-0,15. Образцы с данным покрытием выдерживали в криогенной среде с промежутком во времени от 30 минут до 72 часов. Для определения физико-механических свойств покрытий использовали технологию скретч-анализа, с помощью которой определяли адгезионные характеристики вакуумных покрытий и формировали вид царапины. Методом оптической микроскопии изучали морфологию получаемых разрушений при внедрении алмазного индентора в покрытие. Для исследований использовали оптический специализированный металлографический комплекс.

Результаты исследований.

При проведении исследований изучили морфологию разрушения исходных вакуумных покрытий (рис. 1а). Затем образцы погружали в криогенную среду на 30 минут, термостатировали, затем извлекали и нагревали до комнатной температуры. Далее проводили скретч-анализ модифицированного образца и изучали морфологию поверхности разрушения, измененного в криогенной среде покрытия карбонитрида хрома (рис. 1б). Сравнивая внешний вид царапины, можно увидеть незначительные изменения (неровности) внутри царапины и появление отслоек.



Рисунок 1 – Строение поверхности после проведения скретч-анализа:
а) исходное покрытие; б) покрытие после 30 минут криогенной обработки

Затем модифицированный образец подвергался обработке в течение 60 минут, после чего проводили повторно скретч-анализ и определяли адгезионную прочность. В результате чего были видны изменения вначале царапины, стал немного толще край царапины, а также появились характерные полосы.



Рисунок 2 – Строение поверхности после проведения скретч-анализа:
а) покрытие после 30 минут криогенной обработки; б) покрытие после 60 минут криогенной обработки

Обработка покрытий в течение 180 минут привела к заметным изменениям по всей царапине (появились выразительные отслойки), ширина царапины стала немного больше, но незначительно.



Рисунок 3 – Строение поверхности после проведения скретч-анализа:
а) покрытие после 180 минут криогенной обработки; б) покрытие после 24 часов криогенной обработки

Увеличение времени экспозиции образца до 24 часов в жидком азоте приводит к изменению размеров области разрушения. Ширина царапины стала еще более выразительной и толще, а также на самом материале появились микро царапины.

Выдержка образца в криогенной среде в течение 72 часов не приводит к существенным изменениям в морфологии поверхности разрушения. Край царапины мало изменился от предыдущего испытания, внутри видны ярко выраженные поперечные борозды.



Рисунок 4 – Строение поверхности после проведения скретч-анализа:
покрытие после 72 часов криогенной обработки

По итогам исследования можно сделать вывод, что покрытия карбонитрида хрома после выдержки в жидком азоте имеют различную адгезионную стойкость. Об этом свидетельствуют геометрические и морфологические размеры области разрушения. Характерные изменения морфологии областей разрушения вакуумных покрытий зависят от продолжительности криогенной обработки. При длительных временах выдержки покрытий карбонитрида хрома в криогенной среде увеличивается адгезионная прочность покрытий к субстрату.

Шанчук Анастасия Александровна, студентка 4-го курса факультета инновационных технологий машиностроения Гродненского государственного университета имени Янки Купалы, Гродно, Беларусь, shanchuk.nastya@mail.ru.

Научный руководитель – *Овчинников Евгений Витальевич*, доцент кафедры машиноведения и технической эксплуатации автомобилей факультета инновационных технологий машиностроения Гродненского государственного университета имени Янки Купалы, Гродно, Беларусь, ovchin@grsu.by.

В. В. ШЕВЕЛЁВА

ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ ХРОМОМ НА КИНЕТИКУ ОКИСЛЕНИЯ ЦИРКОНИЯ

Изучено влияние легирующего элемента – хрома – на кинетику высокотемпературного окисления циркония. С помощью рентгеноструктурного анализа установлено образование оксидных фаз. Также рассмотрено изменение массы и микротвердости поверхности с течением времени на образцах с различной концентрацией хрома.

Цирконий как один из основных конструкционных материалов ядерной техники в процессе эксплуатации постоянно подвергается воздействию различных факторов, которые приводят к структурным изменениям и деградации свойств. В настоящее время значительные усилия научных кругов и промышленности направлены на реализацию краткосрочной стратегии создания аварийно-стойкой топливной оболочки легководных ядерных реакторов [1]. Ключевым подходом является создание защитного покрытия для повышения стойкости циркониевых оболочек при нормальной эксплуатации и аварийных (в водяном паре до 1200 °С) ситуациях. Наиболее тяжелые условия для оболочек ядерного топлива возникают в случае аварии с потерей теплоносителя (LOCA) с возможностью расширения проектных условий [2].

Исследования, проведенные различными группами по всему миру, например в СЕА (Франция), STU Prague (Чехия), ОАО «ВНИИНМ» (Россия), MIT (США) и др. [3] показали, что хром является одним из наиболее подходящих кандидатов среди рассматриваемых материалов для защитных покрытий. Покрытия Cr имеют разумное поперечное сечение захвата нейтронов ($\approx 3,0-3,2$ барн), низкую водородопроницаемость, высокую коррозионную и радиационную стойкость, хорошую адгезию и износостойкость, небольшую разницу в коэффициентах теплового расширения ($(6,2-10,2) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) по сравнению с цирконием ($(5,7-9,3) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) от комнатной температуры до 1000 °С [4].

В данной работе рассматривается кинетика высокотемпературного окисления на воздухе образцов циркония, легированных хромом, и его влияние на основные механизмы коррозионных процессов.

Объектами исследования в данной работе являлись образцы циркония размером 5×10 мм и толщиной 1 мм, легированного хромом с различной концентрацией в результате воздействия импульсными компрессионными плазменными потоками. Плазменное воздействие осуществлялось на образцы циркония с предварительно нанесенным покрытием хрома (толщина около 1 мкм). Сформированные образцы циркония с легированными слоями отжигались в муфельной печи в воздушной атмосфере при температуре 700 °С при различных временах выдержки (t). В работе исследовались процессы окисления при малых временах выдержки в печи (от 5 до 15 минут) с целью проанализировать начальный этап зарождения оксидных фаз на поверхности циркониевых образцов. Фазовый состав окисленного слоя исследовался на основе рентгеноструктурного анализа на дифрактометре Rigaku Ultima IV в медном излучении ($\lambda = 0,154178$ нм) в геометрии Брэгга-Брентано. В экспериментах контролировалось изменение массы образцов, происходящее вследствие насыщения поверхности кислородом. Измерение массы материала осуществлялось на электронных весах с точностью $\pm 0,00001$ г. Измерения микротвердости производились на твердомере MVD 402 фирмы Wolpert Wilson Instruments.

Согласно проведенному элементному анализу с помощью рентгеноспектрального микроанализа концентрация хрома в приповерхностном слое обработанных образцов циркония определяется плотностью поглощенной энергии, сообщаемой образцу при плазменном воздействии. Установлено, что при увеличении плотности энергии происходит снижение концентрации хрома. Таким образом, в результате плазменного воздействия были сформированы сплавы циркония, содержание хрома в которых не превосходило 2,1 ат. %.

Участки дифрактограмм, приведенные на рисунке 1, показывают изменения фазового состава образцов в зависимости от содержания легирующего элемента и времени отжига. Добавление хрома в приповерхностный слой циркония при воздействии компрессионными плазменными потоками приводит к стабилизации высокотемпературной модификации (β -Zr) с ОЦК решеткой. Об этом явно свидетельствует появление дифракционного максимума (200) при углах дифракции 2θ около 51 градуса. Следует отметить, что при снижении концентрации хрома в легированном слое относительная интенсивность указанной выше дифракционной линии уменьшается, что указывает на снижение объемной доли высокотемпературной фазы циркония. Во всех исследуемых образцах происходит сохранение низкотемпературной фазы циркония (α -Zr), обладающей ГПУ решеткой. Таким образом, воздействие компрессионными плазменными потоками при всех выбранных энергетических режимах способствует формированию двухфазного ($\alpha + \beta$) сплава циркония. Так как плазменное воздействие на образцы производилось в атмосфере азота, то в приповерхностном слое образуется нитрид циркония ZrN, о чем свидетельствует наличие дифракционного максимума (200) при угле дифракции 2θ около 39 градусов.

В результате отжига при температуре 700 °С в течение 5 минут происходит ряд фазовых превращений, которые были обнаружены с помощью рентгеноструктурного анализа (рисунок 1б). В частности,

происходит полный распад нитрида циркония ZrN , а также высокотемпературной фазы β -Zr. При этом вследствие проникновения атомов кислорода в приповерхностный слой формируются оксиды циркония, преимущественно моноклинной (m - ZrO_2) и тетрагональной (t - ZrO_2) модификаций. Интенсивности дифракционных линий оксидных фаз не зависят от концентрации хрома в приповерхностном слое.

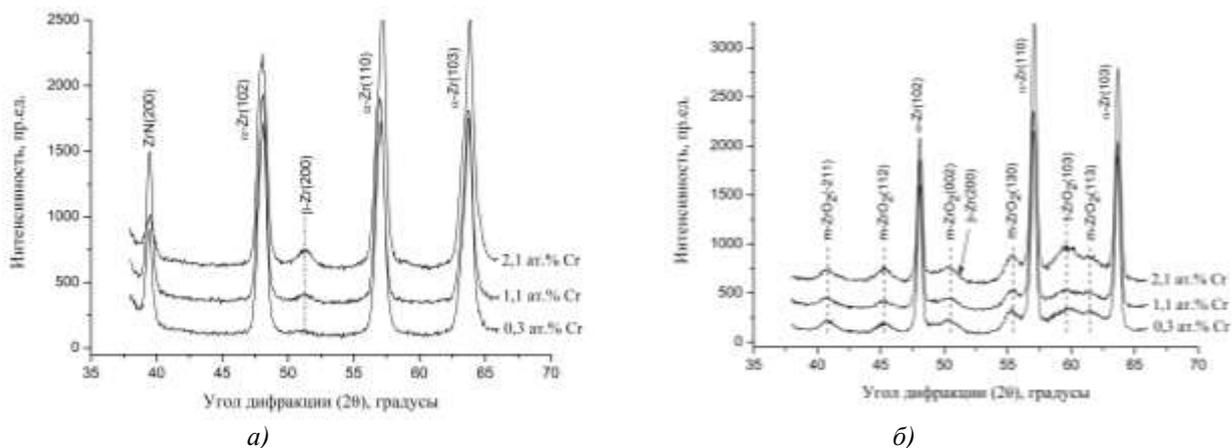


Рисунок 1 – Участки рентгеновских дифрактограмм циркония, легированного хромом, в состоянии до отжига (а) и после отжига в течение 5 минут (б)

Появление оксидных фаз на поверхности образцов циркония после изотермического отжига способствует увеличению массы образцов. Несмотря на то, что интенсивности дифракционных линий оксидов циркония практически не зависят от концентрации хрома, тем не менее, прирост массы существенно отличается в образцах (рисунок 2). Максимальный прирост массы наблюдается для образцов циркония, содержащего 2,1 ат. % хрома. По-видимому, данное обстоятельство является следствием большего содержания твердого раствора на основе высокотемпературной фазы циркония с ОЦК решеткой, коэффициент диффузии кислорода в которой существенно ниже, чем в плотноупакованной структуре низкотемпературной фазы. С увеличением времени наблюдается насыщение поверхностного слоя, что отображается уменьшением прироста массы. Особенно заметно это на образце с большим содержанием легирующего элемента, где после 10 минут отжига резкий рост зависимости прекращается и изменяется в пределах погрешности. Сформированный на поверхности оксид циркония выступает в качестве барьерного слоя, препятствуя дальнейшему проникновению кислорода в приповерхностный слой. Помимо этого, наличие нитридного слоя на поверхности также оказывает влияние на скорость окисления. Так, согласно результатам рентгеноструктурного анализа, образцы циркония с содержанием хрома 2,1 ат. % характеризуются минимальным по сравнению с остальными системами количеством нитридной фазы, о чем свидетельствует меньшая интенсивность соответствующих дифракционных линий. В результате высокотемпературного отжига происходит распад нитрида, однако в течение времени, пока нитридный слой присутствует на поверхности, он также служит барьерным слоем по отношению к диффузии кислорода. Таким образом, максимальное присутствие твердого раствора β -Zr(Cr), а также минимальное количество нитрида ZrN являются основными причинами активного окисления сплава с содержанием хрома 2,1 ат. %.

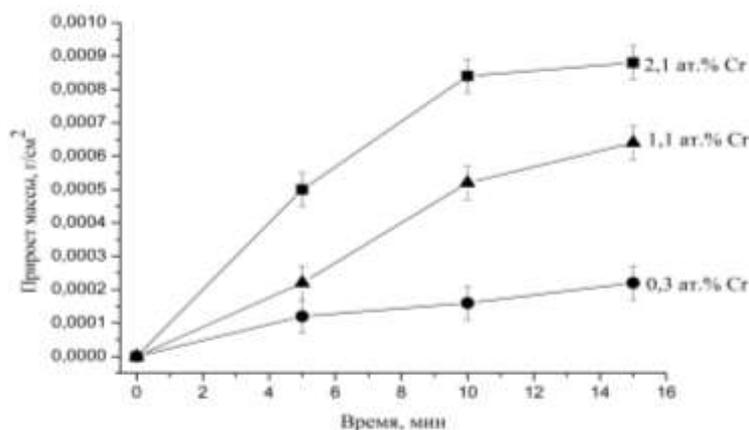


Рисунок 2 – Зависимость прироста массы образцов от времени отжига

На рисунке 3 приведены результаты измерения микротвердости циркония, легированного атомами хрома, от времени отжига. Отчетливо видно, что с увеличением времени отжига от 5 до 15 минут образцы с содержанием хрома 2,1 ат. % характеризуются ростом микротвердости от 340 до 600 HV, в то время как микротвердость образцов циркония с меньшим содержанием хрома уменьшается с увеличением времени отжига. Наблюдаемое увеличение микротвердости является следствием распада твердого раствора β -Zr(Cr), из которого происходит проникновение хрома в низкотемпературную фазу циркония и препятствующего движению дислокаций при пластической деформации.

Отсутствующие данные на рисунке соответствуют системам, у которых при измерении микротвердости наблюдались многочисленные микротрещины вокруг отпечатка, что не позволяло получить достоверные результаты. Это может быть обусловлено формированием хрупкого слоя оксида на поверхности металлического циркония.

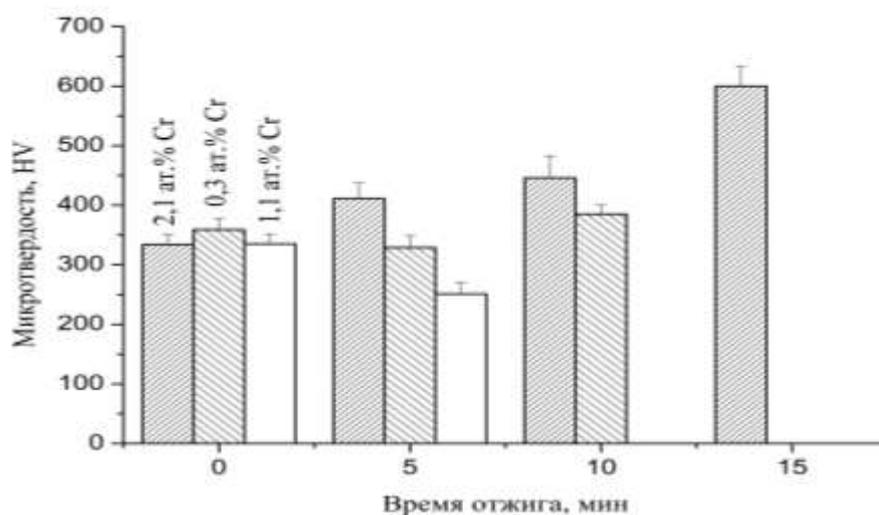


Рисунок 3 – Зависимость значений микротвёрдости образцов от времени отжига

Таким образом, было показано, что легирование циркония атомами хрома при воздействии компрессионными плазменными потоками позволяет сформировать твердый раствор β -Zr(Cr), который способствует увеличению скорости диффузии кислорода при изотермическом отжиге. Помимо этого, распад твердого раствора при температуре 700 °С приводит к упрочнению приповерхностного слоя циркония.

Список литературы

1. Protective coatings on zirconium-based alloys as accident-tolerant fuel (ATF) claddings / C. Tang [et al.] // Corrosion Reviews 35. – 2017. – P. 141–165.
2. AREVA NP's enhanced accident-tolerant fuel developments: focus on Cr-coated M5 cladding / J. Bischoff [et al.] // Nuclear Engineering and Technology 50. – 2018. – P. 223–228.
3. Vacuum-arc chromium-based coatings for protection of zirconium alloys from the high-temperature oxidation in air / A. S. Kuprin [et al.] // Journal of Nuclear Materials 465. – 2015. – P. 400–406.
4. Oxidation kinetics of Cr-coated zirconium alloy: Effect of coating thickness and microstructure / E. B. Kashkarov [et al.] // Corrosion Science 175. – 2020. – P. 108883.

The influence of chromium doping on the kinetics of high-temperature oxidation of zirconium samples is discussed. The oxide phases formation was revealed by means of X-ray diffraction method. The mass increasing of the samples after annealing was also determined.

Шевелёва Виктория Викторовна, студентка 5-го курса Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь, vikulya-sheveleva@mail.ru.

Научный руководитель – **Шиманский Виталий Игоревич**, Белорусский государственный университет, кандидат физико-математических наук, доцент, Минск, Беларусь, shymanskiv@mail.ru.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ КОРРОЗИИ ЛАТУНИ ПОСЛЕ ИСПЫТАНИЙ В ПРЭСНОЙ ВОДЕ

Методом рентгеновского структурного анализа проведено исследование структурно-фазового состояния латуни после испытания на коррозионную стойкость в пресной мягкой воде. Анализ участков дифрактограмм латуни, латуни после коррозионных испытаний, а также продуктов коррозии показал, что вследствие коррозионных испытаний в пресной смягченной воде в латуни происходит интенсивный процесс обесцинкования.

Латунь – это многокомпонентный сплав на основе меди, где основным легирующим компонентом является цинк [1]. В настоящее время латунь широко применяется в различных областях промышленности, в частности, для изготовления комплектующих деталей, в том числе сантехнического оборудования. Латунь используется также в ювелирном производстве при изготовлении колец, браслетов, подвесок, памятных монет, декоративных предметов интерьера, фурнитуры, посуды [2].

Латуни обладают хорошей коррозионной стойкостью при обычных атмосферных условиях, а также в условиях морского климата. Скорость коррозии латуней в атмосферных условиях не превышает 0,001 мм/год [3].

Латуни подвержены обесцинкованию, или выщелачиванию цинка, особой форма коррозии, при которой происходит растворение поверхностных слоев латунного изделия в агрессивной среде. В результате обесцинкования латуни становятся пористыми, на поверхности появляются красноватые пятна, ухудшаются механические свойства. Как правило, процесс обесцинкования наблюдается при контакте латуни с электропроводящими средами, в том числе в соединении с электропроводящими элементами. Обесцинкование может происходить и в пресной воде. Стоит отметить, что в пресной воде скорость коррозии незначительна. Так, при температуре 20 °С скорость коррозии латуни в пресной воде составляет всего лишь от 0,0025 до 0,025 мм/год [3]. Причиной процесса коррозии латуни в пресной воде является повышенное содержание хлоридов вследствие смягчения воды.

Целью настоящей работы являлось исследование структурно-фазового состояния продуктов коррозии латуни, после испытания на коррозионную стойкость в пресной воде. Для достижения указанной цели были поставлены задачи исследовать структурно-фазовое состояние латуни, латуни после коррозионных испытаний, а также структурно-фазовое состояние продуктов коррозии. Структурно-фазовое состояние латуни и продуктов коррозии латуни исследовалось методом рентгеноструктурного анализа. Рентгеноструктурный анализ является основным методом определения структуры металлов. При исследовании металлов, и в частности, латуней, он даёт наибольшую информацию. Исследования проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН 3М в $\text{CuK}\alpha$ излучении. Рентгеновский фазовый анализ осуществлялся с помощью картотеки ASTM.

На рисунке 1 представлены участки дифрактограмм латуни, латуни после коррозионных испытаний, а также продуктов коррозии.

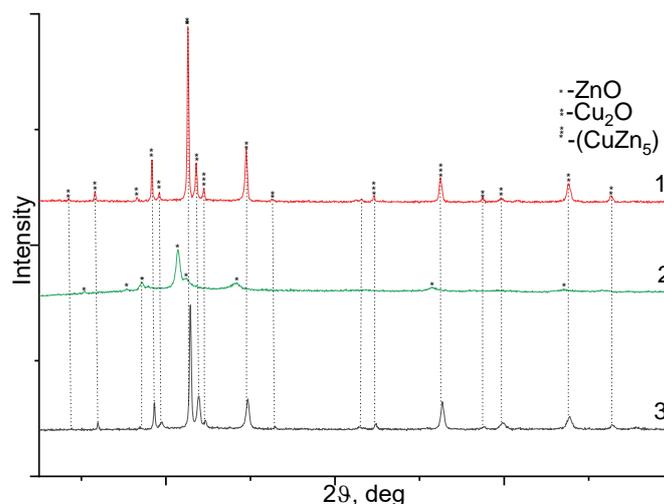


Рисунок 1 – Участки дифрактограмм латуни:

1 – латунь после испытаний в воде; 2 – продукты коррозии латуни; 3 – латунь до испытаний

Анализ дифрактометрических спектров показал, что структурно-фазовое состояние латуни представляет собой смесь твердого раствора на основе цинка и меди, а также фазы, соответствующей оксиду меди, что вполне понятно, поскольку при взаимодействии с воздухом латунь покрывается легким оксидом меди. Рентгеновский фазовый анализ латуни после коррозионных испытаний в пресной мягкой воде показал наличие на дифрактометрических спектрах дополнительных рефлексов, соответствующих оксиду цинка, указывающих на процесс обесцинкования латуни. При этом, морфологический анализ латуни после испытаний показал, что процесс обесцинкования латуни проявился в виде поверхностной коррозии, а также в виде наростов. Структура металла стала пористой. На поверхности изделия появились губчатые неплотные наросты, которые быстро разрушались при механическом воздействии. Исследование структурно-фазового состояния данных наростов показало, что они представляют собой набор оксидов на основе цинка и меди.

Таким образом, исследование структурно-фазового состояния латуни, латуни после коррозионных испытаний в пресной смягченной воде указывают на интенсивный процесс обесцинкования.

Список литературы

1. Латунь [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://tdpromtech.ru/czvetnoj-metalloprokat/latunnyij-prokat.html>.
2. Свойства латуни [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.livemaster.ru/topic/2287663-dikovinnyj-splav-latun-istoriya-svoystva-i-sfera-primeneniya>.
3. Коррозия латуни [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://tutmet.ru/korrozija-zashhita-aljuminija-medi-latuni-splavov.html>.
4. Астапова, Е. С. Учебно-методический комплекс дисциплины «Рентгеноструктурный анализ» для магистров по направлению «Прикладная математика и физика» / Е. С. Астапова. – Благовещенск : Амур. гос. ун-т, 2010. – 63 с.
5. Фетисов, Г. В. Синхротронное излучение. Методы исследования структуры веществ / Г. В. Фетисов. – М. : Физматлит, 2007. – С. 20–27.
6. Картоотека PDF [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.icdd.com/pdfsearch>. – Дата доступа: 12.11.2020.

The structural-phase composition of brass after testing for corrosion resistance in fresh soft water has been studied by the method of X-ray diffraction. Analysis of diffraction patterns of brass after corrosion tests and corrosion products of brass shows that, due to corrosion in fresh softened water, the intensive dezincification process occurs in brass.

Юдин Егор Валерьевич, студент 4-го курса физико-технического факультета Гродненского государственного университета имени Янки Купалы, Гродно, Беларусь, mitayay2016@gmail.com.

Научный руководитель – **Валько Наталья Георгиевна**, доцент кафедры общей физики физико-технического факультета Гродненского государственного университета имени Янки Купалы, кандидат физико-математических наук Гродно, Беларусь, nvalko@gmail.com.

УДК 541.15

Д. Д. ЮШКЕВИЧ

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА МИКРОТВЁРДОСТЬ ЛАКОКРАСОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ МАРКИ ПФ-01

Представлены результаты исследования влияния ультрафиолетового излучения на микротвёрдость лакокрасочного покрытия марки ПФ-01 с различным содержанием микросфер в матрице. Обнаружено, что микротвёрдость исследуемых материалов возрастает с увеличением количества микросфер в матрице. Показано, что действие УФ-излучения приводит к снижению микротвёрдости сразу же после облучения.

Одним из приоритетных направлений научно-технического прогресса является развитие и поиск новых технологий обработки материалов с целью придания им требуемых эксплуатационных характеристик и уникальных свойств. Нанесение лакокрасочных покрытий на металлические изделия и конструкции является одним из самых распространенных методов борьбы с коррозией. Широкое использование данных покрытий в различных областях промышленности обуславливает необходимость получения материалов с улучшенными эксплуатационными свойствами [1–2]. В настоящее время активно развиваются радиационно-химические технологии, основанные на действии ионизирующего излучения, с целью формирования слоев с улучшенными механическими свойствами. Поэтому актуальным является исследование влияния УФ-излучения на структуру и свойства лакокрасочного покрытия марки ПФ-01 с различным содержанием микросфер Q-cel 6048 в матрице.

Целью работы являлось исследование влияния УФ-излучения на твердость лакокрасочного покрытия марки ПФ-01 с различным содержанием микросфер в матрице по методу Кнупа. Исследовались образцы с содержанием микросфер 0 %, 5 %, 10 %, 20 %, 30 %. Для облучения ЛКМ использовалась эксимерная лампа на основе газовой смеси брома, излучающей УФ-излучение с длиной волны 207 нм. В такой эксимерной лампе излучателем является заполненная инертным газом трубка прямоугольного сечения, а плотность мощности излучения не менее 5 мВт/см². Для избежания нагрева ЛКМ образцы облучались на расстоянии 15 см от лампы в течение 30 минут.

На рисунке 1 показана микротвердость ЛКП ПФ-01 с различным содержанием микросфер в матрице до и после облучения УФ-излучением.

Как видно из рисунка 1, микротвердость исследуемых материалов возрастает с увеличением количества микросфер в ЛКМ. Показано, что действие УФ-излучения приводит к снижению микротвердости сразу же после облучения.

На рисунке 2 приведены диаграммы, позволяющие осуществить сравнительный анализ микротвердости ЛКП сразу после облучения УФ-излучением и микротвердости ЛКП спустя сутки после облучения.

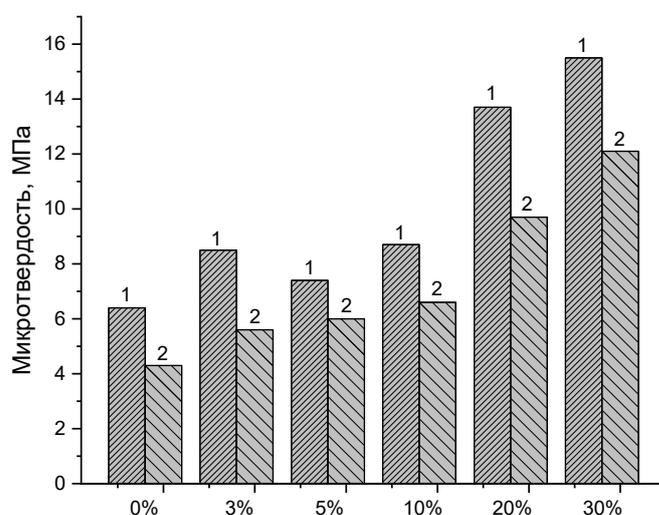


Рисунок 1 – Микротвёрдость лакокрасочных покрытий с различной концентрацией наночастиц до и после облучения УФ-излучением:
1 – до облучения; 2 – после облучения

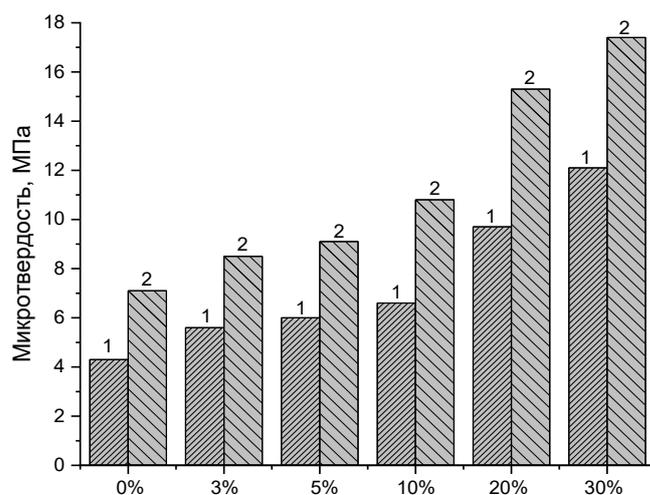


Рисунок 2 – Микротвёрдость лакокрасочных покрытий с различной концентрацией наночастиц после облучения УФ-излучением:
1 – значения микротвёрдости, полученные сразу после УФ-облучения;
2 – значения микротвёрдости, полученные спустя 24 ч

Видно, что твердость всех лакокрасочных образцов после УФ-излучения через сутки увеличивается, что свидетельствует о старении ЛКП, а также об тиксотропности ЛКП [3-4].

Таким образом, проведены исследования влияния на микротвёрдость лаковых покрытий марки ПФ- 01 с различным содержанием микросфер в матрице. Обнаружено что микротвёрдость исследуемых материалов возрастает с увеличением количества микросфер в матрице. Показано, что действие УФ-излучения приводит к снижению микротвёрдости сразу же после облучения, однако обнаружен резкий рост микротвёрдости через сутки после воздействия УФ-излучения.

Список литературы

1. Дранберг, А. Я. Технология пленкообразующих веществ / А. Я Дранберг. – 2-е изд. – М. – Л., 1955. – 652 с.
2. ГОСТ 2999-75. Металлы и сплавы. Метод измерения твердости по Виккерсу. – Минск : Межгос. совет по стандартизации, метрологии и сертификации ; Бел. гос. ком. по стандартизации Респ. Беларусь, 1992. – 31 с.
3. Влияние УФ-излучения на твердость лаковых покрытий / Н. Г. Валько [и др.] // Нефтехимия–2019 : материалы II междунар. науч.-техн. и инвестиционного форума по химическим технологиям и нефтегазопереработке. – Минск : БГТУ, 2019. – С. 146–149.
4. Valko, N. Structure and properties of paint coatings irradiated by ultraviolet rays / N. Valko, A. Hloba, A. Kasperovich // 7th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects, Tomsk, September 14–26, 2020. – P. 1024–1027.

The paper presents the results of the study of the UV radiation on the microhardness of the PF-01 paint coatings with different content of microspheres in the matrix. It was found that the microhardness of the materials increases with an increase in the number of microspheres in the matrix. It was shown that the effect of UV-radiation leads to decrease in the microhardness immediately after irradiation.

Юшкевич Дмитрий Донатович, студент 4-го курса физико-технического факультета Гродненского государственного университета имени Янки Купалы, Гродно, Беларусь, Yushkevich.dmitrij0403@yandex.by.

Научный руководитель – *Валько Наталья Георгиевна*, доцент кафедры общей физики физико-технического факультета Гродненского государственного университета имени Янки Купалы, кандидат физико-математических наук, Гродно, Беларусь, n.valko@grsu.by.